



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

Paulo Roberto Nunes Fernandes

**Avaliação do desempenho de ligante asfáltico
modificado por poli (ácido fosfórico) (PPA) e efeitos da
adição do líquido da casca da castanha de caju (LCC)**

Fortaleza-Ceará

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

Paulo Roberto Nunes Fernandes

**Avaliação do desempenho de ligante asfáltico
modificado por poli (ácido fosfórico) (PPA) e efeitos da
adição do líquido da casca da castanha de caju (LCC)**

Esta Tese foi submetida ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor no Curso de Química.

Orientador: Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares

Fortaleza-Ceará

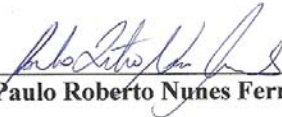
2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- F411a Fernandes, Paulo Roberto Nunes.
Avaliação do desempenho de ligante asfáltico modificado por poli (ácido fosfórico) (PPA) e efeitos da adição do líquido da casca da castanha de caju (LCC) / Paulo Roberto Nunes Fernandes. – 2011.
144 f. : il., color. ; enc. ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2011.
Área de Concentração: Química.
Orientação: Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares.
1. Materiais asfálticos. 2. Líquido da castanha de caju. I. Título.


CDD 547

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



Paulo Roberto Nunes Fernandes


Tese aprovada em: 09/12/2011



Dra. Sandra de Aguiar Soares
(Orientadora-UFC)



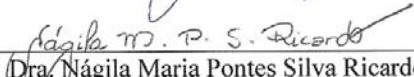
Dra. Cheila Gonçalves Mothé
(UFRJ)



Dra. Flávia de Miranda Leão Leite Costa
(IFCE)



Dr. Jorge Barbosa Soares
(UFC)



Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo
(UFC)

Aos meus filhos João Victor e Maria Clara, minha esposa Hilana e meus pais Anastácio e Antonieta, por seu amor, força e conforto, em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, e pela sua energia que equilibra o mundo em que vivemos;

Aos meus familiares pelo apoio nos momentos bons e difíceis da minha vida;

A minha orientadora Professora Dra. Sandra de Aguiar Soares, pela qual tenho muita admiração e respeito, por sua paciência, dedicação e participação em todos os momentos do meu trabalho;

As Professoras da UFC: Dra. Nágila Ricardo, Dra. Judith Feitosa e Dra. Regina Célia de Paula, pelas quais tenho grande admiração;

A Professora Dra. Flávia Miranda do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) por sua ajuda, tempo e esforços dedicados;

Ao Professor Dr. Jorge B. Soares do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos (LMP) da UFC, parceiro neste trabalho, pelo incentivo e colaboração;

A todos os colegas do laboratório de Polímeros (LABPOL), em especial, aos amigos: Hélder, Dráulio, Júnior, Felipe, Célio, Rafael, Samira, Karine, Fabrício, Bruno, Clara, Guilherme Veras, Frank, Lêonia e a Diretoria (Guilherme, Érico, Janaína e Paulinha) pelos bons momentos vividos e pelas experiências trocadas;

Aos amigos do grupo de Ligantes: Cícero, Alberto, Jaílson, Jonas, Fabíola, Flávia, Dearlan, Gardênia e em especial a Dra. Ana Ellen pelos momentos de descontração, auxílio na realização do trabalho e agradável convivência;

A amiga Annie do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos (LMP) da UFC pela atenção e auxílio;

Aos laboratoristas Rômulo, André e Gerson do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos (LMP) da UFC pela grande colaboração na moldagem dos Corpos de Prova;

Ao Professor Edilberto e ao Professor Daniel do CENAUREM da UFC pela gentil colaboração na realização das análises de RMN;

Ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, ao Orlando e Célia da Coordenação do Programa de Pós-graduação, ao Ordelei e Elis pela obtenção dos espectros no infravermelho e a Teresa pela realização dos ensaios de TG e DSC;

Aos companheiros de trabalho: Cléia, Eduardo, Elissandro, Nilton Xavier, Luciana Bertini, Alcivan, Faviano, Elias, Fagno, Antônio Higor, Francisco Lima, Ana Maria, Marcos Oliveira e aos meus alunos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN) pelos momentos de descontração e incentivo na realização desse trabalho;

À Fábrica Iracema pela disponibilidade do LCC;

À LUBNOR- PETROBRAS pela cessão do ligante asfáltico utilizado nessa pesquisa e pela realização dos ensaios empíricos;

Ao NUTEC, Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará pelas ferramentas concedidas para a realização do ensaio de desgaste Cântabro;

A Pedreira MFT de Itaitinga-CE pelo fornecimento dos agregados;

Ao apoio financeiro da CAPES através do Projeto de Bolsas de Demanda Social.

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Estrutura coloidal dos asfaltenos estabilizados pelas resinas (extraído de Murgich e col., 1996).....	28
Figura 2. Representação esquemática de ligantes do tipo SOL e GEL (adaptado de Shell, 2003).....	29
Figura 3. Modelo de estrutura do ligante proposto pelo SHRP (extraído de Bernucci e col., 2007).....	30
Figura 4. Defeitos no pavimento: Deformação permanente (a), Desagregação (b), Trincamento por fadiga (c) e Trincamento térmico (d) (adaptado de Bernucci e col., 2007 e Oda, 2000).....	32
Figura 5. Reação de fosforilação do PPA com o ligante asfáltico (extraído de Baumgardner e col., 2005).....	34
Figura 6. Reações secundárias do PPA com o ligante asfáltico (extraído de Baumgardner e col., 2005).....	35
Figura 7. Estruturas dos principais componentes do LCC (adaptado de Trevisan e col., 2006).....	38
Figura 8. Esquema de um ensaio em regime oscilatório do reômetro de cisalhamento dinâmico (adaptado de Bernucci e col., 2007).....	40
Figura 9. Representação gráfica dos parâmetros reológicos.....	40
Figura 10. Representação gráfica de δ obtida para dois ligantes distintos.....	41
Figura 11. Representação do viscosímetro rotacional <i>Brookfield</i> (adaptado de Bernucci e col., 2007).....	42
Figura 12. Determinação dos valores da temperatura de usinagem e compactação (TUC) (extraído de Bringel, 2007).....	43
Figura 13. Viscosímetro rotacional cilíndrico <i>BROOKFIELD</i> modelo DVII+ (extraído de Bringel, 2007).....	53
Figura 14. Reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) (extraído de Bringel, 2007).....	54
Figura 15. Tubos metálicos para ensaios de estabilidade à estocagem (extraído de Lima, 2008).....	55

Figura 16. Compactador giratório Superpave (CGS) (extraído de Ribeiro, 2011).....	61
Figura 17. Procedimento para compactação das amostras pelo método Superpave: (a) adição de ligante aos agregados, (b) mistura do ligante com os agregados, (c) envelhecimento à curto prazo em estufa, (d) colocação da mistura no molde cilíndrico, (e) colocação da mistura no compactador CGS e (f) extração do corpo de prova após compactação (colaboração de Ribeiro 2011).....	62
Figura 18. (a) corpos de prova submetidos à saturação a vácuo, (b) embalagem em sacos plásticos, (c) armazenamento em freezer, (d) amostras após ciclo de congelamento, (e) amostras submetidas a ciclo de aquecimento na estufa, (f) amostras após 24 h em estufa, (g) amostra submetida ao ensaio de RT e (h) corpo de prova após ruptura (colaboração de Ribeiro 2011).....	63
Figura 19. Equipamento de abrasão <i>Los Angeles</i> utilizado para o ensaio de desgaste Cântabro.....	64
Figura 20. Corpo de prova para realização do ensaio de MR.....	65
Figura 21. Viscosidade em função da temperatura do ligante puro e dos ligantes modificados por PPA antes e após o RTFOT.....	66
Figura 22. Viscosidade em função da temperatura do ligante puro e dos ligantes modificados por LCC antes e após o RTFOT.....	66
Figura 23. Viscosidade em função da temperatura dos ligantes modificados por PPA + LCC antes e após o RTFOT.....	67
Figura 24. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 135 °C.....	68
Figura 25. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 150 °C.....	68
Figura 26. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 175 °C.....	68
Figura 27. Viscosidade em função da temperatura do ligante puro e dos ligantes modificados por PPA, LCC e PPA + LCC antes do RTFOT.....	69
Figura 28. Viscosidade em função da temperatura do ligante puro e dos ligantes modificados por PPA, LCC e PPA + LCC após o RTFOT.....	69
Figura 29. Gráfico da viscosidade em função da temperatura para determinação da temperatura de usinagem e compactação do ligante puro.....	73

Figura 30. Gráfico da viscosidade em função da temperatura para determinação da temperatura de usinagem e compactação do ligante modificado com 1% PPA.....	74
Figura 31. Gráfico da viscosidade em função da temperatura para determinação da temperatura de usinagem e compactação do ligante modificado com 2% LCC.....	74
Figura 32. Gráfico da viscosidade em função da temperatura para determinação da temperatura de usinagem e compactação do ligante modificado com 0,5% PPA + 2% LCC.....	75
Figura 33. Gráfico da viscosidade em função da temperatura para determinação da temperatura de usinagem e compactação do ligante modificado com 1% PPA + 2% LCC.....	75
Figura 34. Gráfico da viscosidade em função da temperatura para determinação da temperatura de usinagem e compactação do ligante modificado com 2% (PPA + LCC 1:2).....	76
Figura 35. Gráfico da viscosidade em função da temperatura para determinação da temperatura de usinagem e compactação do ligante modificado com 4% (PPA + LCC 1:2).....	76
Figura 36. Gráfico para a obtenção da inclinação da reta dos ligantes.....	75
Figura 37. Gráfico para a obtenção da inclinação da reta dos ligantes após RTFOT.....	75
Figura 38. Curva mestra do G^* em função da frequência dos ligantes antes do RTFOT.....	83
Figura 39. Curva mestra do G^* em função da frequência dos ligantes após RTFOT.....	83
Figura 40. Curva mestra da $\tan \delta$ em função da frequência dos ligantes antes do RTFOT.....	86
Figura 41. Curva mestra da $\tan \delta$ em função da frequência dos ligantes após RTFOT.....	86
Figura 42. Curvas <i>Black</i> dos ligantes antes do envelhecimento RTFOT.....	88
Figura 43. Curvas <i>Black</i> dos ligantes após RTFOT.....	89
Figura 44. G^* em função da frequência a 25 e 60 °C do CAP + 1% PPA.....	90

Figura 45. G* em função da frequência a 25 e 60 °C do CAP + 2% LCC.....	90
Figura 46. G* em função da frequência a 25 e 60 °C do CAP + 0,5% PPA + 2%LCC.....	91
Figura 47. G* em função da frequência a 25 e 60 °C do CAP + 1% PPA + 2% LCC.....	91
Figura 48. G* em função da frequência a 25 e 60 °C do CAP + 2% (PPA + LCC 1:2).....	92
Figura 49. G* em função da frequência a 25 e 60 °C do CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)	92
Figura 50. Valores do ensaio de penetração dos ligantes.....	94
Figura 51. Valores do ponto de amolecimento dos ligantes.....	96
Figura 52. Espectros FTIR dos aditivos.....	99
Figura 53. Espectros FTIR dos ligantes.....	101
Figura 54. Espectros FTIR do CAP, CAP + 1% PPA e CAP + 6% PPA.....	103
Figura 55. Espectros FTIR dos ligantes (CAP, CAP + 1% PPA e CAP + 2% LCC) antes e após RTFOT.....	104
Figura 56. Espectros FTIR dos ligantes (CAP, CAP + 0,5% PPA + 2% LCC e CAP + 1% PPA + 2% LCC) antes e após RTFOT.....	105
Figura 57. Espectros FTIR dos ligantes (CAP, CAP + (PPA + LCC 1:2) 2% e CAP + (PPA + LCC 1:2) 4%) antes e após RTFOT.....	106
Figura 58. Valores do índice de carbonila ($I_{C=O}$) e sulfóxido ($I_{S=O}$) dos ligantes.....	108
Figura 59. Espectro FTIR dos asfaltenos do CAP e CAP + 1% PPA.....	109
Figura 60. Espectro RMN 1H do PPA.....	110
Figura 61. Espectro RMN ^{31}P do PPA.....	111
Figura 62. Espectro de RMN ^{31}P típico do poli (ácido fosfórico) (adaptado de Guffy e Miller, 1959 e Western Research Institute, 2009).....	111
Figura 63. Espectro RMN 1H dos aromáticos.....	111
Figura 64. Espectro RMN 1H das resinas.....	112
Figura 65. Espectro RMN 1H dos asfaltenos.....	112
Figura 66. Espectro RMN ^{31}P dos aromáticos + PPA (5:1).....	113

Figura 67. Espectro RMN ³¹ P das resinas + PPA (5:1).....	114
Figura 68. Espectro RMN ³¹ P dos asfaltenos + PPA (5:1).....	114
Figura 69. Reação de fosforilação do PPA com heteroátomos das resinas e dos asfaltenos (Orange e col., 2004 e Baumgardner e col., 2005).....	115
Figura 70. Curvas termogravimétricas do CAP, CAP + 1% PPA e CAP + 2% LCC em atmosfera de N ₂ (inerte).....	116
Figura 71. Curvas termogravimétricas do CAP, CAP + 1% PPA e CAP + 2% LCC em atmosfera oxidativa de ar sintético (oxidativa).....	116
Figura 72. Curvas termogravimétricas do CAP + 0,5% PPA + 2% LCC, CAP + 1% PPA + 2% LCC, CAP + (PPA + LCC 1:2) 2% e CAP + (PPA + LCC 1:2) 4% em atmosfera de N ₂ (inerte).....	117
Figura 73. Curvas termogravimétricas do CAP + 0,5% PPA + 2% LCC, CAP + 1% PPA + 2% LCC, CAP + (PPA + LCC 1:2) 2% e CAP + (PPA + LCC 1:2) 4% em atmosfera de ar sintético (oxidativa).....	117
Figura 74. DSC do CAP, CAP + 1% PPA e CAP + 2% LCC. Taxa de aquecimento: 5 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.....	119
Figura 75. DSC do CAP + 0,5% PPA + 2% LCC, CAP + 1% PPA + 2% LCC, CAP + (PPA + LCC 1:2) 2% e CAP + (PPA + LCC 1:2) 4%. Taxa de aquecimento: 5 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.....	120
Figura 76. Cromatograma do CAP e CAP + 1% PPA antes e após RTFOT.....	124
Figura 77. Cromatograma do CAP e CAP + 2% LCC antes e após RTFOT.....	124
Figura 78. Modelo micelar Yen com as Frações I (Aglomerado de asfaltenos), II (Micelas individuais de asfaltenos) e III (Óleos saturados e Aromáticos) (extraído de Yen, 1991 e Bernucci e col., 2007).....	125

LISTA DE TABELAS

	Pág
Tabela 1. Classificação geral e extensão total das rodovias pesquisadas (CNT, 2010).....	23
Tabela 2. Características do CAP 50/70 cedido pela Lubnor, conforme ensaios da especificação ANP realizados na refinaria.....	50
Tabela 3. Características físicas e químicas do poli (ácido fosfórico).....	51
Tabela 4. Principais constituintes do LCC técnico (Trevisan e col., 2006 e Mazzeto e Lomonaco, 2009).....	51
Tabela 5. Valores de viscosidade em função da temperatura do ligante puro e dos ligantes modificados.....	60
Tabela 6. Valores de viscosidade em função da temperatura do ligante puro e dos ligantes modificados após RTFOT.....	60
Tabela 7. Mudanças na viscosidade dos ligantes após RTFOT.....	72
Tabela 8. Temperatura de usinagem e compactação dos ligantes.....	77
Tabela 9. Valores da energia de ativação de fluxo dos ligantes antes e após RTFOT.	79
Tabela 10. Valores de $G^*/\sin \delta$ dos ligantes investigados.....	81
Tabela 11. Grau de desempenho (PG) dos ligantes antes e após RTFOT.....	82
Tabela 12. Valores de G^* em função da frequência dos ligantes antes e após RTFOT.....	84
Tabela 13. Valores da $\tan \delta$ em função da frequência dos ligantes antes e após RTFOT.....	87
Tabela 14. Dados de G^* e Índice de separação (I_s) para avaliação da estabilidade à estocagem dos ligantes modificados a 25 °C.....	93
Tabela 15. Dados de G^* e índice de separação (I_s) para avaliação da estabilidade à estocagem dos ligantes modificados a 60 °C.....	93
Tabela 16. Valores do ensaio de penetração dos ligantes.....	94
Tabela 17. Valores do ponto de amolecimento dos ligantes.....	95
Tabela 18. Valores de índice de suscetibilidade térmica dos ligantes.....	97

Tabela 19. Síntese dos principais resultados dos ensaios empíricos e de caracterização reológica.....	98
Tabela 20. Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do CAP (Masson e col., 2001a, Lamontagne e col. 2001 e Ouyang e col., 2006).....	102
Tabela 21. Valores do índice de carbonila ($I_{C=O}$) e sulfóxido ($I_{S=O}$) para os ligantes.....	107
Tabela 22. Atribuições dos picos do espectro RMN de 1H das frações do ligante (Jennings e Pribanic, 1993 e Shakirullah e col., 2006).....	113
Tabela 23. Dados extraídos das curvas termogravimétricas dos ligantes em ar e N_2	118
Tabela 24. Valores de ΔH_{obs} e de Fc% dos ligantes.....	121
Tabela 25. Composição química dos ligantes antes e após RTFOT.....	122
Tabela 26. Índice de instabilidade coloidal (I_c) dos ligantes antes e após RTFOT.....	123
Tabela 27. Massas molares: Fração I (Aglomerado de asfaltenos), II (Micelas individuais de asfaltenos) e III (Óleos saturados e Aromáticos), antes e após o RTFOT.....	125
Tabela 28. Parâmetros de dosagem das misturas asfálticas.....	126
Tabela 29. Resultados do ensaio <i>Lottman</i> modificado.....	127
Tabela 30. Resultados do ensaio de MR das amostras.....	128
Tabela 31. Resultados de MR/RT.....	129
Tabela 32. Resultados do ensaio de desgaste Cântabro.....	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CAP	Cimento asfáltico de petróleo
SHRP	<i>Strategic Highway Research Program</i>
IEC	Cromatografia de troca de íons
LUBNOR	Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste
PPA	<i>Polyphosphoric acid</i>
LCC	Líquido da casca da castanha de caju
SBS	Estireno-butadieno-estireno
TUC	Temperatura de usinagem e compactação
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CNT	Confederação Nacional do Transporte
DNER	Departamento Nacional de Estradas e Rodagem
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
EVA	Etileno acetato de vinila
EVAR	Resíduo de copolímero de etileno e acetato de vinila
DSR	Reômetro de cisalhamento dinâmico
RTFOT	<i>Rolling thin film oven test</i>
G*	Módulo complexo de cisalhamento
δ	Ângulo de fase
tan δ	Tangente do ângulo de fase
G'	Módulo de armazenamento ou módulo elástico
G''	Módulo de perda ou módulo viscoso
Superpave	<i>Superior Performing Asphalt Pavements</i>
E_{af}	Energia de ativação de fluxo
R	Constante universal dos gases
MHz	Megahertz
TLC	Cromatografia de camada fina
SARA	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
V_v	Volume de vazios
RT	Resistência à tração

RRT	Razão entre RT condicionado e a RT não condicionado
MR	Módulo de resiliência
Ic	Índice de instabilidade coloidal
CGS	Compactador giratório Superpave
IE	Índice de envelhecimento
Is	Índice de separação
GPC	Cromatografia de permeação em gel
SEC	Cromatografia por exclusão de tamanho
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
RMN	Ressonância magnética nuclear
RMN de ¹³C	Ressonância magnética nuclear de ¹³ C
RMN de ¹H	Ressonância magnética nuclear de ¹ H
TGA	Análise termogravimétrica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
SDVB	Estireno-divinilbenzeno
KBr	Brometo de potássio

RESUMO

O CAP 50/70 (Petrobras - LUBNOR) puro e modificado por poli (ácido fosfórico) (PPA) foram analisados quanto as suas principais características utilizando-se de ensaios reológicos (viscosidade e DSR), análise térmica (TGA e DSC), métodos espectrométricos (RMN e FTIR) e cromatográficos (TLC-FID e GPC). A interação do CAP com o PPA foi investigada a partir das reações de suas frações (aromáticos, resinas e asfaltenos) com o PPA. Os espectros de RMN ^{31}P indicaram que a reação ocorre preferencialmente com as resinas e os asfaltenos. Os parâmetros G^* e $\tan \delta$, obtidos através dos ensaios reológicos, mostraram que o PPA promoveu uma melhoria no desempenho do CAP em relação à rigidez e elasticidade, tornando o ligante modificado com PPA mais resistente à deformação permanente e ao trincamento por fadiga. O CAP modificado com PPA apresentou um aumento na viscosidade, na temperatura de usinagem e compactação (TUC) e também a suscetibilidade térmica em relação ao CAP puro. Na tentativa de reduzir esses efeitos - que elevam o gasto energético de modo substancial durante o processamento, foi incorporado um novo aditivo – o líquido da casca da castanha de caju (LCC) ao CAP + PPA. Os efeitos da adição do LCC ao CAP + PPA foram: redução na viscosidade, na temperatura de compactação e usinagem (TCU) e na suscetibilidade térmica, portanto, o LCC apresenta-se como aditivo útil para melhorar o desempenho do CAP + PPA em relação a essas propriedades. Para efeito comparativo, as propriedades do LCC como aditivo modificador do CAP puro também foram analisadas. A modificação do CAP com PPA, com LCC e com os dois aditivos combinados (PPA + LCC) foi analisada através das curvas mestras: provocou um aumento significativo no módulo complexo G^* , principalmente em baixas frequências (altas temperaturas), tornando esses ligantes mais resistentes à deformação permanente em temperaturas mais elevadas. Todos os modificadores promoveram uma diminuição no valor da tangente de delta ($\tan \delta$), o que significa que esses aditivos proporcionam maior elasticidade ao ligante asfáltico. Os efeitos da combinação dos modificadores PPA + LCC, resultaram em valores intermediários de viscosidade, energia de ativação de fluxo e TUC quando comparados aos efeitos provocados pelos dois aditivos isoladamente. O CAP + PPA + LCC ainda apresentou os menores valores do índice de envelhecimento, indicando uma maior resistência ao envelhecimento. Em relação aos estudos de estabilidade à estocagem, os aditivos demonstraram boa compatibilidade com o ligante, sendo que a amostra com LCC apresentou menores valores do índice de

separação (Is) e, portanto, melhor resultado. Os valores da temperatura de transição vítrea (Tg) medidos através das curvas de DSC foram menores para os ligantes modificados, sugerindo que os mesmos podem ser utilizados em temperaturas mais baixas que o ligante de origem. Dados cromatográficos relativos à composição SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) mostraram uma mudança na composição dos ligantes após o processo de envelhecimento das amostras, no entanto, todos os ligantes (puro e modificados) foram classificados como ligantes do tipo GEL. Os resultados de GPC mostraram que os valores de massa molar das frações I (asfaltenos) e II (maltenos) dos ligantes estudados aumentaram após do processo de envelhecimento. Os ensaios mecânicos dos corpos de prova das misturas asfálticas trabalhadas (ligantes + agregados) mostraram que a adição de PPA, bem como a de LCC, melhoram as propriedades mecânicas e a adesividade das misturas.

Palavras-chave: Ligante asfáltico, poli (ácido fosfórico) e líquido da casca da castanha de caju.

ABSTRACT

The AC with 50/70 penetration grade (Petrobras - LUBNOR), pure and modified by polyphosphoric acid (PPA), was analyzed by rheological tests (viscosity and DSR), thermal analysis (TGA and DSC), spectrometric (NMR and FTIR) and chromatographic (TLC-FID and GPC) methods. The interaction of AC with PPA was investigated from the reactions of its fractions (aromatics, resins and asphaltenes) with the PPA. The ^{31}P NMR spectra indicated that the reaction occurs preferentially with the resins and asphaltenes. The parameters G^* and $\tan \delta$, obtained from the rheological tests showed that the PPA has promoted an improvement in the performance of the AC in relation to the stiffness and elasticity, making the binder modified with PPA more resistant to permanent deformation and fatigue cracking. The results show that modification with PPA increased the viscosity of the binder, the mixing and compaction temperatures, as well as the thermal susceptibility. In an attempt to reduce these effects - which increase energy cost substantially during processing, we have incorporated a new additive - the cashew nut shell liquid (CNSL) to the AC / PPA. The effects of the CNSL addition of AC + PPA were: reduction in viscosity, mixing and compaction temperature and thermal susceptibility, so the LCC presents useful as an additive to improve the performance of the regarding AC + PPA to these properties. For comparison, the properties of the LCC as an additive modifier pure AC were also analyzed. The modification of the AC + PPA with LCC and the two combined additives (PPA + LCC) was analyzed using the master curves, caused a significant increase in complex modulus G^* , especially at low frequencies (high temperatures), making these binders resistant to permanent deformation at higher temperatures. All modifiers lead to a decrease in the value of $\tan \delta$, which means that these additives provide greater elasticity to the asphalt binder. The effects of the combination of PPA + CNSL modifiers, resulted in intermediate values of viscosity, flow activation energy and TUC compared to the effects caused by the two additives alone. The AC + PPA + CNSL also had the lowest aging index values, indicating a greater resistance to aging. Regarding storage stability, the additives showed good compatibility with the binder, and the CNSL showed lower values of the separation index and, therefore, the best result. The values of glass transition temperature as measured by the DSC curves were lower for the modified binders, suggesting that they may be used at temperatures lower than the binder source. Chromatographic data on the composition SARA (saturates, aromatics, resins and

asphaltenes) showed a change in the composition of the binders after the aging process of the samples. However, all the binders (pure and modified) were classified as gel-type. The GPC results showed that the values of molar mass fractions I (asphaltenes) and II (maltene) of all the binders studied increased after the aging process. The mechanical tests showed that the addition of PPA and the CNSL improves the mechanical properties and adhesiveness of mixtures.

Keywords: asphalt binder, polyphosphoric acid and cashew nut shell liquid.

SUMÁRIO

	Pág
1. INTRODUÇÃO	23
1.1. Objetivos.....	25
1.2. Delineamento da Tese.....	26
1.3. Justificativa.....	27
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1. Cimento asfáltico de petróleo (CAP)	28
2.2. Asfaltos modificados	30
2.3. Aditivos	33
2.3.1. Poli (ácido fosfórico) (PPA)	33
2.3.2. Líquido da casca da castanha de caju (LCC)	37
2.4. Métodos experimentais de caracterização.....	39
2.4.1. Ensaio reológico e correlação com as propriedades dos ligantes asfálticos.....	39
2.4.2. Ensaio físico-químico.....	44
2.4.2.1. Métodos espectrométricos.....	44
2.4.2.2. Métodos termoanalíticos.....	45
2.4.2.3. Métodos cromatográficos.....	46
2.4.3. Ensaio mecânico de caracterização de misturas asfálticas.....	47
3. EXPERIMENTAL	50
3.1. Materiais	50
3.1.1. Ligante asfáltico.....	50
3.1.2. Poli (ácido fosfórico) (PPA).....	51
3.1.3. Líquido da casca da castanha de caju (LCC).....	51
3.1.4. Agregados.....	52
3.2. Métodos	52
3.2.1. Preparação dos ligantes modificados.....	53
3.2.2. Determinação da viscosidade.....	54
3.2.3. Ensaio reológico	55

3.2.3.1. Estabilidade à estocagem	55
3.2.4. Ensaio empíricos.....	55
3.2.4.1. Penetração.....	55
3.2.4.2. Ponto de amolecimento.....	56
3.2.4.3. Índice de suscetibilidade térmica.....	56
3.2.5. Separação das principais frações do ligante: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.....	57
3.2.6. Reação das frações do ligante com PPA.....	58
3.2.7. Caracterização das frações e dos produtos das reações.....	58
3.2.8. Técnicas espectrométricas: infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN)	58
3.2.9. Análise térmica (TGA e DSC).....	59
3.2.10. Cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama (TLC-FID)	59
3.2.11. Cromatografia de permeação em gel (GPC)	60
3.2.12. Ensaio mecânicos.....	60
3.2.12.1. Preparação e dosagem das misturas asfálticas.....	60
3.2.12.2. Ensaio Lottman modificado	62
3.2.12.3. Desgaste Cântabro	63
3.2.12.4. Módulo de resiliência (MR)	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1. Viscosidade do ligante puro e dos ligantes modificados antes e após o envelhecimento simulado em estufa RTFOT.....	66
4.1.1. Índice de envelhecimento	72
4.1.2. Temperatura de usinagem e compactação (TUC)	73
4.1.3. Energia de ativação de fluxo e suscetibilidade térmica.....	78
4.2. Ensaio reológicos em reômetro de cisalhamento dinâmico.....	81
4.2.1. Grau de desempenho (PG)	81
4.2.2. Curvas mestras	82
4.2.3. Curvas Black.....	88
4.2.4. Estabilidade à estocagem	89

4.3. Ensaio empíricos.....	94
4.3.1. Penetração.....	94
4.3.2. Ponto de amolecimento.....	95
4.3.3. Índice de suscetibilidade térmica.....	97
4.4. Caracterização estrutural por FTIR e RMN.....	99
4.4.1. FTIR.....	99
4.4.2. Ressonância magnética nuclear (RMN).....	110
4.5. Análise térmica	116
4.6. Cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama (TLC-FID)	122
4.7. Cromatografia de permeação em gel (GPC)	123
4.8. Caracterização mecânica de misturas asfálticas.....	126
4.8.1. Dosagem das misturas asfálticas.....	126
4.8.2. Ensaio Lottman modificado	127
4.8.3. Módulo de resiliência (MR)	128
4.8.4. Relação MR/RT	128
4.8.5. Desgaste Cântabro	129
5. CONCLUSÕES.....	131
SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS.....	133
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	134

1. INTRODUÇÃO

Na última pesquisa sobre as rodovias do país realizada pela Confederação Nacional do Transporte (CNT) (CNT, 2010) foram avaliados 90.945 km da malha rodoviária brasileira e constatou-se, de acordo com o levantamento realizado, que 58,8% (53.475 km) dos trechos analisados são classificados como: regular (33,4%), ruim (17,4%) e péssimo (8,0%). Apenas os 37.470 km (41,2%) restantes são classificados como ótimo e bom (Tabela 1). Esses dados mostram que mais da metade dessas rodovias precisam de algum tipo de manutenção.

Tabela 1. Classificação geral e extensão total das rodovias pesquisadas (CNT, 2010).

Estado Geral	Extensão Total	
	Km	%
Ótimo	13.378	14,7
Bom	24.092	26,5
Regular	30.326	33,4
Ruim	15.858	17,4
Péssimo	7.291	8,0
TOTAL	90.945	100,0

O alto custo de manutenção das estradas brasileiras tornou grande parte das vias de acesso a bens e serviços muito precários nos últimos tempos, causando insegurança e grandes prejuízos econômicos. O risco tende a crescer, quanto maior for à circulação de veículos pesados. Daí a busca pelo desenvolvimento de alternativas que venham solucionar essas questões, além de assegurar maior vida útil dos pavimentos.

Muitos estudos sobre asfaltos modificados têm demonstrado que a adição de polímeros e/ou aditivos ao ligante asfáltico melhora as propriedades químicas e reológicas desses materiais (Lu e Isacsson, 1999, 2001, Wen e col., 2002, Bringel, 2007).

A modificação de ligantes asfálticos com poli (ácido fosfórico) é uma prática em uso desde 1973 (Alexander, 1973). Pesquisas sobre a utilização desse aditivo mostram melhorias nas propriedades reológicas dos ligantes, como uma maior resistência à deformação permanente, maior grau de desempenho e menor suscetibilidade ao trincamento por fadiga (Martin e Orange, 2005, Leite e col., 2004, Filippis e col., 1995). No entanto, algumas desvantagens são atribuídas ao uso do PPA nos pavimentos. Dentre estas se destaca a elevação da viscosidade e, em consequência, o aumento dos

custos de processamento provocados pelo aumento da temperatura de usinagem e compactação (TUC). Além disso, ocorre um aumento das emissões geradas pelo aquecimento do ligante – um problema ambiental e de saúde ocupacional.

O LCC tem sido proposto como um aditivo melhorador de ligantes asfálticos. O LCC apresenta atividade antioxidante e surfactante (Nadkami e col., 1985, Dantas, 2000; Dantas e col., 2003, Bringel, 2007 e Fernandes, 2007), promovidas pela natureza química de seus constituintes e, portanto, demonstra ser potencialmente útil para reduzir o envelhecimento e melhorar a estabilidade coloidal do ligante. Trabalhos anteriores (Nadkami e col., 1985, Bringel, 2007, Fernandes, 2007, Rodrigues, 2009 e Rodrigues e col., 2010) demonstraram que o uso deste aditivo também contribui para a diminuição da viscosidade do ligante asfáltico. A diminuição na viscosidade leva a melhorias, principalmente na temperatura de usinagem e compactação (TUC), na energia de ativação de fluxo e na suscetibilidade térmica, além de proporcionar um menor gasto energético no processamento desses ligantes.

1.1. Objetivos

A proposta deste trabalho é avaliar as propriedades físico-químicas, empíricas e reológicas do ligante asfáltico 50/70 modificado pelos aditivos: poli (ácido fosfórico) (PPA), líquido da casca da castanha de caju (LCC) e pela ação combinada dos dois aditivos (PPA e LCC). A adição do LCC ao ligante modificado por PPA tem por objetivo minimizar algumas desvantagens provocadas pela adição do PPA, tais como, os efeitos em relação à alta viscosidade, elevada suscetibilidade térmica e altas temperaturas de usinagem e compactação (TUC). Os aditivos modificadores serão avaliados quanto ao seu potencial como melhoradores do desempenho dos ligantes asfálticos, com especial atenção para a análise da ação combinada dos aditivos PPA + LCC. Os resultados das propriedades mecânicas das misturas (ligantes e agregados) serão analisados de modo a permitir o estabelecimento de uma relação dessas propriedades com o provável desempenho dos asfaltos durante a sua vida útil. Os aditivos PPA e LCC também serão avaliados quanto ao seu potencial para melhorar a adesividade do ligante asfáltico com os agregados.

1.2. Delineamento da Tese

- Avaliar os parâmetros reológicos do ligante puro e modificado (PPA, LCC, PPA e LCC) empregando os parâmetros estabelecidos nas especificações Superpave e estabelecer uma correlação com as propriedades do ligante.
- A partir dos dados de viscosidade antes e após o RTFOT avaliar o índice de envelhecimento (IE), a temperatura de usinagem e compactação (TUC) e a energia de ativação de fluxo (E_{af}) dos ligantes.
- Simular o processo de envelhecimento termoxidativo - *Rolling Thin Film Oven Test* (RTFOT) e avaliar as modificações na composição por TLC-FID, reológicas utilizando o reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), viscosidade e de massa molar por cromatografia de permeação em gel (GPC) após o processo de envelhecimento.
- Caracterizar o ligante asfáltico modificado utilizando a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) e cromatografia de camada fina com detecção por Ionização de chama (TLC-FID) na avaliação dos principais grupos constituintes dos ligantes e na determinação do índice de instabilidade coloidal (I_c) para a classificação dos ligantes no tipo SOL ou GEL.
- Avaliar as propriedades térmicas dos ligantes por termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).
- Avaliar as propriedades mecânicas das misturas asfálticas em corpos de prova moldados na porcentagem indicada pelo processo de dosagem, sendo submetidos aos ensaios de caracterização mecânica: *Lottman* modificado, módulo de resiliência (MR), resistência à tração (RT) e desgaste Cântabro.

1.3. Justificativa

Os revestimentos asfálticos utilizados na pavimentação de estradas e rodovias apresentam-se como uma forma viável e bastante utilizada em todo o mundo para proporcionar conforto, acessibilidade e eficiência nas vias pavimentadas. No entanto, o crescimento do número de veículos, bem como as cargas por eixo dos veículos pesados, faz com que as solicitações de carregamentos sobre a estrutura dos revestimentos sejam cada vez maiores.

De acordo com a pesquisa sobre as rodovias do país realizada pela Confederação Nacional do Transporte (CNT), mais da metade (58,8%) dessas rodovias precisam de algum tipo de manutenção.

Visando melhorar a qualidade das vias pavimentadas, pesquisas têm sido dirigidas para promover a melhoria dos ligantes asfálticos, tornando essas vias mais seguras e resistentes, principalmente, em situações que exigem desempenho superior e maior durabilidade do revestimento. A utilização de aditivos vem sendo utilizada com êxito para atender demandas especiais e os resultados indicam que a modificação dos ligantes pode ser muito útil para promover melhorias nas propriedades físico-químicas, reológicas e mecânicas desses materiais.

Nesse contexto, a presente pesquisa utiliza os aditivos: poli (ácido fosfórico) (PPA) e o líquido da casca da castanha de caju (LCC) – isoladamente ou combinados, como modificadores de ligante asfáltico para melhorar o desempenho do mesmo. O CAP modificado por PPA apresenta bom desempenho em relação à deformação permanente e trincas térmicas, no entanto, apresenta viscosidade elevada. O intuito de adicionar o LCC e PPA combinados é reduzir a viscosidade elevada do ligante modificado por PPA - que leva a um gasto energético excessivo e aumento das emissões.

A exigência em termos ambientais e de saúde ocupacional, além da redução do consumo energético e das emissões de gases tóxicos é justificativa para utilização do LCC. O LCC é um produto regional renovável e de baixo custo. Além disso, tem características surfactantes e é potencialmente útil para retardar o envelhecimento do ligante, devido a presença de compostos fenólicos em sua estrutura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Cimento asfáltico de petróleo (CAP)

O cimento asfáltico de petróleo ou ligante asfáltico apresenta na sua composição basicamente duas frações: os maltenos, que são constituídos pelos compostos saturados, aromáticos e resinas, sendo estes compostos de baixa massa molar e polaridade; e os asfaltenos, que constituem a fração mais pesada e polar do ligante asfáltico. Sendo estes considerados a fração mais importante, pois tem implicações desde a produção do ligante a implicações econômicas. A reatividade dessas moléculas com o oxigênio é fortemente influenciada pela temperatura, sendo que os asfaltenos apresentam maior reatividade, seguidos das resinas, aromáticos e saturados.

As propriedades químicas, físicas e reológicas do ligante asfáltico dependem basicamente da sua estrutura coloidal e ligações entre os componentes e, em particular, da proporção de asfaltenos e maltenos (Figura 1). Os compostos saturados presentes no ligante agem influenciando negativamente a suscetibilidade térmica, os aromáticos atuam no ligante provendo uma melhoria nas propriedades físicas, as resinas melhoram a ductibilidade do ligante e os asfaltenos contribuem aumentando a viscosidade e tornando os ligantes asfálticos menos susceptíveis a variações de temperatura (Morales e col., 2004).

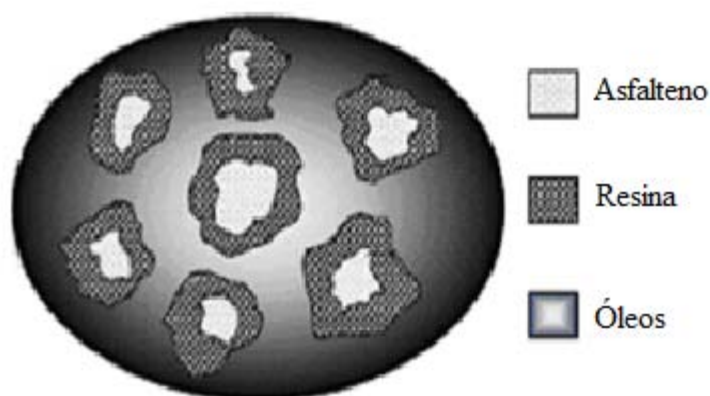


Figura 1. Estrutura coloidal dos asfaltenos estabilizados pelas resinas (extraído de Murgich e col., 1996).

Quando os asfaltenos se encontram em presença de quantidade suficiente de resinas e aromáticos, formam micelas com boa mobilidade, em ligantes conhecidos como SOL. No entanto, se as frações não estão em quantidades balanceadas, tem-se formação de estruturas de pacotes de micelas, em ligantes de comportamento conhecido como GEL, sendo um exemplo desse tipo os asfaltos oxidados utilizados em impermeabilizações (Bernucci e col., 2007) (Figura 2).

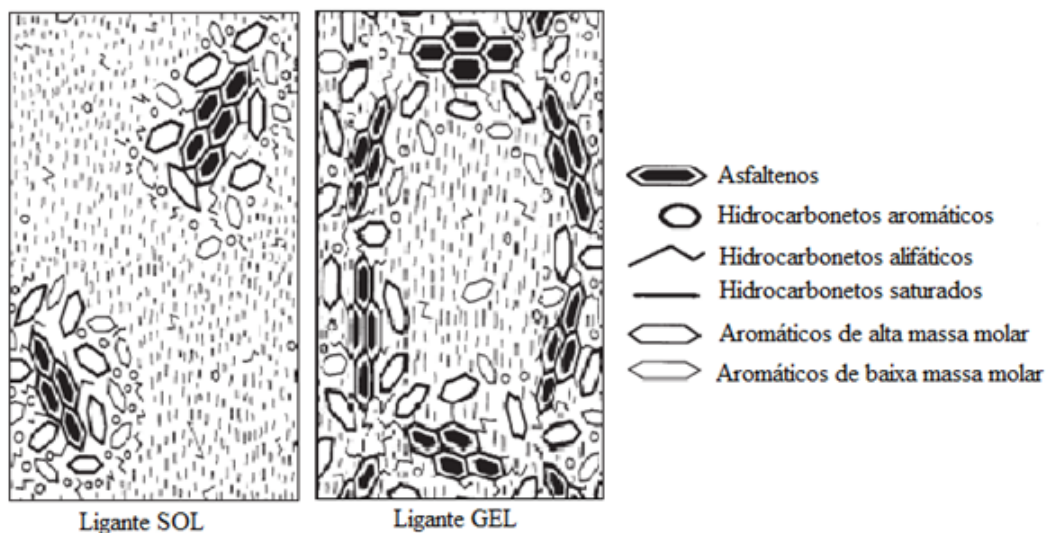


Figura 2. Representação esquemática de ligantes do tipo SOL e GEL (adaptado de Shell, 2003).

Os ligantes tipo SOL apresentam maior suscetibilidade térmica por terem óleos intermicelares aromáticos, o que os torna mais moles, menos resistentes à aplicação de cargas, porém mais suscetíveis a um retorno à posição original após a aplicação da carga. Já os ligantes tipo GEL são mais resistentes à aplicação de cargas e menos suscetíveis ao retorno, conseqüentemente, são mais propensos ao trincamento.

A quantidade de cada fração dos ligantes varia de acordo com o petróleo de origem e com o processamento do ligante, e depois de aplicado na pavimentação há variação ao longo do tempo, sendo que em geral a quantidade de asfaltenos aumenta, a de resinas permanece praticamente constante e o de aromáticos decresce, mantendo-se pouco variável o teor de saturados (Bernucci e col., 2007).

Além dos modelos acima, novas proposições de modelo estrutural do asfalto têm surgido, tal como o proposto pelo SHRP (*Strategic Highway Research Program*), 1991

(Figura 3). Nesse modelo foram evidenciados, por meio de técnicas de análise de espectroscopia na região do infravermelho e cromatografia de troca de íons (IEC), numerosos tipos de possíveis interações entre moléculas dos ligantes, incluindo pontes de hidrogênio, ligações $\pi-\pi$, forças de Van der Waals e atrações polares.

O programa SHRP identificou a presença de substâncias anfóteras nos asfaltos, ou seja, que contêm grupamentos ácidos e básicos juntos, que vão controlar a viscosidade do ligante. O modelo estrutural do programa SHRP não considera válido o conceito de asfaltenos e classifica os compostos constituintes em polares e não-polares.

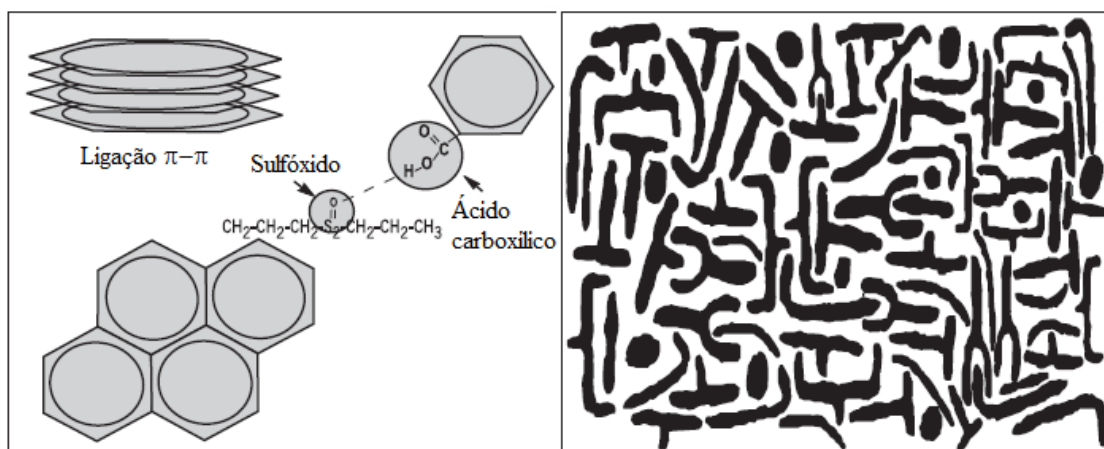


Figura 3. Modelo de estrutura do ligante proposto pelo SHRP (extraído de Bernucci e col., 2007).

2.2. Asfaltos modificados

O uso de asfaltos modificados em rodovias teve impulso a partir de 1970, na Europa, notadamente na Alemanha. O uso comercial de asfaltos modificados, no entanto, só foi difundido nos anos 80 (Lucena, 2005). Vários estudos têm demonstrado que a incorporação de polímeros e aditivos ao asfalto contribui para melhorar o grau de desempenho destes materiais, aumentando a sua resistência à deformação permanente, quando aplicadas temperaturas mais elevadas de serviço. Além disso, o aditivo melhora o comportamento elástico do asfalto e o torna mais resistente à decomposição oxidativa que ocorre naturalmente durante toda a vida útil do pavimento (Lu e Isacson, 1999, 2001, Wen e col., 2002 e Yildirim, 2007).

Os tipos de aditivos mais utilizados podem ser divididos em categorias: copolímeros em blocos e outros termoplásticos, polímeros sintéticos, borrachas naturais, parafinas e ácidos inorgânicos. Polímeros como SBS (copolímero de estireno e butadieno) e EVA (copolímero de etileno e acetato de vinila) (Alencar e col., 2006. Alencar, 2009) e o terpolímero Elvaloy (Tomé e col., 2005 e Xinjun e col., 2011) têm sido os mais empregados. Existem vários estudos que mostram uma melhoria nas propriedades físicas e mecânicas dos cimentos asfálticos convencionais com a adição do SBS (Lu e Isacson, 1999, 2001, Wen e col., 2002 e Bringel, 2007). A utilização de materiais poliméricos descartados pelas indústrias, tais como a borracha de pneu (Lima, 2008) e o resíduo de EVA proveniente da indústria de calçados (Alencar, 2009), também têm-se revelado como uma excelente alternativa para melhorar as propriedades dos asfaltos, ao mesmo tempo em que reduz o impacto ambiental devido ao acúmulo do lixo plástico destes materiais.

As parafinas, como o Sasobit (Kim e col., 2011), por exemplo, diminuem a viscosidade e aumentam a resistência do asfalto à deformação. De acordo com as informações (Kim e col., 2011), o Sasobit é geralmente utilizado para reduzir a temperatura de usinagem e compactação, promovendo, conseqüentemente, uma redução no consumo de energia e na emissão de gases. O poli (ácido fosfórico) também tem sido empregado e tem demonstrado aumentar a adesão do ligante com os agregados. Vários estudos sobre esse aditivo têm mostrado que a modificação química por poli (ácido fosfórico) apresenta melhorias nas propriedades reológicas dos ligantes, como grau de desempenho, resistência à deformação permanente e ao trincamento por fadiga (Martin e Orange, 2005, Leite e col., 2004, Filippis e col., 1995).

Pesquisas recentes mostram que a utilização de LCC na modificação de ligantes asfálticos promove melhorias nas propriedades dos ligantes. Bringel (2007) verificou a ação do LCC como agente redutor do envelhecimento de ligante modificado com o polímero SBS. Alencar (2009) verificou que o LCC diminuiu a viscosidade de ligante modificado com EVA e EVAR. Tal comportamento demonstra a importância deste aditivo na melhoria da trabalhabilidade de misturas asfálticas. Esse estudo ainda ressalta a utilização do LCC como antioxidante, atribuindo a redução do envelhecimento do ligante devido à presença de grupos fenólicos em sua constituição.

Para serem utilizados como modificadores de ligantes asfálticos, os aditivos devem ser compatíveis com os ligantes e resistentes ao calor empregado nos processos

de compactação e usinagem, ou seja, as propriedades do ligante são altamente sensíveis às condições de operação. Isto é particularmente verdade tratando-se do comportamento reológico, que reflete diretamente as mudanças na constituição e/ou estrutura do ligante (Yildirim, 2007 e Bringel, 2007).

O uso de aditivos (polímeros, polímeros funcionalizados, parafinas, ácidos inorgânicos, etc.) na pavimentação tem demonstrado melhorar o desempenho dos asfaltos, contribuindo de modo efetivo para a redução da formação de deformação permanente, da desagregação do revestimento e do trincamento térmico e por fadiga (Figura 4). Além disso, contribui para aumentar a vida de fadiga do revestimento (Castro e Botaro, 2004 e Yildirim, 2007).

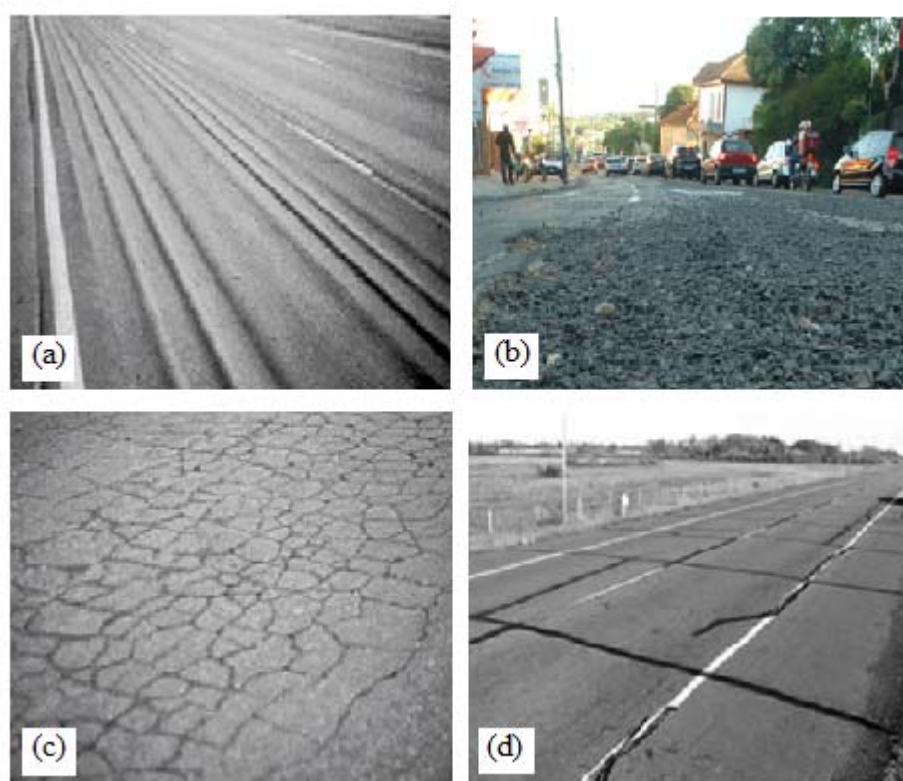


Figura 4. Defeitos no pavimento: Deformação permanente (a), Desagregação (b), Trincamento por fadiga (c) e Trincamento térmico (d) (adaptado de Bernucci e col., 2007 e Oda, 2000).

2.3. Aditivos

2.3.1. Poli (ácido fosfórico) (PPA)

A utilização de poli (ácido fosfórico) (PPA) como aditivo na modificação de ligantes asfálticos foi relatada pela primeira vez em 1973 (Alexander, 1973). Trabalhos anteriores tratavam do uso de pentóxido de fósforo (P_2O_5) como um catalisador na oxidação de ligante asfáltico (Hoiberg, 1948, Shearon e Hoiberg, 1953). Diversas pesquisas significativas sobre o uso de PPA com polímeros na modificação de ligante asfáltico são realizadas desde a década de 1990 (Orange e col., 2004, Baumgardner e col., 2005, Masson e col., 2008, Masson e Gagné, 2008 e Masson e Collins, 2009), e ilustrada em diversas patentes (Baumgardner e Burrow, 2000, Engberg e Reinke, 2000, Puzic e Williamson, 2002 e Martin, 2011).

Tipicamente, a adição de PPA em ligantes asfálticos ocorre na faixa de 0,2 a 1,5% em massa do aditivo, sendo que o mecanismo de atuação do ácido no ligante asfáltico não é bem resolvido (Orange e col., 2004 e Cao e col., 2011). Em trabalhos anteriores é sugerido que o poli (ácido fosfórico) atua reagindo com os asfaltenos (reação de fosforilação) (Orange e col., 2004, Baumgardner e col., 2005, Masson e col., 2008, Masson e Gagné, 2008 e Masson e Collins, 2009). Tal sugestão explica o efeito mais acentuado do ácido sobre os ligantes asfálticos de natureza naftênica, devido a esses ligantes apresentarem maior teor de asfaltenos (Leite e col., 2004, Huang e col., 2008 e Faxina e Salomon, 2010).

Utilizando a técnica de RMN ^{31}P , Baumgardner e col., (2005) analisaram os asfaltenos de dois ligantes distintos (Arábico e Venezuelano) puro e modificado com 1,2% e 0,62% de PPA, respectivamente. Nos espectro de RMN ^{31}P não foi observada a presença de compostos fosforados na fração de asfaltenos dos ligantes puros, enquanto nos ligantes modificados, observou-se a presença de compostos fosforados no precipitado. Esses resultados indicam que o PPA reage preferencialmente com a fração asfáltica do ligante asfáltico.

Geralmente, para o estudo do mecanismo utiliza-se o fracionamento dos ligantes em maltenos e asfaltenos (Baumgardner e col., 2005) para a reação com o PPA. Outros estudos abordam a reação do PPA com moléculas isoladas (moléculas com heteroátomos) com características similares às dos ligantes na tentativa de avaliar o mecanismo envolvido (Masson e Gagné, 2008 e Masson e Collins, 2009).

O efeito do poli (ácido fosfórico) foi proposto por Orange e col. (2004) como um dispersante da fração asfaltenos, levando ao aumento da concentração e da superfície de interação dos asfaltenos com a fase maltênica do ligante asfáltico com a formação de um complexo (asfalteno-PPA-resina). Essa dispersão da fração asfáltica, faz com que a quantidade desses compostos apresente um discreto aumento, onde se tem uma conversão de resinas em alifáticos e de aromáticos em resinas, modificando a estrutura coloidal original do ligante asfáltico (Orange e col., 2004, Leite e col., 2004 e Faxina e Salomon, 2010). Ao contrário de um típico processo de oxidação do asfalto, o aumento de asfaltenos não está relacionado à oxidação do ligante asfáltico (Martin e Orange, 2004 e Huang e col., 2008), mas a um aumento da polaridade do complexo asfalteno-PPA-resina. Baumgardner e col. (2005) em seu estudo, também observaram um aumento da concentração de asfaltenos. No ligante arábico o aumento foi de 9,1 para 14,7% e no ligante venezuelano o aumento foi de 10,5 para 14,9%.

As reações desse mecanismo são muito complexas, devido à variedade de compostos presentes nos ligantes asfálticos (Orange e col., 2004, Baumgardner e col., 2005 e Masson e col., 2008). A reação principal do mecanismo é a fosforilação, onde o PPA protona sítios básicos do ligante induzindo a uma perda da ligação de hidrogênio e uma desagregação das moléculas de asfaltenos, com o resultado têm-se uma maior dispersão de asfaltenos em domínios menores (Figura 5).

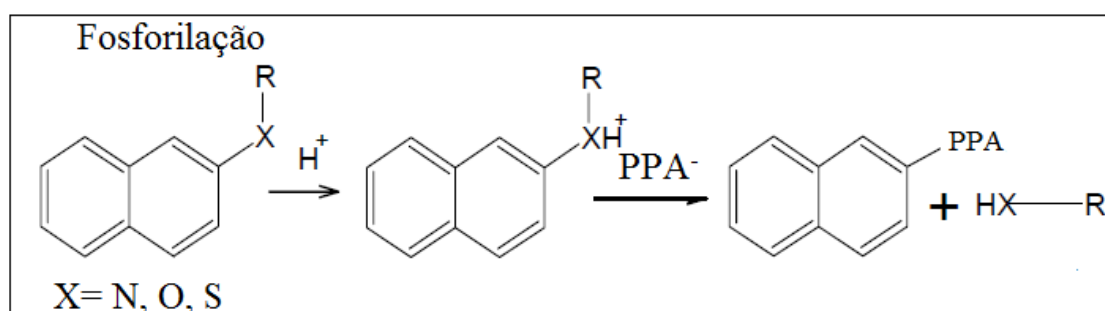


Figura 5. Reação de fosforilação do PPA com o ligante asfáltico (extraído de Baumgardner e col., 2005).

No entanto, podem ocorrer também reações secundárias, como por exemplo, deslocamento nucleofílico nos saturados (A), alquilação de aromáticos com sulfetos ou álcoois (B) e ainda a alquilação de aromáticos com alcanos (C) (Figura 6) (Baumgardner e col., 2005).

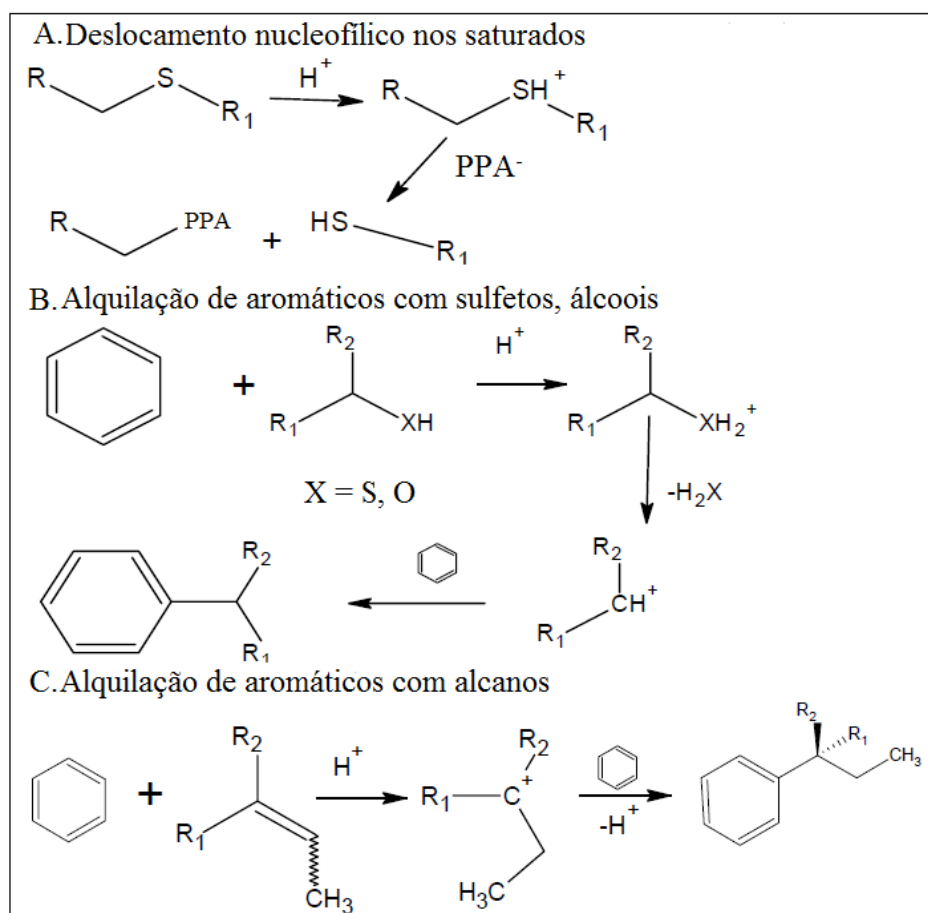


Figura 6. Reações secundárias do PPA com o ligante asfáltico (extraído de Baumgardner e col., 2005).

Orange e col. (2004) utilizaram o PPA na modificação de ligante asfáltico puro e com SBS e observaram os benefícios da adição de PPA em ligantes asfálticos. Os ligantes estudados apresentavam propriedades diferentes: um parafínico (70/100) e outro naftênico (50/70), ambos classificados como PG 64-22. Observou-se um decréscimo na penetração e um acréscimo no ponto de amolecimento. Após modificação com PPA, houve um aumento no grau de desempenho, passando para PG 70-22 e PG 82-22, respectivamente. Observou-se ainda que o PPA promoveu uma melhoria na elasticidade e rigidez dos ligantes, evidenciado pelo decréscimo no valor do ângulo de fase, bem como um aumento do módulo complexo (G^*). Esse comportamento reológico também é observado no trabalho de Edwards e col., (2006). Essas melhorias fazem com os ligantes sejam mais resistentes à deformação permanente e ao trincamento por fadiga (Lu e col., 1999, Lu e Isacson, 2001, Orange e col., 2004 e Ouyang e col., 2006 e Faxina e Furlan, 2011).

Leite e col. (2004) utilizaram o PPA para modificar ligante asfáltico nos teores de 0,7, 1,0 e 1,2% e observaram resultados condizentes com o estudo de Orange e col. (2004), onde a penetração decresceu com o acréscimo do teor de ácido, o ponto de amolecimento aumentou e o ligante asfáltico tornou-se mais viscoso. Os autores ainda observaram que com as concentrações de 0,7 e 1,0% de PPA, o ligante passou de PG 46-22 para PG 52-28 e PG 58-22, respectivamente. A suscetibilidade térmica (IP) dos ligantes modificados melhorou consideravelmente, resultando em (IP) superior a -1. Mostrou ainda que o aumento do teor de ácido na reação melhora a suscetibilidade térmica e, conseqüentemente amplia a faixa de plasticidade do ligante modificado.

O PPA também tem influência positiva na adesividade do ligante com os agregados (Martin e Orange, 2005, Falkiewicz, 2007, Daranga e col., 2009 e Fee e col., 2011). Essas melhorias nas propriedades têm efeito mais pronunciado em ligantes de natureza predominantemente naftênica (Leite e col., 2004, Orange e col., 2004, Huang e col., 2008 e Faxina e Salomon, 2010).

A elevação na viscosidade promovida pelo PPA leva a algumas desvantagens em sua adição a ligantes asfálticos, como por exemplo, a elevação da energia de ativação de fluxo, da temperatura de usinagem e compactação e do índice de envelhecimento, bem como, um aumento no gasto energético para o processamento dos ligantes.

Em síntese, a adição de PPA a ligantes asfálticos apresenta as seguintes vantagens:

- Elevação do ponto de molecimento.
- Diminuição da penetração.
- Elevação do módulo complexo (G^*).
- Diminuição do ângulo de fase (δ).
- Elevação do grau de desempenho (PG).
- Elevação da resistência a deformação permanente.
- Elevação da resistência ao trincamento por fadiga.
- Elevação na adesividade.

E as seguintes desvantagens:

- Elevação da viscosidade.

- Elevação do índice de envelhecimento.
- Elevação da temperatura de usinagem e compactação (TUC).
- Elevação da energia de ativação de fluxo (E_{af}).
- Elevação do gasto energético no processamento.

2.3.2. Líquido da casca da castanha de caju (LCC)

O cajueiro (*Anacardium occidentale, L.*) é uma planta originária do Nordeste do Brasil. Foi levada, nos séculos XVI e XVII, para a Índia, África e outras partes do mundo tropical. A árvore adaptou-se nessas regiões e tornou-se objeto de exploração por causa do pedúnculo (caju) e da castanha (amêndoa) (Peixoto, 1960). A amêndoa da castanha de caju é o principal produto de exploração do cajueiro, considerada uma das nozes preferidas no mercado. Entretanto, podem ser também de grande importância industrial o pedúnculo, a goma do cajueiro e o líquido da casca da castanha de caju (LCC) (Tyman, 1991, França, 2007 e Mazzeto e Lomonaco, 2009).

No contexto da Química Verde, a busca por aditivos ecológicos e biodegradáveis é uma demanda crescente, e apresenta como vantagens o uso de matérias-primas renováveis, biodegradáveis e disponíveis no país em grandes quantidades. O LCC é um subproduto das indústrias de beneficiamento da castanha de caju e apresenta-se como uma fonte rica de lipídeos fenólicos não isoprenóides, devido às características de sua composição, destaca-se como matéria-prima para vários processos químicos. Por exemplo, o cardanol, um dos principais componentes do LCC, tem sido utilizado como antioxidante para inibir as reações de oxidação de produtos derivados do petróleo e tem mostrado aumentar a estabilização de lubrificantes e gasolina (Dantas, 2000 e Dantas e col., 2003).

Analisando a produção e o aproveitamento do LCC em um contexto regional, observa-se que ainda são necessários investimentos para uma maior produção e aproveitamento deste aditivo verde. O principal exportador do LCC brasileiro é o estado do Ceará, seguido pelo Rio Grande do Norte e Piauí, sendo o primeiro, responsável por cerca de 81% da exportação do LCC no ano de 2010 (SINDICAJU, 2011).

Do ponto de vista químico, o LCC pode ser classificado em dois tipos: LCC natural ou LCC técnico (o processo de extração através do uso de solventes tem como produto o LCC natural e o processo a quente, o LCC técnico). Os principais componentes do LCC natural são: ácido anacárdico (60-65%); cardol (15-20%);

cardanol (10%) e traços de 2-metil-cardol (Trevisan e col., 2006 e Mazzeto e Lomonaco, 2009). Os ácidos anacárdicos são instáveis termicamente e são facilmente descarboxilados durante o processo de extração a quente utilizado na produção da amêndoa. Após a descarboxilação, o LCC natural passa a ser denominado LCC técnico, e apresenta uma composição de 70-75% de cardanol, 15-20% de cardol, 10% de material polimérico e traços de 2- metilcardol (Trevisan e col., 2006, Mazzeto e Lomonaco, 2009). A Figura 7 mostra as estruturas dos principais componentes do LCC.

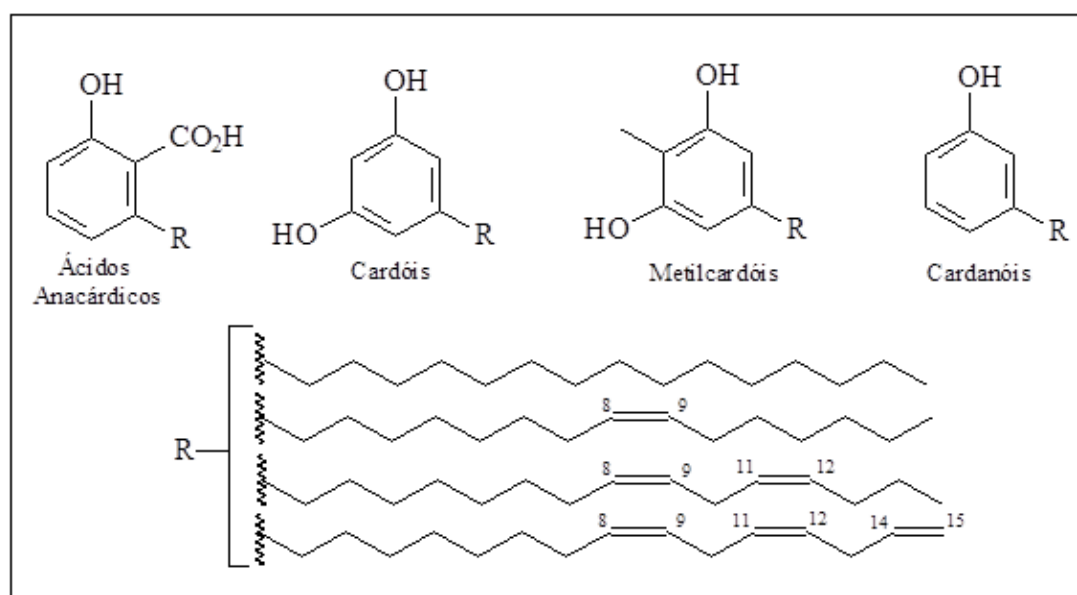


Figura 7. Estruturas dos principais componentes do LCC (adaptado de Trevisan e col., 2006).

Em ligantes asfálticos, o LCC demonstra a viabilidade da sua utilização como diluente asfáltico, devido a sua compatibilidade com o ligante, baixo teor residual no aquecimento, além da formação de uma mistura homogênea e sem sedimentação com o ligante asfáltico (Rabêlo, 2006, Bringel, 2007, Rodrigues e col., 2009 e Rodrigues, 2010).

Os problemas que podem ser solucionados com esse aditivo estão relacionados com a composição de algumas misturas asfálticas, principalmente com polímeros, onde se tem uma baixa compatibilização do polímero com o ligante asfáltico (Bringel, 2007 e Rodrigues e col., 2009, Rodrigues, 2010). Em função da natureza química de seus constituintes, o LCC apresenta características surfactantes (Nadkami e col., 1985, Rabêlo, 2006, Bringel, 2007, Fernandes, 2007, Rodrigues, 2009 e Rodrigues e col.,

2010). Essas características melhoram a compatibilização do polímero com o ligante asfáltico, em especial, o SBS (estireno-butadieno-estireno) que é um polímero que apresenta uma baixa compatibilização com o ligante (Bringel, 2007, Rodrigues e col., 2009 e Rodrigues, 2010).

Fernandes (2007) relata que o LCC também melhora a solubilização dos asfaltenos. Esses compostos representam a fração mais polar e pesada do ligante asfáltico e são de natureza predominantemente aromática. Quando o equilíbrio das micelas dos asfaltenos peptizados pelas resinas é perturbado, os asfaltenos podem se depositar, gerando uma série de problemas que podem afetar não só a produção, mas, também, as etapas de transporte, armazenamento e processamento do ligante asfáltico. Dados indicam que substâncias de ocorrência natural como a cera de carnaúba e o LCC podem ser utilizadas como aditivos na solubilização dos asfaltenos, provavelmente, com maior eficiência que alguns aditivos comerciais (Fernandes, 2007).

2.4. Métodos experimentais de caracterização

2.4.1. Ensaios reológicos e correlação com as propriedades dos ligantes asfálticos

Estudar a reologia dos ligantes asfálticos é de fundamental importância para se entender como as propriedades reológicas se relacionam com os defeitos do pavimento. Esse conhecimento orienta a seleção das temperaturas nas operações de usinagem e na construção das camadas asfálticas.

Atualmente, reômetros de cisalhamento dinâmico (*Dynamical Shear Rheometers* – DSR) são capazes de realizar ensaios em regime oscilatório de maneira prática e precisa submetendo uma pequena quantidade de ligante a tensões de cisalhamento oscilatórias, entre duas placas paralelas. Estes ensaios representam um grande diferencial no avanço no entendimento do comportamento reológico deste material (Figura 8).

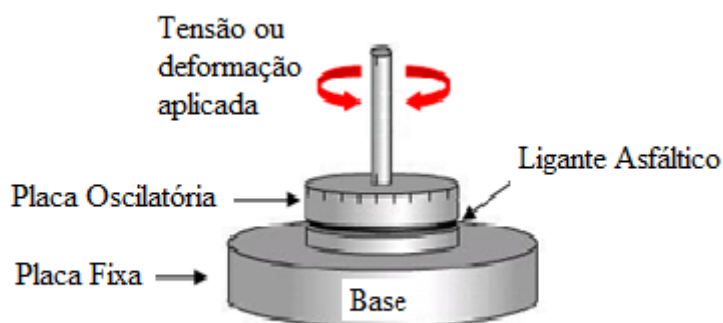


Figura 8. Esquema de um ensaio em regime oscilatório do reômetro de cisalhamento dinâmico (adaptado de Bernucci e col., 2007).

O DSR é usado para caracterizar as propriedades viscoelásticas do ligante. Os resultados obtidos através desse ensaio permitem a determinação de duas importantes variáveis: o módulo complexo de cisalhamento (G^*) e o ângulo de fase (δ). O G^* simboliza a resistência total do ligante à deformação quando submetido a repetidos pulsos de tensões cisalhantes. O G^* é formado por dois componentes: o módulo de armazenamento ou elástico (G') e o módulo de perda ou viscoso (G'') (Bernucci e col., 2007). O ângulo de fase (δ) avalia a razão entre a resposta elástica e a viscosa durante o processo de cisalhamento (Figura 9).

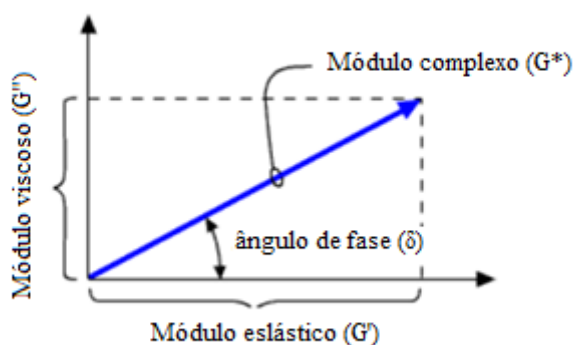


Figura 9. Representação gráfica dos parâmetros reológicos.

A resposta à deformação cisalhante da amostra de ligante apresenta-se defasada em relação à tensão aplicada por certo intervalo de tempo, tal defasagem representa o atraso na deformação obtida. Os materiais totalmente viscosos apresentam deformação

obtida completamente defasada e δ vale 90° . Os materiais viscoelásticos, tais como os ligantes asfálticos, possuem ângulo de fase variando entre 0° e 90° , dependendo da natureza do ligante e da temperatura de ensaio. Na Figura 10, estão representados os resultados obtidos com dois tipos distintos de ligantes asfálticos 1 e 2, à mesma temperatura de ensaio, sendo que o $\delta_2 < \delta_1$, mostrando que o ligante 2 é mais elástico que o 1, ou que o ligante 1 é mais viscoso que o 2 (Bernucci e col., 2007).

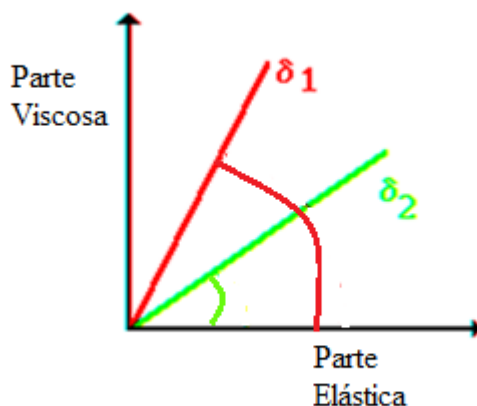


Figura10. Representação gráfica de δ obtida para dois ligantes distintos.

Os resultados de G^* , G' , G'' e δ , a uma dada temperatura, podem ser dispostos para dar uma curva mestra (Pfeiffer e Van Doormal, 1936, Ferry, 1980 e Polacco e col., 2003). Este procedimento também é chamado de princípio da superposição tempo-temperatura (Pfeiffer e Van Doormal, 1936) que usa a equivalência entre frequência e temperatura (Ferry, 1980) e permite prever as características do ligante para faixas de frequências específicas.

O DSR é usado no método Superpave para medir propriedades do ligante a temperaturas elevadas e intermediárias. A temperatura na qual o ensaio é de fato realizado é baseada na temperatura de serviço onde o ligante será utilizado. Um alto módulo de cisalhamento complexo G^* representará maior rigidez enquanto que um menor δ representará uma maior resposta elástica.

O viscosímetro rotacional *Brookfield* é o equipamento utilizado para avaliação da trabalhabilidade de ligante asfáltico em temperaturas elevadas. A viscosidade é medida através do torque necessário para girar uma haste (também designada de *spindle*) imersa em uma amostra de ligante aquecida, a velocidade constante (Figura

11). Normalmente, utilizam-se as temperaturas de: 135, 150 e 175 °C para a caracterização do ligante, quando o mesmo age aproximadamente como um fluido viscoso.

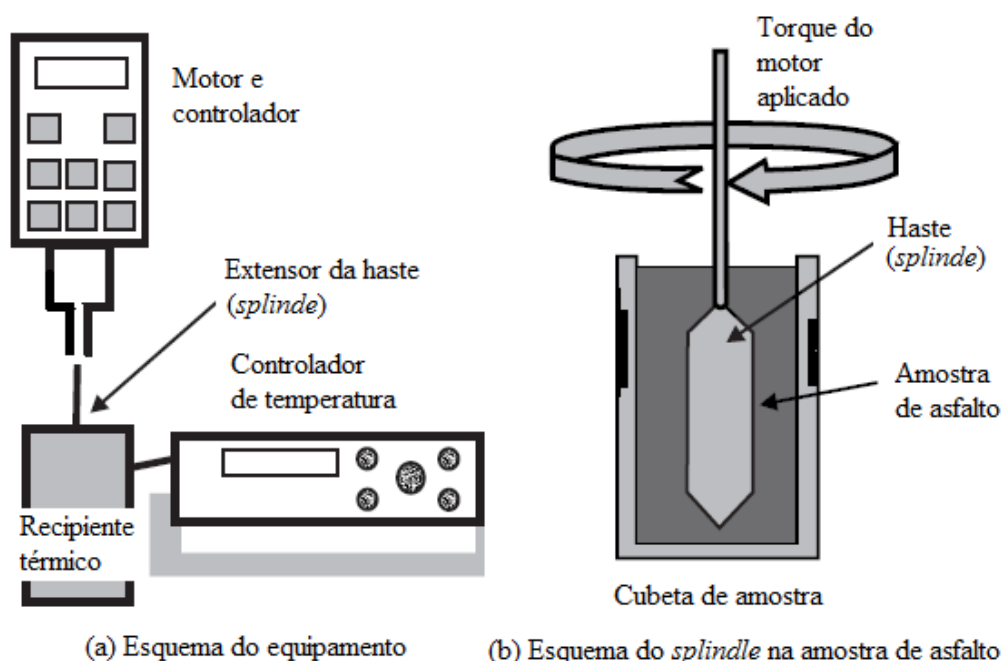


Figura 11. Representação do viscosímetro rotacional *Brookfield* (adaptado de Bernucci e col., 2007).

O estudo da viscosidade na faixa de 135-175 °C é importante para a análise do processo de mistura do ligante asfáltico com os agregados, seu transporte e sua aplicação. Através desse estudo é possível estabelecer temperaturas adequadas para operações de usinagem e compactação das misturas asfálticas. A temperatura do ligante asfáltico empregado na mistura deve ser determinada para cada tipo de ligante, em função da relação temperatura-viscosidade. Segundo a ASTM D2493, que estabelece faixas de temperatura de mistura e de compactação, pode-se obter a faixa de valores da temperatura de usinagem e compactação (TUC) (Figura 12).

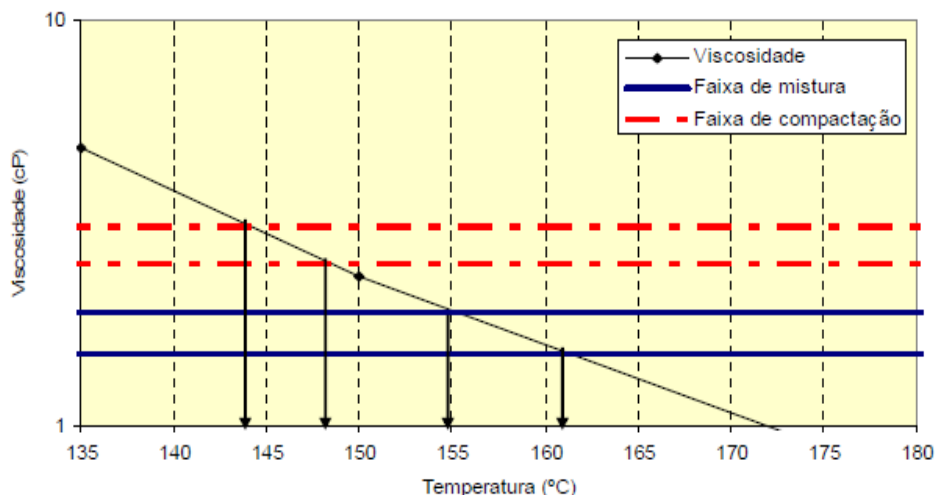


Figura 12. Determinação dos valores da temperatura de usinagem e compactação (TUC) (extraído de Bringel, 2007).

O conceito de viscosidade segundo Barnes e col. (1989) é relativo à resistência ao escoamento. A força por unidade de área (τ), denominada tensão de cisalhamento, requerida para produzir o escoamento é proporcional ao gradiente de velocidade denominado de taxa de cisalhamento dy/dt conforme mostrado na Equação 1. A constante de proporcionalidade, η , é denominada de coeficiente de viscosidade.

$$\tau = \eta \, dy/dt \quad \text{Equação 1}$$

Um líquido é dito Newtoniano quando a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento é linear. A viscosidade dos líquidos Newtonianos decresce com o aumento da temperatura, aproximadamente, de acordo com a Equação de Arrhenius, Equação 2, (Barnes e col., 1989):

$$\eta = A e^{-B/T} \quad \text{Equação 2}$$

Onde, T é a temperatura absoluta, sendo A e B constantes específicas do líquido. Quando a viscosidade depende da taxa, o fluido é denominado pseudoplástico ou dilatante.

A equação de Arrhenius também pode ser utilizada para a determinação da energia de ativação de fluxo (E_{af}) em ligantes puros e modificados. Tal medida é importante, pois é utilizada para calcular a suscetibilidade térmica dos ligantes. A E_{af} dos ligantes asfálticos pode ser usada para calcular o esforço e a energia de

compactação das misturas. Uma energia de ativação de fluxo baixa indica que o ligante asfáltico tem menor sensibilidade a variações de temperatura (Coe e Cui, 2001).

Eyring (1936) afirmou que é possível estabelecer uma relação entre a viscosidade e a temperatura utilizando a equação de Arrhenius, conforme indica a Equação 3:

$$\ln \eta = -E_{af}/(RT) + \ln A \quad \text{Equação 3}$$

Onde o η é a viscosidade do material, T é a temperatura em graus Kelvin, A é o fator pré-exponencial, E_{af} é a energia de ativação de fluxo, e R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) (Eyring, 1936, Ward e Hadley, 1993 e Painter e Coleman, 1997). Construindo um gráfico de $\ln \eta$ em função de $1/T$, têm-se os valores da inclinação E_{af}/R .

2.4.2. Ensaio físico-químicos

2.4.2.1. Métodos espectrométricos

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) tem muita vantagem como técnica de análise química - sólidos, líquidos, gases, semi-sólidos, pós e polímeros são rotineiramente analisados por essa técnica. Segundo, o FTIR é rico em informações; as posições, intensidades, larguras e formatos das bandas em um espectro fornecem informações sobre as ligações químicas presentes. Terceiro, o FTIR é uma técnica relativamente rápida, fácil, sensível e muito útil na elucidação estrutural dos materiais (Canevarolo Júnior, 2004).

O FTIR é o estudo da interação da radiação infravermelha com a matéria. Geralmente, as medidas de espectroscopia na região do infravermelho são feitas em um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transformed Infrared*, FTIR). A radiação infravermelha, emitida por uma fonte, é direcionada para um interferômetro, onde é modulada. Após passar pelo interferômetro, a radiação passa pela amostra e depois é focada no detector. O sinal medido pelo detector é chamado de interferograma. O interferograma é convertido em um espectro por meio de uma operação matemática denominada transformada de Fourier (Canevarolo Júnior, 2004).

A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica que permite determinar propriedades de uma substância através da correlação entre a energia absorvida contra a frequência, na faixa de megahertz (MHz) do espectro eletromagnético, caracterizando-se como sendo uma espectroscopia. Usa as transições entre níveis de energia rotacional dos núcleos componentes das espécies (átomos ou íons) contidas na amostra (Canevarolo Júnior, 2004).

Métodos espectrométricos como FTIR e RMN são utilizados na análise estrutural dos ligantes asfálticos. O FTIR é uma ferramenta útil para o estudo de grupamentos característicos do ligante asfáltico, destacando os grupamentos alifáticos, aromáticos e heteroátomos (Lamontagne e col., 2001). Essa técnica também se mostra satisfatória no estudo dos grupamentos que se formam ou se alteram durante um processo oxidativo (Petersen e col., 1993).

Pesquisadores (Masson e col., 2001a e Petersen e col., 1993) utilizaram a técnica de infravermelho para mostrar que compostos carbonílicos são produtos decorrentes da oxidação de ligantes asfálticos.

Os espectros de RMN do ligante geralmente mostram duas regiões de deslocamentos químicos distintos correspondentes às regiões de alifáticos e aromáticos, sendo a região dos aromáticos de mais difícil análise pela superposição dos picos.

Dahbi e col. (1992) subdividiram as regiões alifáticas e aromáticas do ligante asfáltico em partes menores para melhorar a precisão dos métodos e usaram a RMN de ^{13}C no estado sólido com o intuito de obter mais informações. Michon e col. (1997), Jennings e Pribanic (1993) e Shakirullah e col. (2006) discutem a dificuldade de análise da região dos aromáticos nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , pela complexidade de composição dos ligantes asfálticos.

2.4.2.2. Métodos termoanalíticos

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que analisa a variação de massa de uma amostra (ganho ou perda) resultante de uma transformação química em função do tempo e/ou temperatura. Esta técnica tem sido utilizada em estudos do CAP para o estudo da estabilidade e/ou temperatura de decomposição das frações do ligante asfáltico, sendo bastante utilizada, também, para a determinação da energia de ativação dos processos de decomposição do ligante asfáltico (Lucena e col., 2004). Lucena e colaboradores (2004) observaram que existe uma forte reatividade entre os produtos de

decomposição e o oxigênio. Neste estudo foi observado que o processo de decomposição do ligante modificado é bastante complexo em atmosfera oxidativa.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que mede o fluxo de calor e as temperaturas associadas com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Essas medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças de capacidade calorífica envolvidos em mudanças físicas e químicas (Canevarolo Júnior, 2004).

O DSC pode proporcionar informações sobre caracterização e medidas específicas tais como: transição vítrea (T_g), temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, grau de velocidade de cura, cinética de reação e outros.

Os parâmetros medidos no DSC tais como transição vítrea, quantidade de frações cristalizáveis das moléculas e as frações responsáveis pelos efeitos térmicos, podem ser correlacionados a várias propriedades do ligante asfáltico (Lucena e col., 2004, Mothé, 2009 e Le Guern e col., 2010), como por exemplo, a formação de trincas térmicas, mudanças de composição química, perda de voláteis e formação de material polimérico a altas temperaturas.

2.4.2.3. Métodos cromatográficos

A cromatografia de permeação em gel (GPC) é uma técnica muito utilizada para determinação da distribuição de massa molar de substâncias. Também chamada de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), GPC pode ser utilizada preparativamente para obtenção de frações de distribuição de massa molar. A separação é realizada em uma coluna empacotada com um material altamente poroso que separa as moléculas poliméricas de acordo com o tamanho, que é definido pelo raio hidrodinâmico (Canevarolo Júnior, 2004). Também chamada de fase estacionária, consiste de pérolas porosas de uma substância polimérica com ligações cruzadas. Destas, uma das mais largamente usadas é a dextrana (um derivado de carboidrato) com ligações cruzadas, que é vendida sob o nome de Sephadex por Pharmacia. Outros são copolímeros do estireno e o divinilbenzeno, e uma variedade de géis de poliacrilamida. O solvente faz com que as partículas inchem consideravelmente, o que é um dos atributos de um gel. O fluxo contínuo do solvente é chamado de fase móvel, que flui através da coluna (Montenegro, 2000). Nessa técnica a amostra é injetada na fase móvel

e entra na coluna, à medida que a fase móvel flui numa taxa específica controlada pelo equipamento. O tempo que uma fração particular permanece na coluna é chamado de tempo de retenção (Canevarolo Júnior, 2004).

À medida que a fase móvel passa pelos poros das partículas, a separação entre as moléculas menores e maiores torna-se mais efetiva. As moléculas maiores entram no detector primeiro. Comumente, a detecção é feita pela observação na variação do índice de refração da solução, ou por absorção no ultravioleta. A massa molar é então determinada pelo tempo de retenção de uma fração partícula.

A técnica de cromatografia de camada fina (TLC) com detector FID é amplamente utilizada na caracterização das frações de ligantes asfálticos (SARA): Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos. A preparação da amostra é rápida em comparação com IP-143, outra técnica tradicional de fracionamento do ligante. A análise SARA consiste em eluir as frações utilizando solventes apropriados através de suportes adsorventes (*rods*), onde os saturados são eluídos com hexano, os aromáticos com tolueno, as resinas, fração mais polar, são eluídas com uma mistura de tolueno e metanol.

Métodos cromatográficos, tais como: cromatografia de permeação em gel (GPC) e cromatografia de camada fina (TLC), também são utilizados para a avaliação das mudanças das características do ligante com o envelhecimento. O GPC avalia a variação de massa molar durante o processo de envelhecimento do ligante e o TLC é utilizado para avaliar as mudanças na composição das frações do ligante.

2.4.3. Ensaio mecânicos de caracterização de misturas asfálticas

Os revestimentos asfálticos classificados como misturas asfálticas são construídos pela mistura prévia de ligante asfáltico com agregados minerais, em usina apropriada (Furlan, 2006 e Grande e col., 2009). Na composição da mistura asfáltica entram quase sempre os seguintes materiais:

- Pedra, escória ou cascalho rolado, britados nas granulometrias adequadas, representando o agregado graúdo;
- Areia e/ou pó de pedra, de granulometria adequada, representando o agregado miúdo;
- “Filler”, material mineral, pulverizado bem fino, representando o “material de enchimento”.

Esses materiais são misturados com o ligante asfáltico na porcentagem indicada pelo processo de dosagem. Desta maneira, os materiais são empregados para a execução de vários tipos de base e/ou revestimentos flexíveis, onde a função do agregado, na mistura asfáltica, é suportar e transmitir as cargas dos veículos à camada subjacente, proporcionando também, quando utilizado no revestimento, resistência ao desgaste por abrasão a ser promovido pelo tráfego. Por sua vez, a função do ligante asfáltico, na mistura asfáltica, é aglutinar entre si os agregados, evitando o seu deslocamento relativo e dando impermeabilidade ao pavimento (Furlan, 2006 e Grande e col., 2009).

O ensaio *Lottman* modificado (AASHTO T 283) é amplamente utilizado para avaliar o potencial de deslocamento da película de ligante asfáltico de uma mistura asfáltica a quente, com isso, permite uma avaliação da adesividade do ligante asfáltico (Bernucci e col., 2007).

Para a realização desse ensaio, moldam-se, no mínimo, seis corpos de prova com 1200 g de mistura asfáltica com volume de vazios (Vv) entre 6 e 8%. Os corpos de prova são divididos em dois grupos de três cada. Um grupo será submetido a um condicionamento (grupo condicionado): saturação a vácuo a uma pressão entre 250-650 mmHg de 5 a 10 minutos, de modo a alcançar um grau de saturação dos vazios entre 55% e 80%. Em seguida, os corpos de prova deste grupo são submetidos a um ciclo de congelamento a -18 °C e por um ciclo de aquecimento a 60 °C em banho maria por 24 h. Retiram-se os corpos de prova do banho maria para imersão em um banho a 25 °C por um período de 2 ± 1 h (Bernucci e col., 2007). Realiza-se o ensaio de Resistência a Tração (RT) (DNER-ME138/94) para o outro grupo cujos corpos de prova não foram submetidos ao condicionamento (grupo não condicionado) e, em seguida para o grupo condicionado. Calcula-se a RRT definida como a razão entre a RT do grupo condicionado e a RT do grupo não condicionado (Bernucci e col., 2007 e Ribeiro, 2011).

O critério de aceitação para misturas com a AASHTO T 283 (1989) é de $RRT \geq 70\%$. No entanto, a versão AASHTO T 283 (1999) compatibilizada para a metodologia Superpave adota o critério de $RRT \geq 80\%$.

O ensaio de desgaste Cântabro é normatizado pelo método de ensaio DNER-ME 383 (1999) permitindo avaliar, de maneira indireta, a resistência à desintegração de misturas asfálticas. Este ensaio utiliza o equipamento de abrasão *Los Angeles* (sem a

utilização das esferas de aço) ao qual se submete o corpo de prova compactado a 300 revoluções a uma velocidade de 33 rpm e à temperatura de 25 °C (Bernucci e col., 2007). Após as 300 revoluções, retira-se o corpo de prova e o material desprendido. Determina-se a massa do corpo de prova em relação à massa original de modo a obter o desgaste da mistura asfáltica.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

3.1.1. Ligante asfáltico

As características do ligante asfáltico brasileiro, CAP 50/70, oriundo do Campo Fazenda Alegre no Estado do Espírito Santo e processado na Unidade de negócios da Petrobras- Lubnor, são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Características do CAP 50/70 cedido pela LUBNOR, conforme ensaios da especificação ANP realizados na refinaria.

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
Penetração	D 5	50 a 70	59	0,1 mm
Ponto de Amolecimento	D 36	46 min	51	°C
Viscosidade Saybolt Furol a 135°C	E 102	141 min	225	S
Viscosidade Brookfield 135°C SP21 20 RPM	D 4402	274 min	446	Cp
Viscosidade Brookfield 150°C SP21	D 4402	112 min	215	Cp
Viscosidade Brookfield 177°C SP21	D 4402	57 a 285	77	Cp
RTFOT Penetração Retida	D 5	56 min	76	%
RTFOT – Aumento do Ponto de Amolecimento	D 36	8 max	4,7	°C
RTFOT – Dutibilidade 25°C	D 113	20 min	>150	Cm
RTFOT Variação em Massa (%)	D 2872	0,5 max	0,050	%
Ductilidade 25°C	D 113	60 min	>150	Cm
Solubilidade no Tricloroetileno	D 2042	99,5 min	100,0	% massa
Ponto de Fulgor	D 92	235 min	295	°C
Índice de Suscetibilidade Térmica	X 018	-1,5 a 0,7	-0,5	N/A
Aquecimento a 177°C	X 215	NESP ⁽¹⁾	NESP	N/A

Notas:

(1) NESP = Não espuma

3.1.2. Poli (ácido fosfórico) (PPA)

O poli (ácido fosfórico) da marca RIEDEL-DEL HÄEN, foi utilizado na modificação do ligante asfáltico, suas características físicas e químicas são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Características físicas e químicas do poli (ácido fosfórico).

Poli (ácido fosfórico)	
Estado Físico	Líquido
Forma	Extremamente Viscoso
Fusão	< -50°C
Ebulição	550°C
Massa Volumétrica	2.060 kg/m ³ , a 25°C
pH	< 2 (solução aquosa a 1g/100ml)

3.1.3. Líquido da casca da castanha de caju (LCC)

O Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) técnico foi oriundo da fábrica de castanha Iracema LTDA localizada em Fortaleza-CE. A Tabela 4 apresenta os principais constituintes do LCC técnico.

Tabela 4. Principais constituintes do LCC técnico (Trevisan e col., 2006 , Mazzeto e Lomonaco, 2009).

Componentes	LCC Técnico (%)
Ácido anacárdico	1,1 – 1,8
Cardanol	67,8 – 94,6
Cardol	3,8 – 18,9
2-metilcardol	1,2 – 4,1
Outros	0 – 7,4

Na separação das principais frações do ligante utilizaram-se os seguintes solventes orgânicos: n-hexano, tolueno, metanol, todos P.A. da marca VETEC.

3.1.4. Agregados

Foram utilizados agregados de natureza granítica provenientes da pedreira MFT de Itaitinga-CE, localizada a aproximadamente 30km da cidade de Fortaleza-CE. A porcentagem de utilização dos agregados foi escolhida de modo a enquadrar as misturas de agregados na Faixa C do DNIT. Foram utilizadas as britas 3/4” e 3/8” como agregado graúdo, como agregado miúdo um pó de pedra da mesma pedreira.

3.2. Métodos

3.2.1. Preparação dos ligantes modificados

Os ligantes modificados foram preparados no Laboratório de Mecânica de Pavimentos (LMP)/UFC. O misturador é equipado com controle de temperatura, agitador mecânico de baixo cisalhamento e hélice cisalhante. Para a modificação do ligante asfáltico com 0,5, 1 e 1,5% de PPA foi utilizada a temperatura de $160 \pm 5^\circ\text{C}$, rotação de 1000 rpm, por um período de 1 hora.

Os ligantes modificados com LCC foram preparados da seguinte forma: Adição de 1, 1,5 e 2% de LCC, a uma temperatura de $160 \pm 5^\circ\text{C}$, rotação de 1000 rpm, por um período de 1 hora.

Realizou-se a reação do PPA com o LCC na proporção de 1:2, respectivamente, durante 15 minutos a $160 \pm 5^\circ\text{C}$, sob agitação. O produto obtido foi adicionado ao ligante asfáltico nos teores de 2 e 4%. Além dos ligantes modificados com o produto da reação entre PPA e LCC, modificaram-se também amostras com os dois aditivos, nos teores de 0,5% PPA + 2% LCC e 1% PPA + 2% LCC, respectivamente. Essas misturas foram realizadas a uma temperatura de $160 \pm 5^\circ\text{C}$, rotação de 1000 rpm, por um período de 1 hora.

Os ligantes modificados selecionados para o estudo receberam os códigos: CAP; CAP + 2% LCC; CAP + 1% PPA; CAP + 0,5% PPA + 2% LCC; CAP + 1% PPA + 2% LCC; CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2).

3.2.2. Determinação da viscosidade

A viscosidade absoluta foi determinada conforme a ASTM D4402 (1987) nas seguintes temperaturas: 135, 150, e 175°C a diferentes taxas de cisalhamento, utilizando-se o viscosímetro rotacional cilíndrico *Brookfield* modelo DVII+ acoplado a um controlador de temperatura THERMOSEL (Figura 13), que mede a viscosidade através do torque necessário para rodar uma haste de prova (*spindle*) imersa na amostra de asfalto quente. Utilizou-se uma rotação de 20 rpm e *spindles* 21 e 27, respectivamente para os ligantes.



Figura 13. Viscosímetro rotacional cilíndrico BROOKFIELD modelo DVII+ (extraído de Bringel, 2007).

Os dados de viscosidade obtidos foram utilizados para o cálculo de Temperatura de Usinagem e Compactação (TUC) pela norma ASTM D2493 (1987).

Realizando-se as medidas de viscosidade a 135°C, antes e após o envelhecimento simulado em estufa RTFOT, calculou-se o Índice de envelhecimento (IE) que é traduzido em função de uma relação de viscosidades entre o ligante asfáltico (puro e modificado) antes e após o envelhecimento simulado (Shell, 2003).

O viscosímetro rotacional foi também utilizado para determinar a Energia de Ativação de Fluxo (E_{af}) dos ligantes: CAP; CAP + 1% PPA; CAP + 2% LCC; CAP + 0,5% PPA + 2% LCC; CAP + 1% PPA + 2% LCC; CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2). Utilizando-se a dependência da viscosidade em função da temperatura, a energia de ativação de fluxo foi calculada a partir da equação de Arrhenius, Equação 3.

3.2.3. Ensaios reológicos

Os ensaios reológicos foram realizados para ligantes (CAP, CAP + 1% PPA, CAP + 2% LCC, CAP + 0,5% PPA + 2% LCC, CAP + 1% PPA + 2% LCC, CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)) utilizando-se um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) da TA Instruments modelo AR 2000 (Figura 14). As amostras foram preparadas em um molde de silicone com 1 e 2 mm de espessura e com 25 e 8 mm de diâmetro, respectivamente. Os ensaios foram realizados em geometrias de placas paralelas com diâmetro de 25 e 8 mm.



Figura 14. Reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) (extraído de Bringel, 2007).

Com o objetivo de correlacionar os parâmetros viscoelásticos com o desempenho dos ligantes verificou-se o comportamento do $G^*/\sin\delta$ em função da temperatura, utilizando-se como base as normas AASHTO TP5 (1993) e ASTM D6373 (1999) numa frequência de 1,6 Hz e tensão de cisalhamento de 120 Pa e 220 Pa, no intervalo de 46 a 88 °C, para amostras antes e após RTFOT, respectivamente.

Curvas *Black* (Teugels, 2000) também foram obtidas das representações gráficas da variação do ângulo de fase com o módulo complexo.

3.2.3.1. Estabilidade à estocagem

As amostras (CAP + 1% PPA, CAP + 2% LCC, CAP + 0,5% PPA + 2% LCC, CAP + 1% PPA + 2% LCC, CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)) foram colocadas em tubos metálicos (com 21,25 mm de diâmetro e 123,18 mm de altura) seccionados em três partes (Figura 15). Depois foram armazenados verticalmente a uma temperatura de 180°C durante 24 horas. Retirou-se a parte do topo e do fundo e foram realizados ensaios reológicos (varredura de frequência de 0,01-100 Hz) a 25 e 60°C.

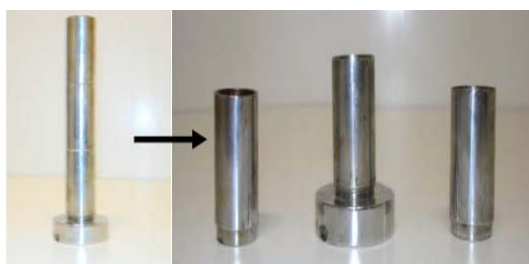


Figura 15. Tubos metálicos para ensaios de estabilidade à estocagem (extraído de Lima, 2008).

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) (Lu e Isacson, 1999 e Wen e col., 2002).

3.2.4. Ensaios empíricos

3.2.4.1. Penetração

A consistência de um ligante asfáltico é medida pelo ensaio de penetração (ABNT NBR 6576/98). Nesse ensaio é medida a profundidade, em décimos de milímetro, com que uma agulha de massa padronizada (100g) penetra em uma amostra de volume padronizado de ligante asfáltico, por 5 segundos, à temperatura de 25°C (Penetrômetro SOLOTEST). Em cada ensaio, três medidas individuais de penetração são realizadas. O erro da medida para os resultados de penetração aceitável é de 0,2 dmm. O grau de dureza do ligante é tanto maior quanto menor for o valor da penetração da agulha na mostra: o CAP – 30/45 é mais duro que o CAP – 50/70. Este ensaio

isoladamente não caracteriza perfeitamente a qualidade de um ligante asfáltico, contudo, dá uma indicação do seu grau de dureza, sendo utilizado em várias especificações internacionais como parâmetro de classificação.

3.2.4.2. Ponto de amolecimento

Os ligantes asfálticos amolecem pouco a pouco quando submetidos ao aquecimento e não possuem ponto de fusão bem definido. Com a finalidade de se ter uma referência semelhante ao ponto de fusão, vários métodos foram desenvolvidos para medir a temperatura na qual possui uma determinada consistência. O ensaio do Ponto de Amolecimento Anel e Bola (ABNT NBR 6560/2000) determina a temperatura na qual o ligante amolece quando aquecido em condições padronizadas (Botaro e col., 2006).

Nesse ensaio, uma bola de aço de dimensões e peso especificados é colocada no centro de uma amostra de asfalto que está confinada dentro de um anel metálico padronizado. Todo o conjunto é colocado dentro de um banho de água num béquer. O banho é aquecido a uma taxa controlada de 5°C/minuto (equipamento ISL RB 36). Quando o asfalto amolece o suficiente para não mais suportar o peso da bola, a bola e o asfalto deslocam-se em direção ao fundo do béquer. A temperatura é marcada no instante em que a mistura amolecida toca a placa do fundo do conjunto padrão de ensaio. O teste é conduzido com duas amostras do mesmo material.

3.2.4.3. Índice de suscetibilidade térmica

A suscetibilidade térmica indica a sensibilidade da consistência dos ligantes asfálticos à variação de temperatura. Trata-se de uma propriedade importante dos ligantes asfálticos uma vez que se eles forem muito suscetíveis à variação de estado ou de propriedades frente à variação de temperatura, não serão desejáveis na pavimentação. Normalmente tem-se calculado para essa finalidade o índice de suscetibilidade térmica ou índice de penetração (*IP*) (Pfeiffer e Van Doormaal, 1936, Botaro e col., 2006 e Bernucci e col., 2007).

Pelo procedimento proposto em 1936 por Pfeiffer e Van Doormaal esse índice é determinado a partir do ponto de amolecimento (PA) do ligante e de sua penetração a 25°C, incluindo-se a hipótese que a penetração do ligante no seu ponto de amolecimento é de 800 (0,1mm).

Assumindo a hipótese da penetração (P) de qualquer ligante à temperatura correspondente ao ponto de amolecimento (PA) ser próxima de 800 (0,1mm), conforme Pfeiffer e Van Doormaal, a suscetibilidade térmica é definida simplesmente a partir da Equação 4, que é a forma de estimativa da suscetibilidade térmica dos ligantes que consta da especificação brasileira de ligantes asfálticos (Bernucci e col., 2007):

$$IP = \frac{500(\log P) + 20PA - 1951}{120 - 50\log(P) + PA} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

IP = Índice de Penetração (Suscetibilidade Térmica);

P = Penetração;

PA = Ponto de Amolecimento.

O *IP* nas especificações brasileiras pode variar de (-1,5) a (+0,7). Valores maiores que 0,7 indicam ligantes oxidados, ou seja, pouco sensíveis a elevadas temperaturas e quebradiços quando a temperatura é baixa e valores menores que -1,5 indicam ligantes muito sensíveis a altas temperaturas, ou seja, amolecem rapidamente (Botaro e col., 2006 e Bernucci e col., 2007).

3.2.5. Separação das principais frações do ligante: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.

A extração dos asfaltenos no presente estudo foi realizada através de um método adaptado da norma IP-143, que descreve a metodologia para quantificação destas frações pesadas em petróleo. O método para a extração consistiu em misturar 5,0 g de CAP e 5,0 g de CAP + 1% PPA com o solvente n-hexano na razão 1:40. A solução foi agitada por 1 hora em um agitador de bancada QUIMIS. Em seguida, o material foi retirado do agitador e filtrado, em filtro *Whatman* 1. O sólido retido no filtro foi submetido a lavagens sucessivas com n-hexano. Após algumas lavagens, o n-hexano foi substituído por tolueno para a extração dos asfaltenos. Em seguida, o tolueno foi evaporado, a uma temperatura de 70°C (Karacan, e col., 1999).

A solução dos maltenos do ligante puro foi percolada em uma coluna cromatográfica empacotada com 5,0 g de alumina e 10,0 g de sílica gel 60 Mesh (Klein

e col., 2006, Fernandes, 2007), as frações foram eluídas com os seguintes solventes: saturados com 40,0 mL n-hexano, aromáticos com 80 mL de tolueno e resinas com 50 mL de tolueno + metanol (80:20) (Klein e col., 2006).

3.2.6. Reação das frações do ligante com PPA

Realizou-se a reação das frações asfaltenos, aromáticos e resinas com poli (ácido fosfórico) na proporção de (5:1). A reação foi realizada com base nos trabalhos de Masson, 2008, Masson e Gagné, 2008, Masson e col., 2008 e Masson e Collins, 2009, a temperatura de 160 °C, sob atmosfera de nitrogênio durante 1 hora.

3.2.7. Caracterização das frações e dos produtos das reações

Para a caracterização das frações do ligante e dos produtos das reações realizou-se RMN ^1H das frações do ligante e também RMN ^{31}P dos produtos das reações com poli (ácido fosfórico) para avaliar as modificações ocorridas. Realizou-se também RMN ^1H e RMN ^{31}P do poli (ácido fosfórico) para a avaliação dos picos característicos dos grupos do PPA. Por fim, realizou-se o FTIR das amostras de asfaltenos do CAP e do CAP + 1% PPA, a fim de verificar a presença de fósforo na fração dos asfaltenos do ligante modificado com PPA.

3.2.8. Técnicas espectrométricas: infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN)

Todos os experimentos de FTIR foram realizados em espectrômetro da Shimadzu modelo IR-Prestige-21. Os espectros dos ligantes foram obtidos em pastilha de KBr, numa faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . A análise espectrométrica dos aditivos foi realizada como uma ferramenta na identificação dos principais grupos constituintes dos compostos e do produto da reação do LCC com o PPA na proporção de 2:1, respectivamente. As amostras foram analisadas por espectroscopia RMN de ^1H e RMN de ^{31}P em solução de clorofórmio deuterado. Os experimentos foram realizados em espectrômetro BRUKER DRX-500.

3.2.9. Análise térmica (TGA e DSC)

As curvas termogravimétricas (TGA) dos ligantes foram obtidas em um sistema Shimadzu TGA-50, utilizando-se de atmosfera inerte e oxidativa com fluxo de 50 mL/min. Aproximadamente 10 mg de amostra foi aquecida de 25 a 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Amostras dos ligantes foram analisadas em um sistema Shimadzu DSC-50, utilizando-se de um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Aproximadamente 10 mg destas amostras, na forma original, foram pesadas em uma balança Mettler e aquecidas em um forno à razão de 5°C/min, em uma faixa de temperatura que variou de -100 a 200°C.

3.2.10. Cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama (TLC-FID)

Foram preparadas soluções 1% m/v das amostras dos ligantes com 1% de PPA e com 2% de LCC antes e após RTFOT em diclorometano. Alíquotas de 1 µL foram aplicadas nos *rods* de quartzo revestidos por fina camada de sílica, por meio de seringa. Em seguida, o suporte contendo os *rods* foi colocado sequencialmente em cubas contendo fases móveis de polaridades crescentes, a saber: n-hexano, tolueno e diclorometano: metanol (57:3). Os tempos de eluição em cada cuba foram 40, 15 e 3 minutos, respectivamente. Depois de cada eluição, o suporte contendo os *rods* foi colocado em forno por 2 min à 150 °C para completa evaporação dos solventes. As frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) foram determinadas em equipamento IATROSCAN MK-6, com sistema detecção FID, fluxos de H₂ e ar de 160 mL/min e 2 mL/min, respectivamente, sensibilidade de 50 mV e velocidade de varredura de 30 s/rod. As determinações foram feitas em triplicata.

O índice de instabilidade coloidal (Ic) definido por Gaestel e col. (1971) foi utilizado para caracterizar o equilíbrio coloidal entre fases. Este índice é calculado conforme a Equação 5.

$$Ic = S+A / R+Ar$$

Equação 5

Onde:

Ic = Índice de Instabilidade Coloidal

S = Saturados

A = Asfaltenos

R = Resinas

Ar = Aromáticos

3.2.11. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A análise da massa molar dos ligantes foi realizada através da Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). Utilizou-se um sistema cromatográfico tipo HPLC da Shimadzu, constituído de uma bomba modelo LC-10AD funcionando isocriticamente com um detector de índice de refração modelo RID-6A, ambos da Shimadzu. A amostra e os padrões foram injetados em alíquotas de 50 μL . Foi empregada uma coluna Phenomenex, do tipo Phenogel LINEAR/MIXED 5U 10⁴R com 7,8 x 300 mm, empacotadas com o copolímero estireno-divinilbenzeno (SDVB). A fase móvel empregada foi o tolueno com o fluxo de 1 mL/min. O volume injetado de amostra foi de 50 μL . A curva de calibração para a determinação da massa molar dos picos foi construída utilizando padrões de poliestireno (Shodex-Showa denko), com as seguintes concentrações: c = 0,10% ($\bar{M}_w = 1,13 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$; $\bar{M}_w = 2,96 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$), c = 0,08% ($\bar{M}_w = 2,85 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$; $\bar{M}_w = 6,60 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$; $\bar{M}_w = 1,72 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$; $\bar{M}_w = 5,65 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$), c = 0,05% ($\bar{M}_w = 1,01 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$; $\bar{M}_w = 2,16 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$).

3.2.12. Ensaio mecânicos

3.2.12.1. Preparação e dosagem das misturas asfálticas

Foi utilizado um Compactador Giratório Superpave (CGS) da marca Troxler® (Figura 16) para a compactação dos corpos de prova (CP) utilizados nesse estudo (CAP, CAP + 1% PPA e CAP + 2% LCC). Os corpos de prova foram compactados para três esforços de compactação (número de giros): (1) N_{inicial} , (2) N_{projeto} e (3) $N_{\text{máximo}}$. O N_{inicial}

e $N_{\text{máximo}}$ são utilizados para avaliar a compatibilidade da mistura, pois são os esforços de compactação. Para a seleção do teor de ligante de projeto é utilizado o N_{projeto} . Estes valores são empregados em função do tráfego e variam de acordo a norma de dosagem Superpave. Neste trabalho, considerou-se o tráfego como de médio a alto (vias principais e rodovias rurais), consistindo, portanto de, $N_{\text{inicial}} = 8$ giros, $N_{\text{projeto}} = 100$ giros e $N_{\text{máximo}} = 160$ giros.

De acordo com a norma Superpave para dosagem de misturas asfálticas, deve-se determinar as alturas referentes dos corpos de prova para cada esforço de compactação (N_{inicial} , N_{projeto} e $N_{\text{máximo}}$) e, através das mesmas, estimar a massa específica da mistura asfáltica. Em seguida, corrigir a massa específica estimada através de um fator de correção tendo em vista que o corpo de prova é um cilindro cujas laterais apresentam rugosidade. O fator de correção é estabelecido como sendo a razão entre a massa específica aparente medida e a massa específica estimada no $N_{\text{máximo}}$.

Por fim, deve-se determinar a massa específica aparente corrigida em relação à massa específica máxima medida para cada número de giros e efetuar os cálculos referentes às propriedades volumétricas tendo como referência as propriedades de projeto especificadas no método Superpave (SHRP, 1994 e Bernucci e col., 2007).



Figura 16. Compactador giratório Superpave (CGS) (extraído de Ribeiro, 2011).

A Figura 17 mostra os passos utilizados durante a fabricação e a compactação das amostras conforme a metodologia Superpave.



Figura 17. Procedimento para compactação das amostras pelo método Superpave: (a) adição de ligante aos agregados, (b) mistura do ligante com os agregados, (c) envelhecimento à curto prazo em estufa, (d) colocação da mistura no molde cilíndrico, (e) colocação da mistura no compactador CGS e (f) extração do corpo de prova após compactação (colaboração de Ribeiro 2011).

3.2.12.2. *Ensaio Lottman modificado*

A metodologia utilizada para o ensaio de adesividade das amostras de ligante puro, modificado com 1% PPA e com 2% LCC foi realizada conforme procedimento descrito pela AASHTO T 283/99. Moldaram-se corpos de prova com volume de vazios (V_v) entre 6 e 8% no teor de ligante de projeto, em seguida, separaram-se os corpos de prova em dois grupos de no mínimo três cada: condicionado e não condicionado. Realizou-se o ensaio de resistência a tração (RT) para os corpos de prova referentes ao grupo não condicionado.

Realizou-se o condicionamento dos outros corpos de prova a uma pressão de vácuo residual de 250-650 mmHg no equipamento Rice de maneira a obter saturação entre 55 e 80% de água. O grau de saturação foi calculado dividindo-se o volume absorvido de água pelo V_v (cm^3). Cobriram-se os corpos de prova com um filme plástico. Os mesmos foram inseridos em sacos plásticos vedados contendo 10 mL de água destilada e submetidos a um ciclo de congelamento a -18°C por um período de 16 h, seguido de um ciclo de aquecimento em banho maria a 60°C por um período de $24 \pm$

1 h, após a retirada do filme e do saco plástico. Por fim, os corpos de prova foram imersos em outro banho a 25 °C por um período de 2 ± 1 h para estabilização da temperatura. Realizou-se o ensaio de RT para os corpos de prova logo após todo o ciclo de condicionamento, e por fim determinar a razão entre a resistência a tração (RRT), cujo valor corresponde a razão entre o valor de RT para o grupo condicionado e aquele referente ao grupo não condicionado.

A Figura 18 mostra as etapas conforme procedimento descrito na AASHTO T 283/99.

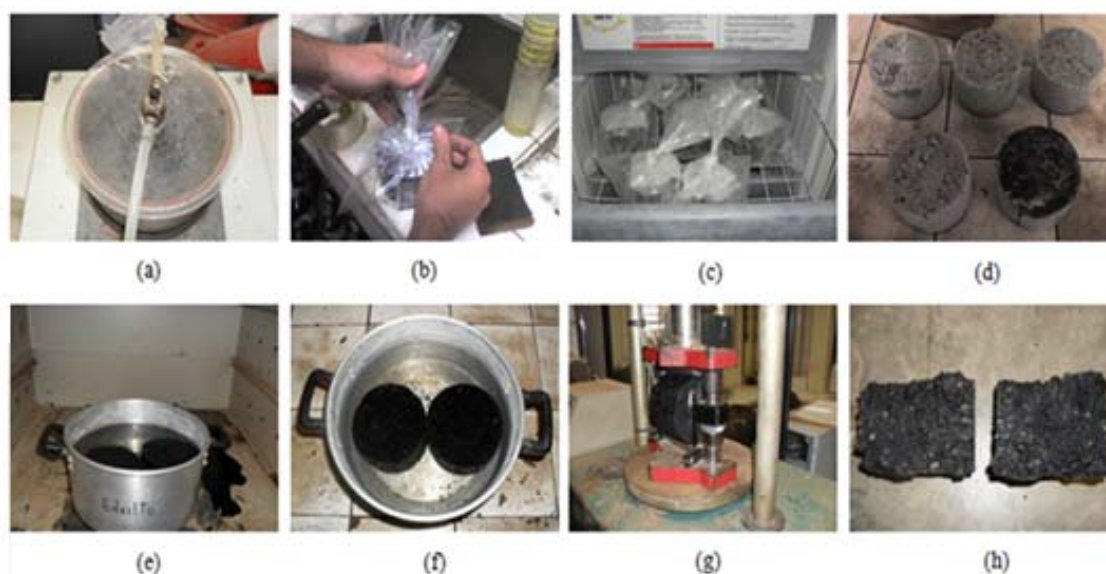


Figura 18. (a) corpos de prova submetidos à saturação à vácuo, (b) embalagem em sacos plásticos, (c) armazenamento em freezer, (d) amostras após ciclo de congelamento, (e) amostras submetidas a ciclo de aquecimento na estufa, (f) amostras após 24 h em estufa, (g) amostra submetida ao ensaio de RT e (h) corpo de prova após ruptura (colaboração de Ribeiro, 2011).

3.2.12.3. *Desgaste Cântabro*

O ensaio de desgaste Cântabro é normatizado pelo método de ensaio DNER-ME 383 (1999) permitindo avaliar, de maneira indireta, a resistência à desintegração de misturas asfálticas. Este ensaio utiliza o equipamento de abrasão *Los Angeles* (sem a utilização das esferas de aço) ao qual se submete o corpo de prova a 300 revoluções a uma velocidade de 33 rpm e à temperatura de 25 °C (Figura 19).



Figura 19. Equipamento de abrasão *Los Angeles* utilizado para o ensaio de desgaste Cântabro.

Compactou-se cinco corpos de prova com $V_v = 4\%$ pelo método de dosagem Superpave das amostras CAP, CAP + 1% PPA e CAP + 2% LCC. Inseriu-se um único corpo de prova de cada vez dentro do equipamento de abrasão *Los Angeles*, porém sem a utilização das esferas. Submeteu-se a amostra a 300 revoluções a uma velocidade de 33 rpm e à temperatura de 25 °C. Após as 300 revoluções, retirou-se o corpo de prova pesando-o em seguida. Determinou-se o desgaste da mistura asfáltica conforme mostra a Equação 6:

$$D = \frac{m - m'}{m'} \times 100$$

Equação 6

Onde:

D = Desgaste da mistura asfáltica em %;

m = Massa do CP, antes do ensaio em g;

m' = Massa do CP, após o ensaio em g.

3.2.12.4. Módulo de resiliência (MR)

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 perpendicular à carga aplicada, conforme representado na Figura 20.

Os corpos de prova das amostras contendo como ligante o CAP puro, CAP + 1% PPA e CAP + 2% LCC foram estabilizados à temperatura de $25\text{ °C} \pm 0,5$. 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). O ensaio é realizado apoiando-se o corpo de prova ao longo de suas geratrizes através de dois frisos de carga. Estes frisos são posicionados diametralmente se comparado à direção da compressão acarretando numa tração atuando de maneira perpendicular ao longo do plano diametral levando o corpo de prova a ruptura ao longo dessa direção.

Foram compactados cinco corpos de prova para cada mistura, $V_v = 4\%$ e método de dosagem Superpave.



Figura 20. Corpo de prova durante realização do ensaio de MR.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Viscosidade do ligante puro e dos ligantes modificados antes e após o envelhecimento simulado em estufa RTFOT

As medidas de viscosidade *Brookfield* em função da temperatura do ligante puro e dos ligantes modificados antes e após o RTFOT são apresentadas nas Figuras 21-23.

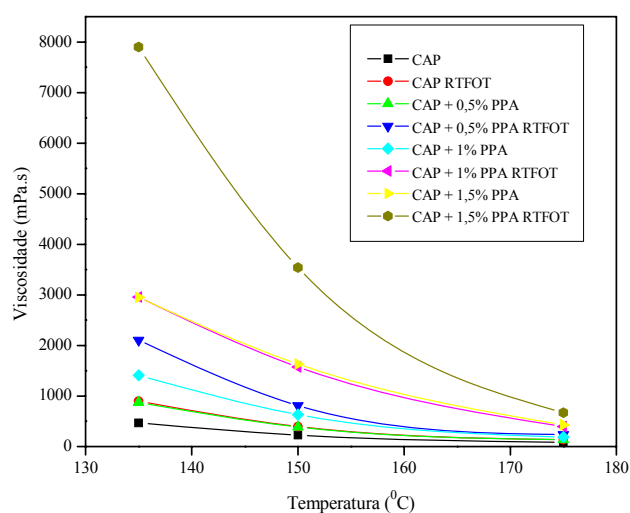


Figura 21. Viscosidade em função da temperatura do ligante puro e dos ligantes modificados por PPA antes e após o RTFOT.

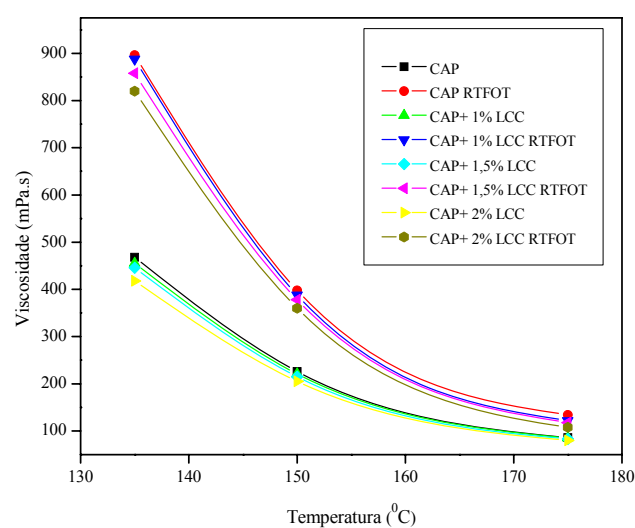


Figura 22. Viscosidade em função da temperatura do ligante puro e dos ligantes modificados por LCC antes e após o RTFOT.

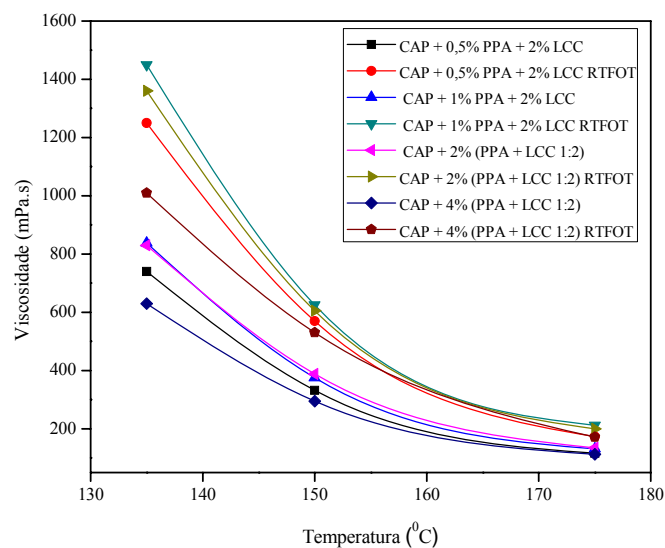
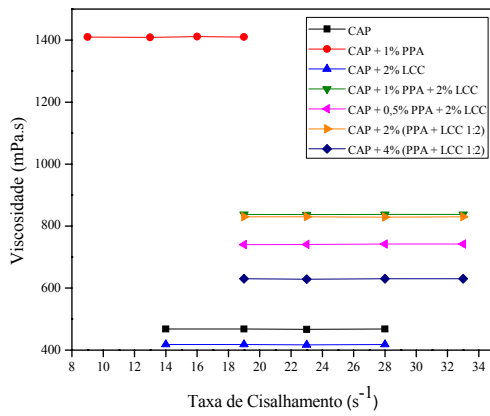


Figura 23. Viscosidade em função da temperatura dos ligantes modificados por PPA + LCC antes e após o RTFOT.

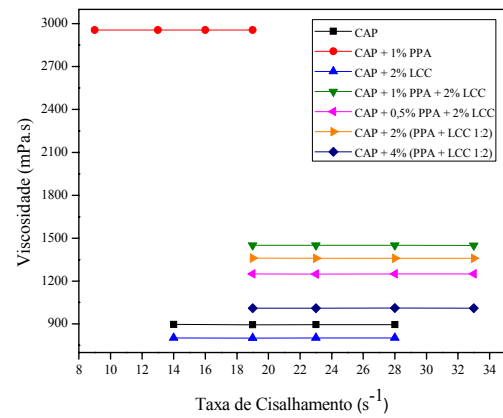
Para a escolha do teor de aditivo a ser utilizado na modificação com PPA e com LCC, separadamente, considerou-se a mistura com maior teor de aditivo e com valor de viscosidade a 135°C inferior a 3000 mPa.s (AASHTO MP1, 1998). Esse último critério é exigido para não dificultar os processos de bombeamento, bem como, manuseio e aplicação dos ligantes na pista. Dessa forma, com base nos valores de viscosidade (Figuras 21 e 22) os teores de aditivos que foram utilizados para a modificação foram: 1% PPA e 2% LCC.

Para as misturas com os dois aditivos combinados (CAP + 0,5% PPA + 2% LCC; CAP + 1% PPA + 2% LCC; CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2), os valores de viscosidade a 135°C encontrados foram inferiores a 3000 mPa.s (AASHTO MP1, 1998) (Figura 23). Com isso, todas as misturas com os dois aditivos combinados foram consideradas para os ensaios reológicos.

As Figuras 24-26 mostram os valores de viscosidade dos ligantes em função da taxa de cisalhamento antes e após o RTFOT. Essas medidas foram realizadas com o objetivo de se verificar o comportamento de fluxo dos ligantes nas temperaturas de 135, 150 e 175 °C antes e após RTFOT.

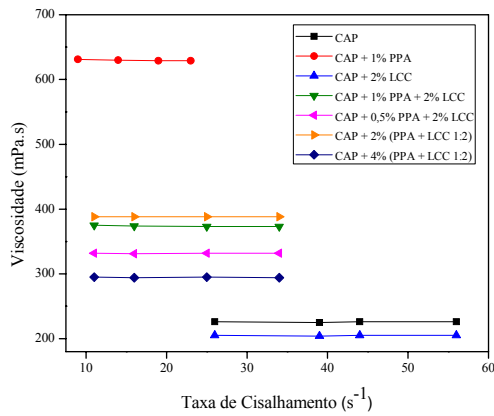


(A)

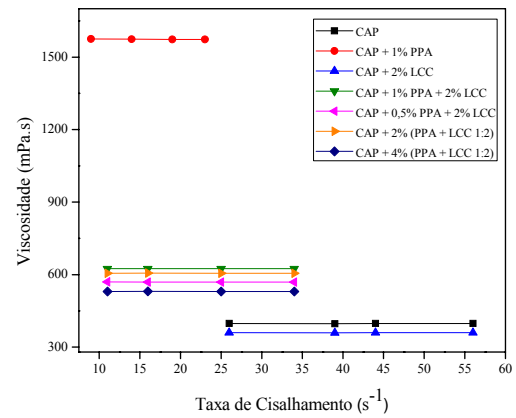


(B) RTFOT

Figura 24. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 135°C.

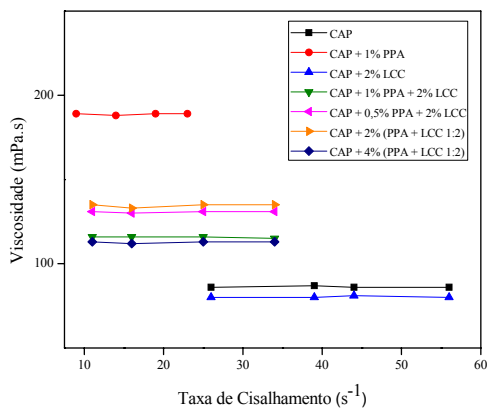


(A)

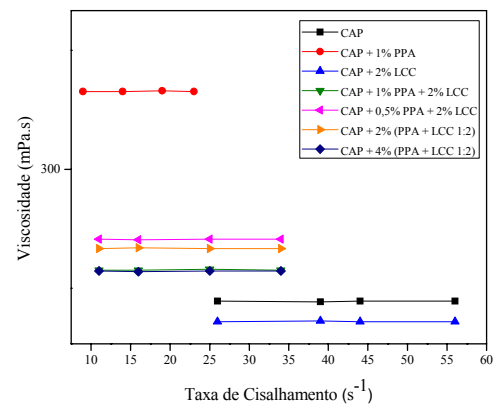


(B) RTFOT

Figura 25. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 150 °C.



(A)



(B) RTFOT

Figura 26. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 175°C.

Os resultados indicam que, nas condições de cisalhamento e nas temperaturas analisadas, todos os ligantes estudados apresentam um comportamento Newtoniano.

As Figuras 27 e 28 mostram os gráficos da viscosidade em função da temperatura, respectivamente, antes a após RTFOT, para o ligante puro e os ligantes modificados que foram selecionados neste trabalho para os estudos posteriores. Uma análise comparativa permite identificar que o CAP + 1% PPA é o ligante mais viscoso, sendo o CAP +2% LCC aquele que apresenta menor viscosidade.

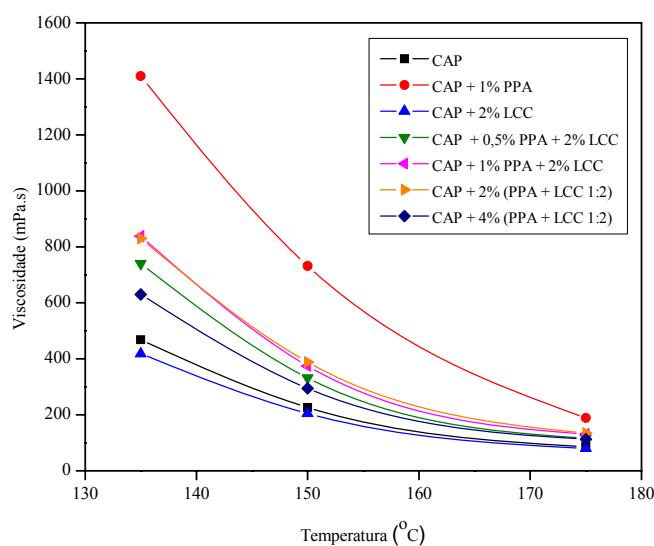


Figura 27. Viscosidade em função da temperatura do ligante puro e dos ligantes modificados por PPA, LCC e PPA + LCC antes do RTFOT.

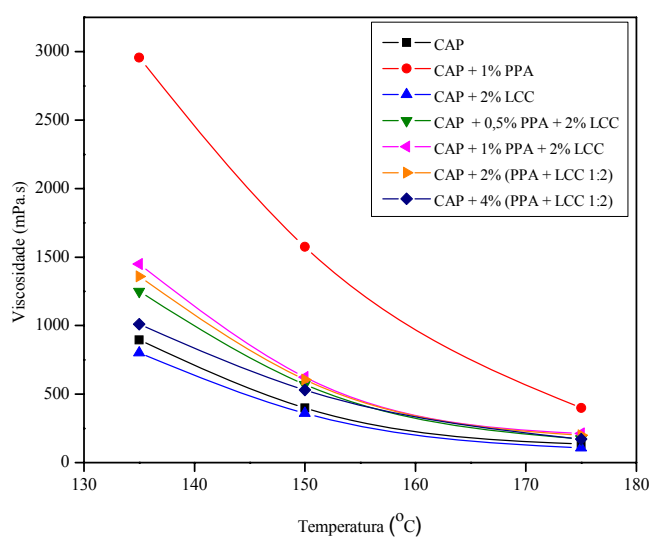


Figura 28. Viscosidade em função da temperatura do ligante puro e dos ligantes modificados por PPA, LCC e PPA + LCC após o RTFOT.

As Tabelas 5 e 6 mostram com maior precisão os valores de viscosidade encontrados para todos os ligantes antes e após o envelhecimento RTFOT, respectivamente.

Tabela 5. Valores de viscosidade em função da temperatura do ligante puro e dos ligantes modificados.

Amostra	Viscosidade 135°C (mPa.s)	Viscosidade 150°C (mPa.s)	Viscosidade 175°C (mPa.s)
CAP	468	226	86
CAP + 1% PPA	1410	732	189
CAP + 2% LCC	418	205	80
CAP + 0,5% PPA + 2% LCC	740	332	116
CAP + 1% PPA + 2% LCC	838	375	131
CAP + 2% (PPA + LCC 1:2)	830	388	135
CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)	630	295	113

Tabela 6. Valores de viscosidade em função da temperatura do ligante puro e dos ligantes modificados após RTFOT.

Amostra	Viscosidade 135°C (mPa.s)	Viscosidade 150°C (mPa.s)	Viscosidade 175°C (mPa.s)
CAP RTFOT	896	398	134
CAP + 1% PPA RTFOT	2956	1575	398
CAP + 2% LCC RTFOT	802	360	108
CAP + 0,5% PPA + 2% LCC RTFOT	1250	570	173
CAP + 1% PPA + 2% LCC RTFOT	1450	625	212
CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) RTFOT	1360	605	200
CAP + 4% (PPA + LCC 1:2) RTFOT	1010	530	172

CAP + PPA

Como mencionado anteriormente, os resultados mostraram que o ligante modificado por PPA apresentou valores de viscosidade mais altos em relação aos outros

ligantes estudados. Isto é uma característica típica de ligante modificado com esse aditivo (Leite e col., 2004). Esse comportamento é devido à característica do PPA que atua no ligante asfáltico aumentando o teor de asfaltenos - com a conversão de resinas nessas moléculas, com isso, tem-se um aumento na viscosidade (Orange e col., 2004 e Baumgardner e col., 2005).

CAP + LCC

A adição de LCC diminuiu a viscosidade do ligante asfáltico. Provavelmente, as propriedades surfactantes do LCC, induziram a um rearranjo das moléculas diminuindo assim a viscosidade da mistura (Nadkarni e col., 1985, Bringel, 2007, Rodrigues e col., 2009).

CAP + PPA + LCC

Verifica-se no gráfico da Figura 27 e na Tabela 5, que os ligantes modificados pela combinação dos dois aditivos (CAP + 0,5% PPA + 2% LCC, CAP + 1% PPA + 2% LCC, CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)) apresentam valores de viscosidade mais altos em relação ao ligante puro e ao modificado apenas com LCC. Isto é uma característica associada aos ligantes modificados com PPA (Leite e col., 2004), como já mencionado. No entanto, com a adição de LCC ao CAP + PPA, ocorre uma redução dos valores das viscosidades em relação ao ligante modificado apenas por PPA. Este fato deve estar associado às características surfactantes apresentadas pelo LCC, em função da natureza química de seus constituintes (grupos polares e apolares na composição) (Nadkarni e col., 1985, Bringel, 2007, Rodrigues e col., 2009), e pode contribuir para a diminuição do gasto energético nas etapas de processamento do ligante (CAP + PPA).

Observa-se ainda que quando é aumentado o teor de LCC nas misturas com PPA (CAP + 0,5% PPA + 2% LCC e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2), tem-se uma diminuição ainda maior na viscosidade, sendo mais pronunciado o efeito do LCC.

Efeito do envelhecimento RTFOT

Observa-se nos valores obtidos após RTFOT que as amostras sofreram um aumento nos valores de viscosidade (Figura 28 e Tabela 6), indicando um endurecimento dos ligantes após o processo envelhecimento. Esse comportamento é esperado e está relacionado à diminuição da parte aromática e consequente aumento do

conteúdo de resinas - que tornam a gerar asfaltenos, dessa forma, causando um aumento da viscosidade dos ligantes asfálticos e endurecimento. As modificações das propriedades reológicas dos ligantes durante o processo de envelhecimento dependem basicamente de mudanças na composição de aromáticos, resinas e asfaltenos (Farcas, 1998, Mastrofini e Scarsella, 2000).

Os ligantes modificados que apresentam o LCC na composição (CAP + 2% LCC, CAP + 0,5% PPA + 2% LCC, CAP + 1% PPA + 2% LCC, CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)) apresentaram menores valores de viscosidade (antes e após RTFOT), em relação ao ligante modificado apenas com PPA. Tal comportamento é induzido pelas características surfactantes e pela presença de grupamentos fenólicos no LCC que apresenta características antioxidantes, já reportadas na literatura (Nadkarni e col., 1985, Dantas, 2000, Dantas e col., 2003, Bringel, 2007, Rodrigues e col., 2009).

4.1.1. Índice de envelhecimento

O índice de envelhecimento (IE) foi obtido em função da relação de viscosidades entre o ligante antes e após o envelhecimento simulado. Os IEs, calculado após o envelhecimento RTFOT, para os ligantes puro e modificados são apresentados na Tabela 7 em termos da viscosidade a 135 °C.

Tabela 7. Mudanças na viscosidade dos ligantes após RTFOT.

Amostra	Viscosidade a 135 °C (cP)		Índice de Envelhecimento
	Antes RTFOT	Após RTFOT	Após RTFOT/Antes RTFOT
CAP	468	896	1,9
CAP + 1% PPA	1410	2956	2,1
CAP + 2% LCC	418	802	1,9
CAP + 0,5% PPA + 2% LCC	740	1250	1,7
CAP + 1% PPA + 2% LCC	838	1450	1,7
CAP + 2% (PPA + LCC 1:2)	830	1360	1,6
CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)	630	1010	1,6

De acordo com os dados da Tabela 7, verifica-se que o comportamento reológico dos ligantes asfálticos após o ensaio de envelhecimento RTFOT, como esperado,

apresentou um aumento da viscosidade. Observa-se também que os ligantes contendo LCC e PPA combinados (CAP + 0,5% PPA + 2% LCC, CAP + 1% PPA + 2% LCC, CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)) apresentaram uma maior resistência ao envelhecimento em relação ao ligante puro e aos ligantes modificados apenas com 1 dos aditivos (CAP + 1% PPA e CAP + 2% LCC). Os ligantes modificados com os dois aditivos combinados (destacando os ligantes com o produto da reação PPA + LCC (1:2) nos teores de 2 e 4%) foram mais resistentes ao envelhecimento. Este dado mostra um sinergismo entre os dois aditivos, pois tem-se um aumento no valor da viscosidade, influenciado pelo PPA e uma diminuição no envelhecimento provocado pela atividade antioxidante do LCC.

4.1.2. Temperatura de usinagem e compactação (TUC)

As Figuras 29-35 mostram os resultados obtidos de TUC para os ligantes utilizando os dados de viscosidade nas temperaturas de 135, 150 e 175 °C. Os valores de TUC são indicados na Tabela 8.

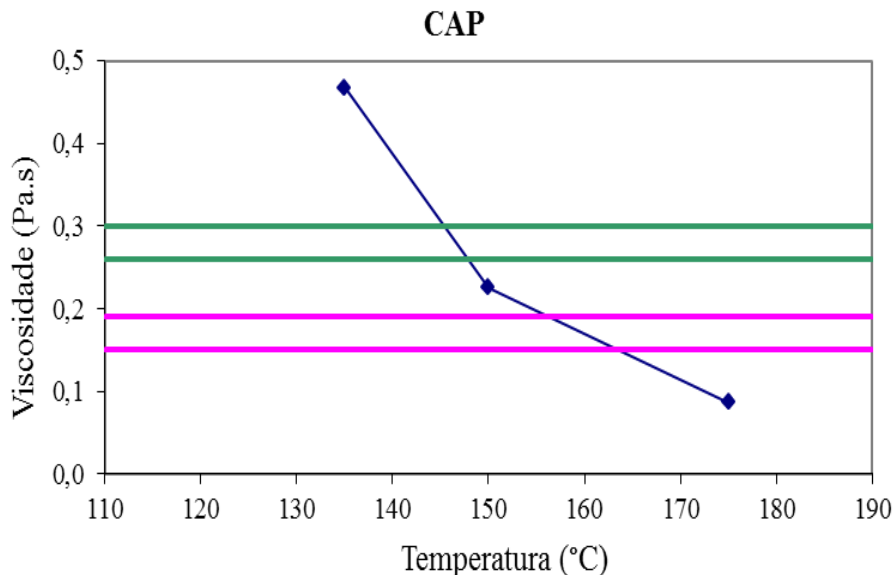


Figura 29. Gráfico da viscosidade em função da temperatura para determinação da temperatura de usinagem e compactação do ligante puro.

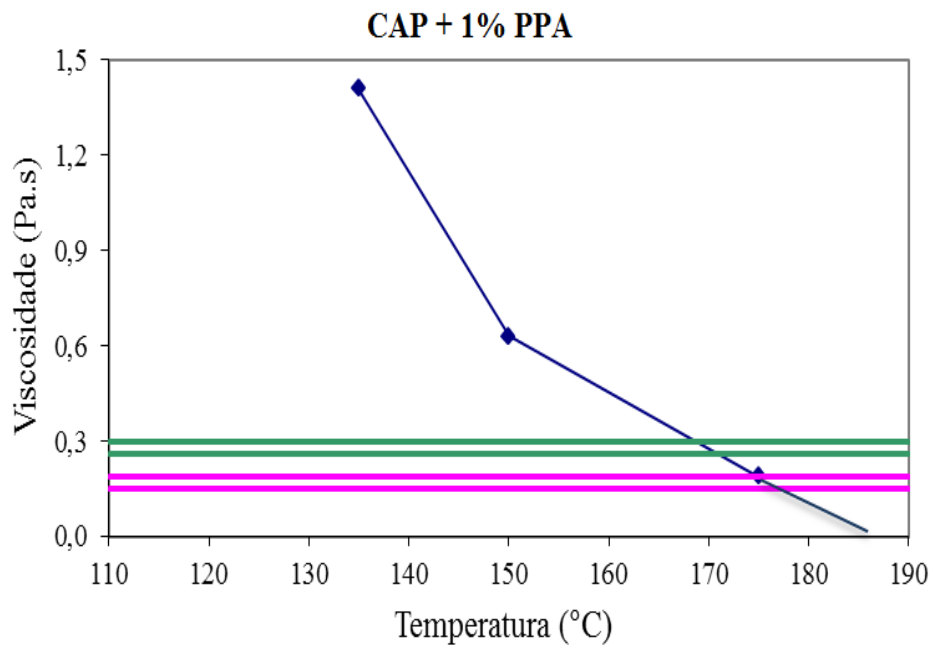


Figura 30. Gráfico da viscosidade em função da temperatura para determinação da temperatura de usinagem e compactação do ligante modificado com 1% PPA.

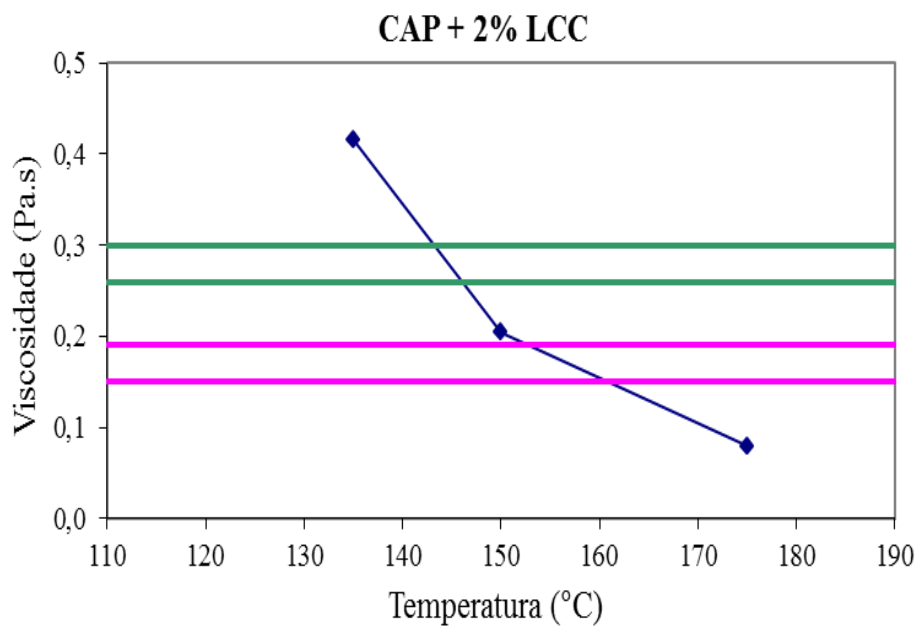


Figura 31. Gráfico da viscosidade em função da temperatura para determinação da temperatura de usinagem e compactação do ligante modificado com 2% LCC.

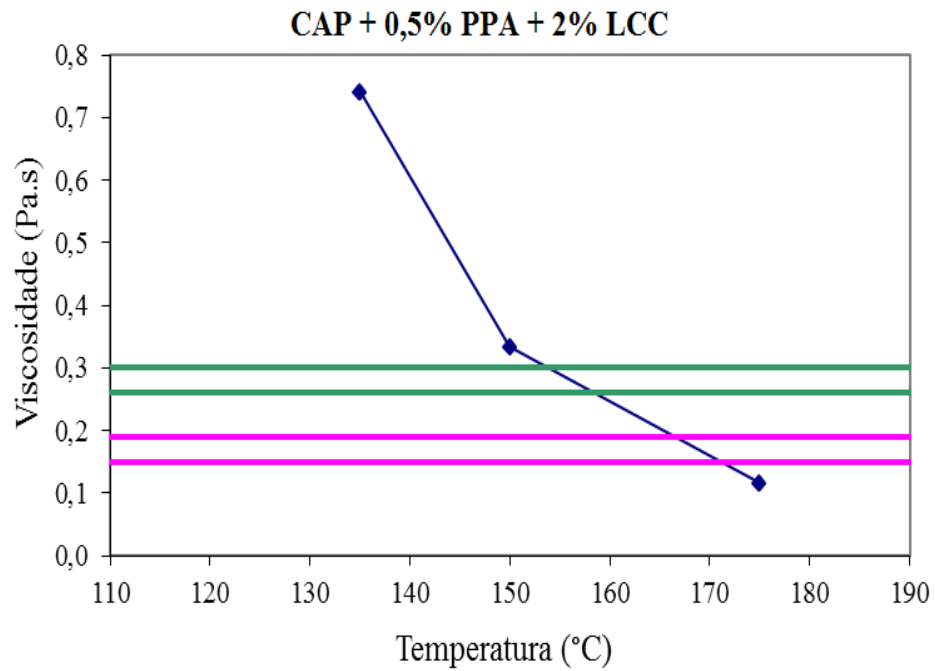


Figura 32. Gráfico da viscosidade em função da temperatura para determinação da temperatura de usinagem e compactação do ligante modificado com 0,5% PPA + 2% LCC.

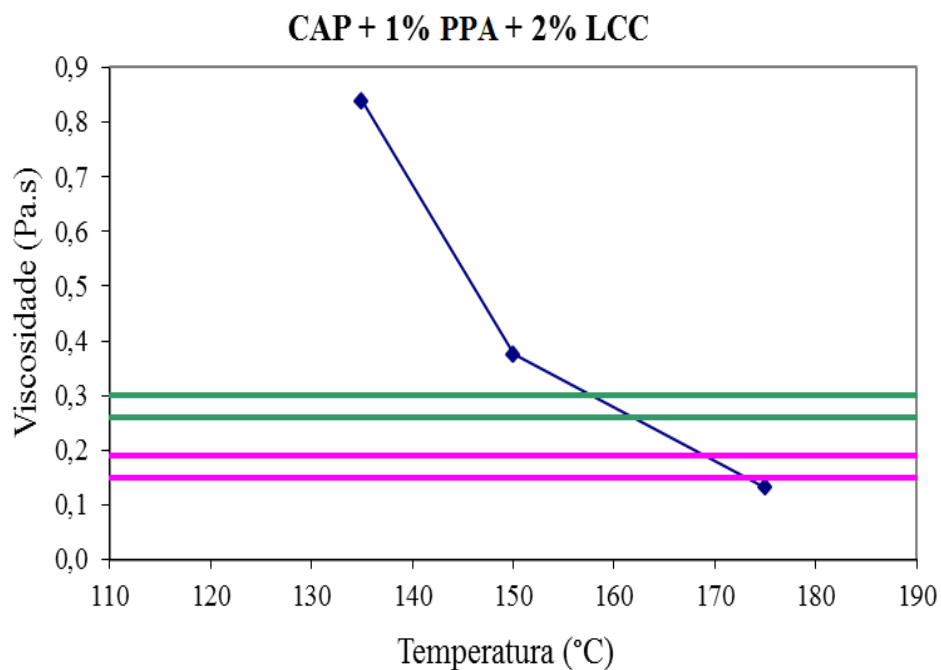


Figura 33. Gráfico da viscosidade em função da temperatura para determinação da temperatura de usinagem e compactação do ligante modificado com 1% PPA + 2% LCC.

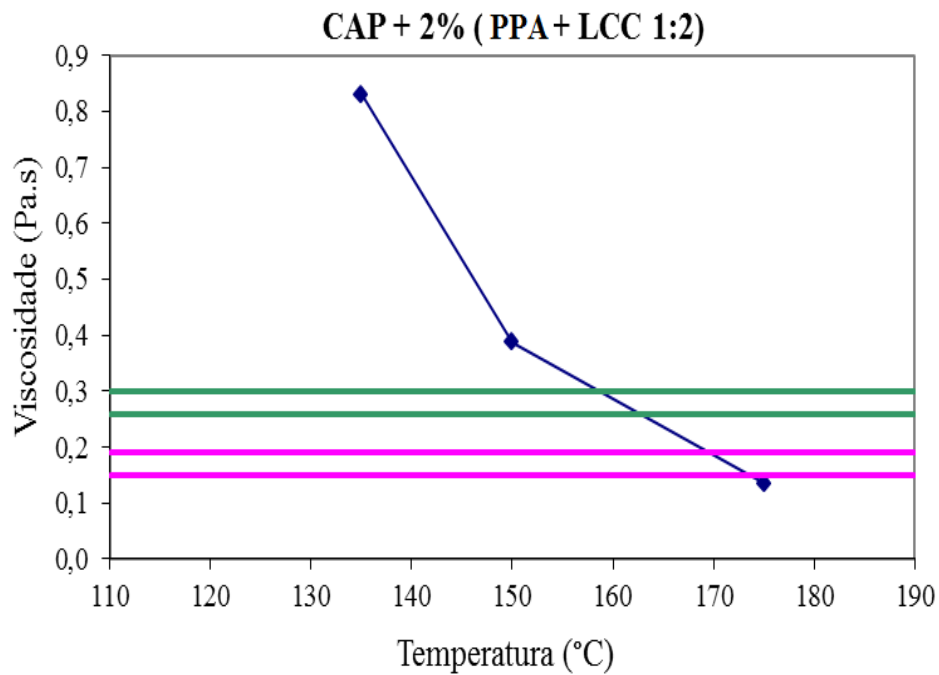


Figura 34. Gráfico da viscosidade em função da temperatura para determinação da temperatura de usinagem e compactação do ligante modificado com 2% (PPA + LCC 1:2).

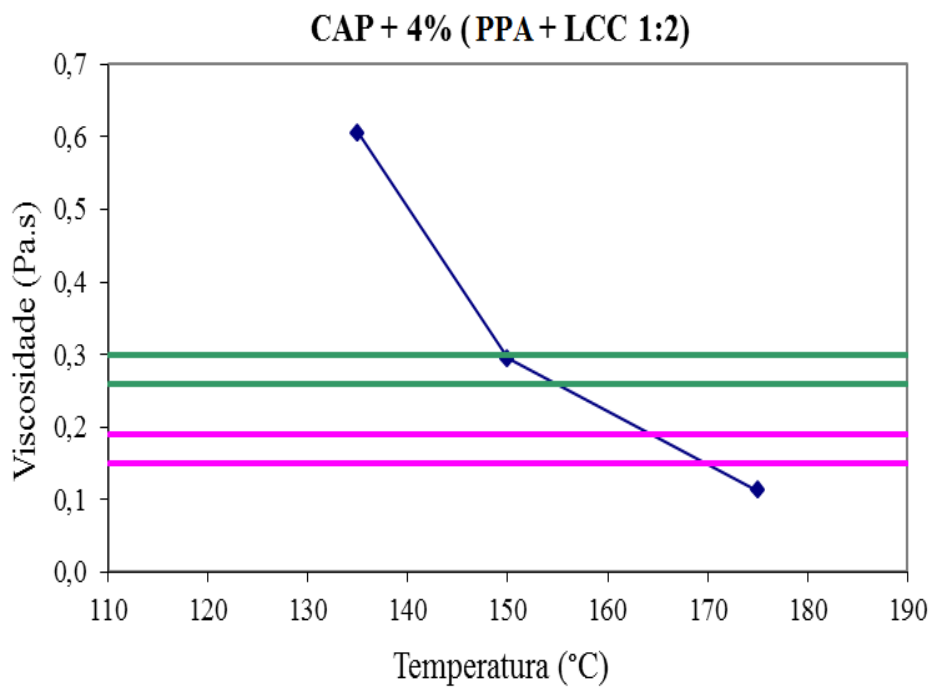


Figura 35. Gráfico da viscosidade em função da temperatura para determinação da temperatura de usinagem e compactação do ligante modificado com 4% (PPA + LCC 1:2).

Tabela 8. Temperatura de usinagem e compactação dos ligantes.

Amostra	Faixa de Usinagem °C	Faixa de Compactação °C
CAP	157-163	145-148
CAP + 1% PPA	175-177	169-171
CAP + 2% LCC	153-160	143-146
CAP + 0,5% PPA + 2% LCC	167-171	154-158
CAP + 1% PPA + 2% LCC	169-173	158-162
CAP + 2% (PPA + LCC 1:2)	171-173	158-163
CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)	164-170	150-155

Observou-se um aumento da TUC do ligante com a adição do PPA (Tabela 8). Considerando-se a faixa de temperatura normalmente utilizada na prática (145 a 165°C), o ligante modificado por PPA apresenta TUC muito elevada. Tal fato está relacionado ao aumento na viscosidade provocado pela adição de PPA ao ligante asfáltico, já reportado na literatura por Grande e col. (2009), que observou um aumento de 19° C na TUC do ligante modificado por PPA em relação ao ligante puro.

Com a adição de LCC observou-se uma diminuição da TUC em relação ao ligante modificado por PPA (CAP + 2% LCC, CAP + 0,5% PPA + 2% LCC, CAP + 1% PPA + 2% LCC, CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2). Observa-se ainda que, quando o teor de LCC é aumentado nas misturas com PPA (CAP + 0,5% PPA + 2% LCC e CAP + 4 % (PPA + LCC 1:2), tem-se uma diminuição maior na TUC, e, portanto, o efeito do LCC é mais pronunciado.

Quando são utilizadas altas temperaturas de usinagem e compactação, como ocorre nos ligantes modificados por PPA, alguns riscos relacionados, por exemplo, a formação e a liberação de gases e compostos voláteis potencialmente tóxicos (Fernandes, 2007) podem comprometer a saúde dos trabalhadores envolvidos e o meio ambiente. Outra possibilidade é que temperaturas mais elevadas levem à oxidação excessiva do ligante e favoreça o envelhecimento precoce do mesmo (Bringel, 2007). Deste modo, a adição do LCC ao ligante modificado por PPA pode minimizar estes riscos.

4.1.3. Energia de ativação de fluxo e suscetibilidade térmica

As Figuras 36 e 37 mostram os gráficos de Arrhenius obtidos para os ligantes antes e após o envelhecimento RTFOT. Estes gráficos permitem calcular a energia de ativação de fluxo (E_{af}) que pode ser correlacionada com a suscetibilidade térmica dos ligantes (Coe e Cui, 2001 e Salomon e Huachun, 2003).

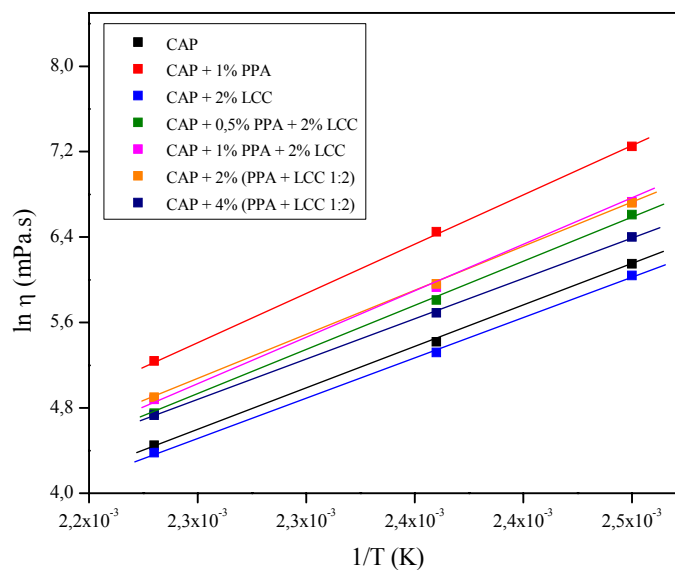


Figura 36. Gráfico para a obtenção da inclinação da reta dos ligantes.

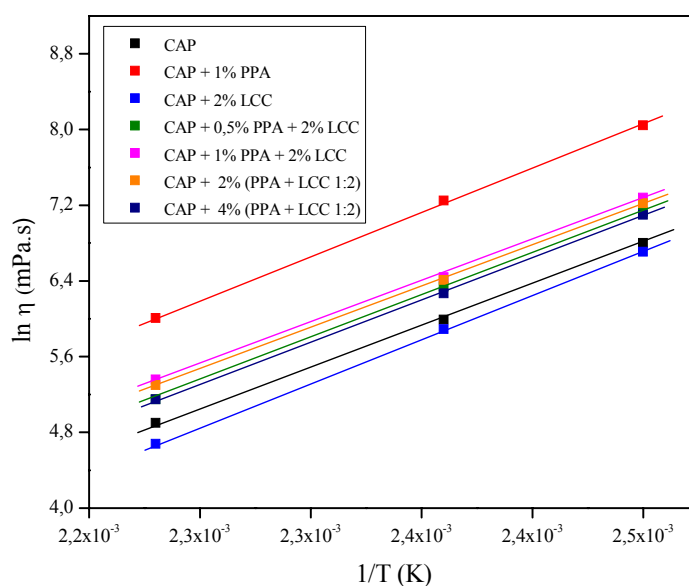


Figura 37. Gráfico para a obtenção da inclinação da reta dos ligantes após RTFOT.

A energia de ativação de fluxo (E_{af}) foi calculada multiplicando-se a inclinação da reta pela constante universal dos gases (R), conforme discutido anteriormente na Equação 3. A Tabela 9 indica os valores da E_{af} encontrados para os ligantes antes e após RTFOT.

Tabela 9. Valores da energia de ativação de fluxo dos ligantes antes e após RTFOT.

Amostra	Antes RTFOT E_{af} (kJ/mol)	Após RTFOT E_{af} (kJ/mol)
CAP	64	72
CAP + 1,0% PPA	76	78
CAP + 2,0% LCC	62	67
CAP + 0,5% PPA + 2% LCC	64	71
CAP + 1% PPA + 2% LCC	72	74
CAP + 2% (PPA + LCC 1:2)	71	73
CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)	63	70

CAP + PPA

A modificação do ligante pelo PPA levou a maiores valores da E_{af} em relação ao ligante puro e aos outros ligantes modificados. Tal comportamento se deve ao fato de que o PPA aumentou a viscosidade dos ligantes (Coe e Cui, 2001 e Salomon e Huachun, 2003).

CAP + LCC

O ligante modificado apenas com LCC (CAP + 2% LCC) apresentou os menores valores da E_{af} em relação aos outros ligantes (Tabela 05). O fato do LCC diminuir a viscosidade do ligante pode ter influência sobre redução da energia de ativação de fluxo.

CAP + PPA + LCC

Novamente, observa-se um sinergismo na ação dos dois aditivos, pois as misturas com LCC (CAP + 0,5% PPA + 2% LCC, CAP + 1% PPA + 2% LCC, CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2) apresentaram menores valores em relação ao ligante modificado apenas com PPA. O aumento da viscosidade, influenciado pelo PPA, foi inibido pelo LCC (Nadkami e col., 1985, Bringel, 2007 e Rodrigues e

col., 2009). Tal fato está condizente com o estudo de Nascimento e col. (2008) que observou uma redução na E_{af} de ligantes modificados com polímeros após a adição de LCC.

Efeito do envelhecimento RTFOT

Verifica-se, de acordo com os valores da Tabela 9, que o envelhecimento RTFOT aumenta a energia de ativação de fluxo dos ligantes. Este incremento pode ser devido à oxidação que provoca um aumento na quantidade de moléculas polares presentes no ligante asfáltico, e uma concentração elevada dessas moléculas proporciona um aumento das forças intermoleculares que, por sua vez, conduzem a interações mais fortes, aumentando assim a energia de ativação de fluxo (Coe e Cui, 2001 e Salomon e Huachun, 2003).

As amostras modificadas com LCC (CAP + 2% LCC, CAP + 0,5% PPA + 2% LCC, CAP + 1% PPA + 2% LCC, CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)) apresentaram menores valores de E_{af} após o envelhecimento, em relação à amostra modificada apenas com PPA. Tal fato pode ser devido à presença de grupamentos fenólicos no LCC que apresenta características antioxidantes (Dantas, 2000, Dantas e col., 2003). Aparentemente, o LCC possui a capacidade de reduzir o envelhecimento da mistura asfáltica através da interação com compostos polares reativos presentes no ligante.

Quando a energia de ativação de fluxo se apresenta alta tem-se um ligante asfáltico mais sensível às variações de temperatura (Coe e Cui, 2001 e Salomon e Huachun, 2003). Pode-se considerar a seguinte ordem em relação à suscetibilidade térmica para os ligantes asfálticos estudados antes e após envelhecimento RTFOT: CAP + 2% LCC < CAP + 4% (PPA + LCC 1:2) < CAP + 0,5% PPA + 2% LCC < CAP < CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) < CAP + 1% PPA + 2% LCC < CAP+1% PPA.

4.2. Ensaio reológico em reômetro de cisalhamento dinâmico

4.2.1. Grau de desempenho (PG)

Os valores de $G^*/\text{sen } \delta$ e do grau de desempenho (PG) são mostrados nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10. Valores do $G^*/\text{sen } \delta$ dos ligantes investigados.

Temperatura °C	46	52	58	64	70	76	82	88
CAP ($G^*/\text{sen } \delta$)								
Original (kPa)	32,2	13,9	6,1	3,4	1,3	0,6	0,3	0,2
RTFOT	77,5	34,9	15,9	7,3	3,4	1,6	0,8	0,4
CAP + 1% PPA ($G^*/\text{sen } \delta$)								
Original (kPa)	103,2	53,1	27,2	14,0	7,2	3,7	1,9	1,1
RTFOT	127,5	65,2	38,7	24,9	12,7	6,0	3,1	1,5
CAP + 2% LCC ($G^*/\text{sen } \delta$)								
Original (kPa)	30,2	12,7	5,9	3,2	1,1	0,6	0,4	0,2
RTFOT	72,3	33,8	14,8	7,1	3,1	1,5	0,7	0,3
CAP + 0,5% PPA + 2% LCC ($G^*/\text{sen } \delta$)								
Original (kPa)	100,6	54,7	27,1	12,9	5,4	2,8	1,1	0,8
RTFOT	115,3	61,9	29,9	14,7	6,8	3,2	1,7	1,0
CAP + 1% PPA + 2% LCC ($G^*/\text{sen } \delta$)								
Original (kPa)	101,2	51,2	25,3	13,5	6,4	3,4	1,8	1,1
RTFOT	125,2	63,7	35,4	22,8	11,5	5,4	2,7	1,5
CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) ($G^*/\text{sen } \delta$)								
Original (kPa)	98,4	47,5	22,6	11,8	5,7	2,8	1,4	0,8
RTFOT	120,2	61,4	33,2	20,5	10,4	5,2	2,5	1,4
CAP + 4% (PPA + LCC 1:2) ($G^*/\text{sen } \delta$)								
Original (kPa)	60,6	29,7	13,8	6,5	3,4	1,1	0,8	0,6
RTFOT	100,8	60,4	28,5	13,8	6,4	3,0	1,5	1,0

Tabela 11. Grau de desempenho (PG) dos ligantes antes e após RTFOT.

Amostra	T (°C) onde $G^*/\text{sen}\delta$ não-envelhecido > 1,0 kPa	T (°C) onde $G^*/\text{sen}\delta$ após RTFOT > 2,2 kPa	PG
CAP	70	70	70
CAP + 1% PPA	88	82	82
CAP + 2% LCC	76	76	76
CAP + 0,5% PPA + 2% LCC	82	76	76
CAP + 1% PPA + 2% LCC	88	82	82
CAP + 2%(PPA + LCC 1:2)	82	82	82
CAP + 4%(PPA + LCC 1:2)	76	76	76

Observou-se um aumento no valor do PG para os ligantes modificados, sendo esse aumento mais pronunciado nas amostras (CAP + 2% (PPA + LCC 1:2), CAP + 1% PPA + 2% LCC e CAP + 1% PPA), onde tem-se um maior teor de PPA (Bennert e Martin, 2011). Para as amostras (CAP + 4% (PPA + LCC 1:2), CAP + 0,5% PPA + 2% LCC e CAP + 2% LCC) tem-se valores menores de PG, provavelmente, devido ao LCC, que está presente em maior quantidade nessas misturas.

4.2.2. Curvas mestras

A dependência do módulo complexo (G^*) em função da frequência para os ligantes foi avaliada utilizando-se as curvas mestras. As Figuras 38 e 39 e a Tabela 12 (quantas vezes aumentou o G^* após RTFOT) 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 e col., 1994 e Polacco e col., 2003).

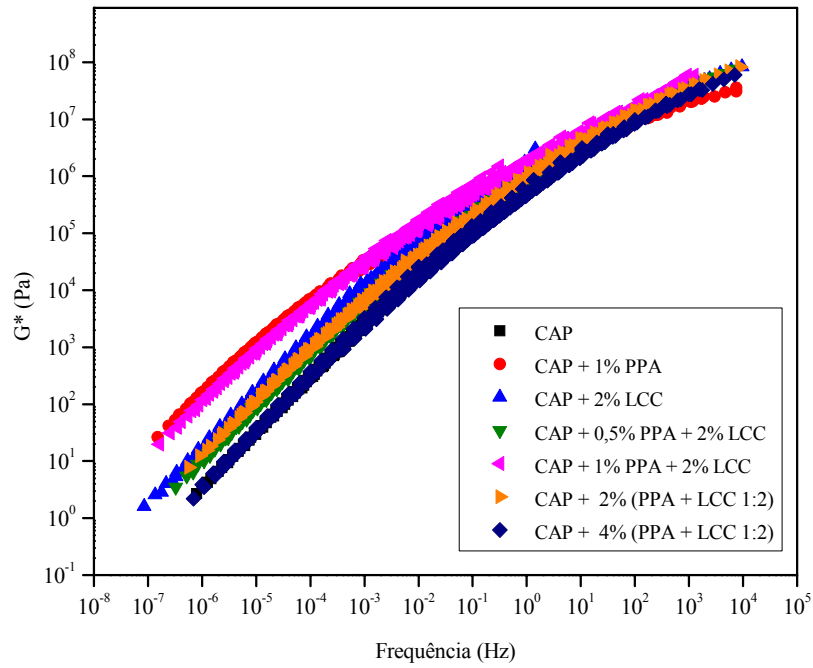


Figura 38. Curva mestra do G^* em função da frequência dos ligantes antes do RTFOT.

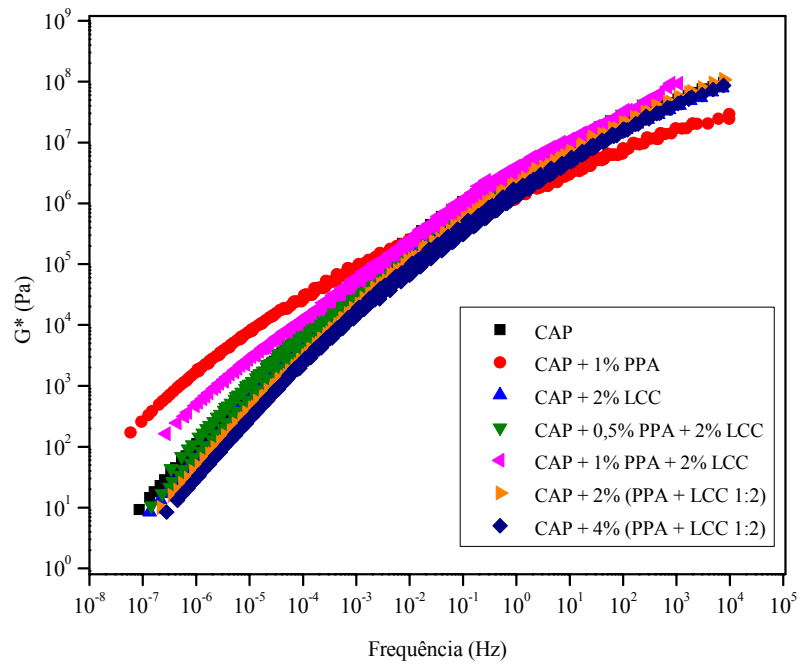


Figura 39. Curva mestra do G^* em função da frequência dos ligantes após RTFOT.

Tabela 12. Valores de G^* em função da frequência dos ligantes antes e após RTFOT.

G^* a 25 °C (Pa)							
Frequência (Hz)	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0	10^1	10^2	10^3
CAP							
Original	$2,5 \times 10^3$	$1,6 \times 10^4$	$1,0 \times 10^5$	$5,7 \times 10^5$	$2,8 \times 10^6$	$1,1 \times 10^7$	$2,3 \times 10^7$
RTFOT	20,9	11,4	7,2	4,3	3,1	2,8	1,8
CAP + 1% PPA							
Original	$1,5 \times 10^4$	$6,2 \times 10^4$	$2,1 \times 10^5$	$1,2 \times 10^6$	$3,7 \times 10^6$	$1,0 \times 10^7$	$2,1 \times 10^7$
RTFOT	19,5	9,8	4,7	1,9	1,5	1,4	1,2
CAP + 2% LCC							
Original	$2,6 \times 10^3$	$2,0 \times 10^4$	$1,2 \times 10^5$	$6,1 \times 10^5$	$3,2 \times 10^6$	$1,2 \times 10^7$	$2,3 \times 10^7$
RTFOT	17,6	8,3	3,8	1,8	1,2	1,2	1,0
CAP + 0,5% PPA + 2% LCC							
Original	$3,4 \times 10^3$	$2,3 \times 10^4$	$1,5 \times 10^5$	$5,9 \times 10^5$	$2,8 \times 10^6$	$7,2 \times 10^6$	$1,9 \times 10^7$
RTFOT	13,8	7,5	3,0	1,7	1,1	1,0	1,1
CAP + 1% PPA + 2% LCC							
Original	$1,3 \times 10^4$	$6,3 \times 10^4$	$3,9 \times 10^5$	$1,2 \times 10^6$	$4,6 \times 10^6$	$1,2 \times 10^7$	$2,8 \times 10^7$
RTFOT	13,7	6,4	2,6	1,7	1,0	1,1	1,0
CAP + 2% (PPA + LCC 1:2)							
Original	$6,5 \times 10^3$	$4,1 \times 10^4$	$1,8 \times 10^5$	$8,2 \times 10^5$	$3,5 \times 10^6$	$9,1 \times 10^6$	$2,2 \times 10^7$
RTFOT	6,7	2,9	2,3	1,5	0,9	1,0	1,0
CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)							
Original	$2,5 \times 10^3$	$1,7 \times 10^4$	$1,0 \times 10^5$	$5,6 \times 10^5$	$2,9 \times 10^6$	$1,1 \times 10^7$	$2,2 \times 10^7$
RTFOT	12,2	6,0	3,4	1,6	1,1	0,9	0,9

Verifica-se a partir da Figura 38 e da Tabela 12, que para os ligantes asfálticos modificados há um aumento no módulo complexo G^* em baixas frequências (altas temperaturas). O aumento mais pronunciado no G^* ocorre nos ligantes modificados com maior teor de PPA. Na presença de LCC observa-se o aumento de G^* em relação ao ligante puro, embora, menos pronunciado que na presença do PPA. Este aumento em relação ao ligante puro, provavelmente, está associado à polimerização sofrida pelo LCC em altas temperaturas (Trevisan e col., 2006). O aumento do módulo complexo está associado a uma maior resistência à deformação permanente a temperaturas altas (Ouyang e col., 2006, Bringel, 2007).

Efeito do envelhecimento RTFOT

Observa-se na Figura 39 e na Tabela 12, que ocorre um aumento mais pronunciado no G^* para o ligante puro e modificados com PPA (notadamente, CAP + 1% PPA e CAP + 1% PPA + 2% LCC) após o envelhecimento, especialmente em altas temperaturas (baixas frequências). Com o processo de envelhecimento há um aumento das interações polares e, conseqüentemente, o endurecimento do ligante caracterizado pelo aumento da rigidez. Para asfaltos envelhecidos ainda há diferenças no valor do módulo complexo entre o ligante modificado e o não-modificado, especialmente em baixas frequências (Ruan e col., 2003 e Bringel, 2007).

Para os ligantes modificados por LCC (CAP + 2% LCC, CAP + 0,5% PPA + 2% LCC e CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)) observa-se um aumento menos pronunciado de G^* nas amostras após RTFOT e, conseqüentemente, os ligantes apresentam menor rigidez. Provavelmente, devido às características antioxidantes do LCC (Dantas, 2000; Dantas e col., 2003), o envelhecimento foi menos pronunciado.

A tangente de delta ($\tan \delta$) é outro importante parâmetro reológico para o ligante asfáltico. Alguns autores consideram essa medição mais apropriada em razão de ser mais sensível a variações físicas (estruturais) e químicas do que o módulo complexo (Partal e col., 1999, Airey, 2002, Ruan e col., 2003). A $\tan \delta$ é proporcional à relação da energia dissipada e armazenada, isto é, a relação dos componentes viscosos e elásticos do material (Partal e col., 1999, Ruan e col., 2003). As Figuras 40 e 41 e a Tabela 13 (quantas vezes diminuiu a $\tan \delta$ após RTFOT) mostram as curvas mestras da $\tan \delta$ para os ligantes.

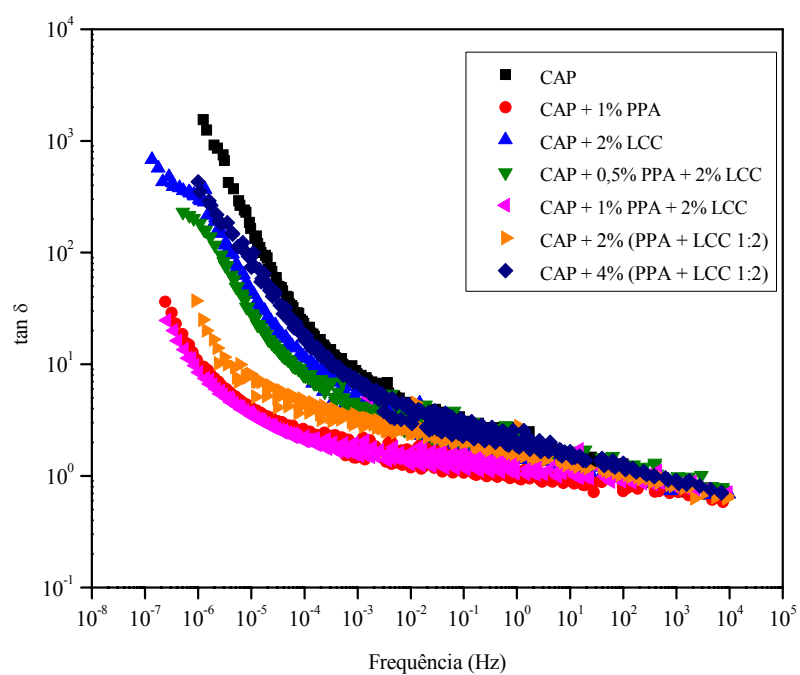


Figura 40. Curva mestra da $\tan \delta$ em função da frequência dos ligantes antes do RTFOT.

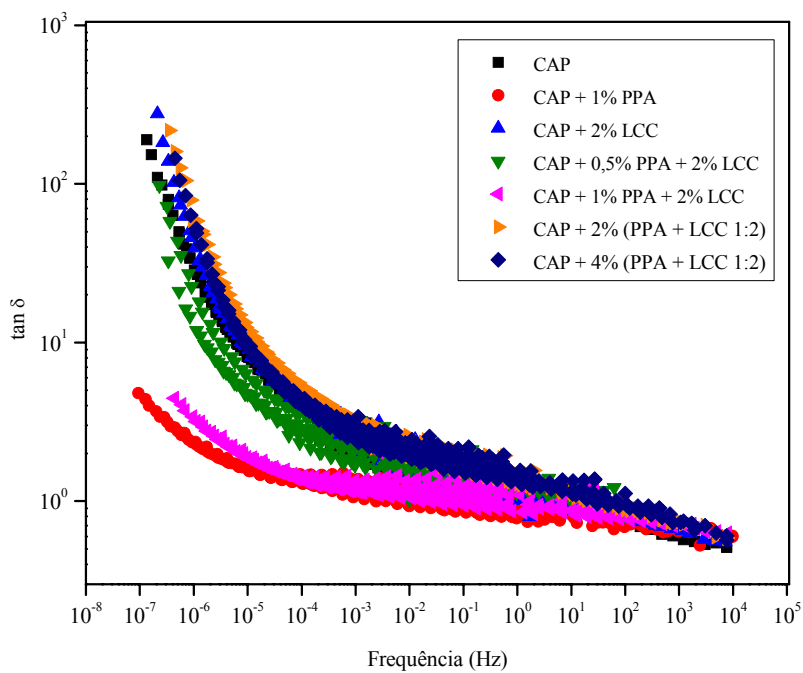


Figura 41. Curva mestra da $\tan \delta$ em função da frequência dos ligantes após RTFOT.

Tabela 13. Valores da $\tan \delta$ em função da frequência dos ligantes antes e após RTFOT.

$\tan \delta$ a 25 °C (°)							
Frequência (Hz)	10⁻³	10⁻²	10⁻¹	10⁰	10¹	10²	10³
CAP							
Original	5,4	3,5	2,3	2,0	1,5	1,1	0,7
RTFOT	-1,3	-1,1	-0,9	-1,1	-1,0	-1,1	-1,0
CAP + 1% PPA							
Original	2,1	1,8	1,7	1,0	0,8	0,8	0,6
RTFOT	-1,6	-1,8	-1,5	-1,2	-0,7	-0,8	-0,8
CAP + 2% LCC							
Original	4,8	2,7	1,9	1,1	1,0	1,0	0,8
RTFOT	-2,2	-1,0	-1,0	-1,0	-0,9	-1,0	-0,9
CAP + 0,5% PPA + 2% LCC							
Original	4,2	2,5	1,8	1,3	1,2	1,1	0,9
RTFOT	-1,9	-1,0	-1,1	-1,0	-0,8	-1,0	-0,8
CAP + 1% PPA + 2% LCC							
Original	2,2	1,9	1,6	1,0	1,4	0,9	0,8
RTFOT	-1,6	-0,9	-0,9	-0,8	-0,9	-0,8	-0,8
CAP + 2% (PPA + LCC 1:2)							
Original	2,8	2,2	1,9	1,2	1,3	1,1	0,8
RTFOT	-1,7	-1,0	-1,0	-0,9	-1,0	-0,8	-0,9
CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)							
Original	5,0	3,7	2,8	2,0	1,6	1,2	0,9
RTFOT	-1,7	-1,0	-1,0	-0,8	-0,8	-0,9	-0,9

Observa-se que, a modificação do ligante com os aditivos, de modo geral, desloca a curva da $\tan \delta$ para valores menores (Figura 40 e Tabela 13), indicando maior elasticidade para estes ligantes modificados, pois quanto menor o valor da $\tan \delta$, maior é a elasticidade do ligante (Lu e col., 1999 e Lu e Isacson, 2001). O efeito dos aditivos é mais pronunciado na região de frequências baixas (altas temperaturas).

Efeito do envelhecimento RTFOT

O envelhecimento resulta também em um deslocamento significativo da curva mestra da $\tan \delta$ (Figura 41 e Tabela 13) na direção de um comportamento mais elástico (menos viscoso) para os ligantes (CAP + 1% PPA, CAP + 0,5% PPA + 2% LCC e CAP + 1% PPA + 2% LCC).

Para os ligantes (CAP + 2% LCC, CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)) observa-se um deslocamento menos pronunciado para valores menores (Figura 41 e Tabela 13), nas amostras após RTFOT. Este efeito pode ser decorrente da presença de LCC.

4.2.3. *Curvas 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 *Black* nas Figuras 42 e 43.

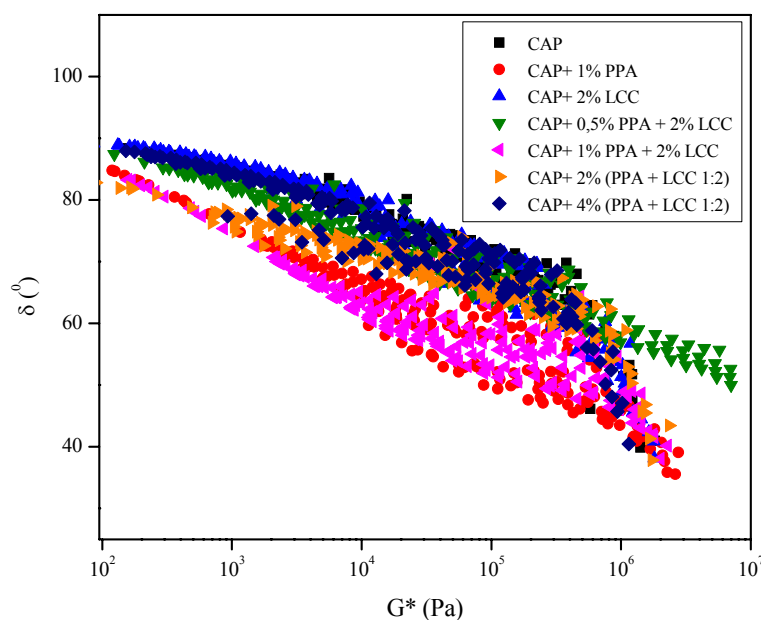


Figura 42. Curvas *Black* dos ligantes antes do envelhecimento RTFOT.

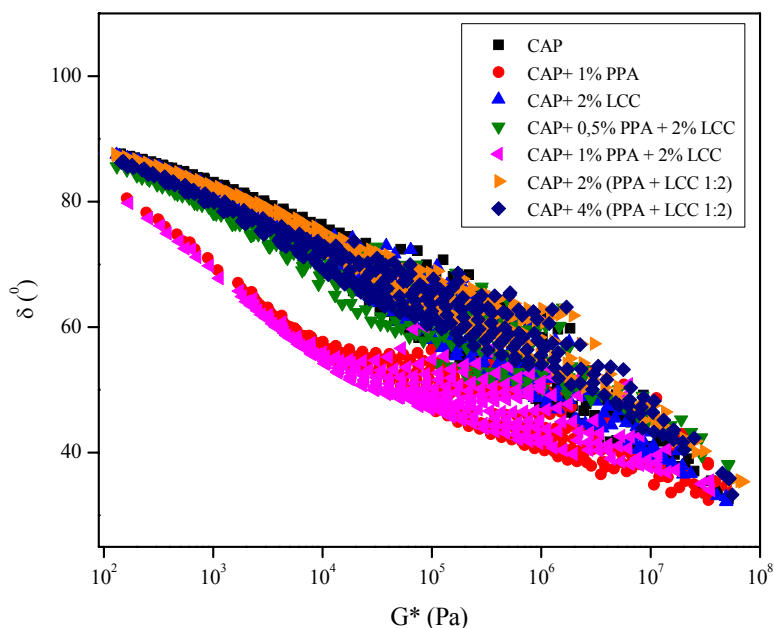


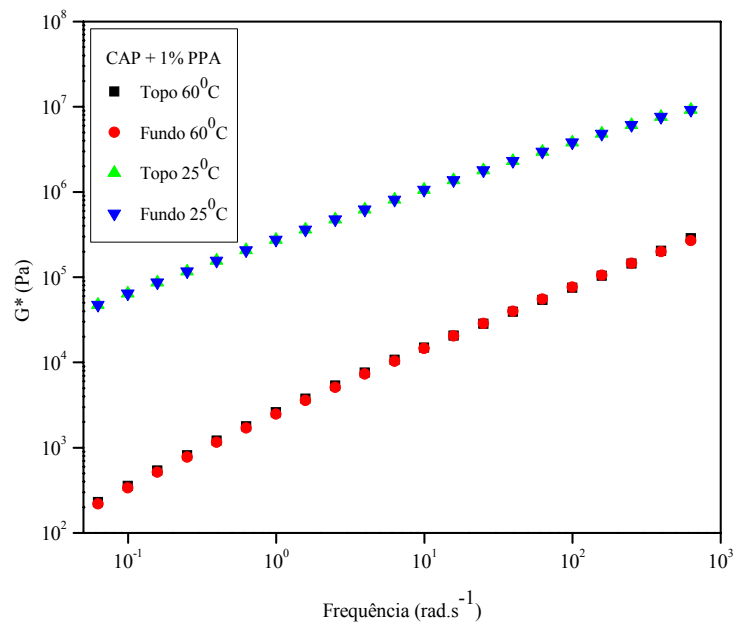
Figura 43. Curvas *Black* dos ligantes após RTFOT.

Os resultados das curvas *Black* da Figura 42 mostram que os ligantes modificados apresentam ângulos de fase mais baixos do que o ligante asfáltico puro, o que vale dizer que o ligante torna-se mais resistente à deformação permanente, em climas quentes. Os ligantes modificados apenas PPA e com esse aditivo em maiores teores (CAP + 1% PPA + 2% LCC e CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) apresentaram resultados mais satisfatórios em relação a esse comportamento. Isto confirma os resultados obtidos quando da análise das curvas mestras.

O efeito do envelhecimento está ilustrado na Figura 43 demonstrando um deslocamento para valores mais baixos de ângulo de fase, indicando o efeito do envelhecimento (endurecimento) dos ligantes modificados.

4.2.4. Estabilidade à estocagem

Para determinar a estabilidade à estocagem dos ligantes modificados foram utilizados os ensaios reológicos (*frequency sweep* entre 0,01 e 100 Hz) a 25 e 60 °C (Figuras 44-49) nas amostras retiradas do topo e do fundo do tubo, conforme procedimento descrito em 3.2.3.1.



F

figura

44.

G*

em

função

do

frequência

a

25 e

60 °C

do

CAP

+ 1%

PPA.

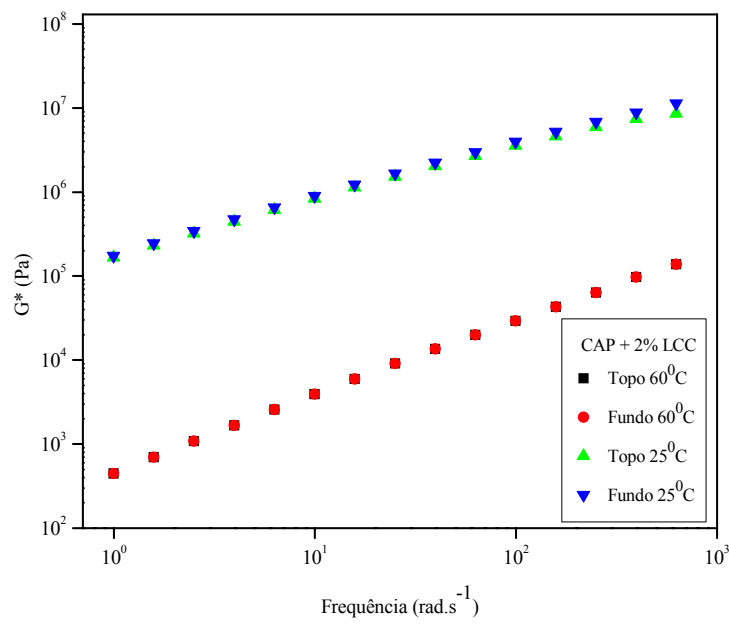


Figura 45. G* em função da frequência a 25 e 60 °C do CAP + 2% LCC.

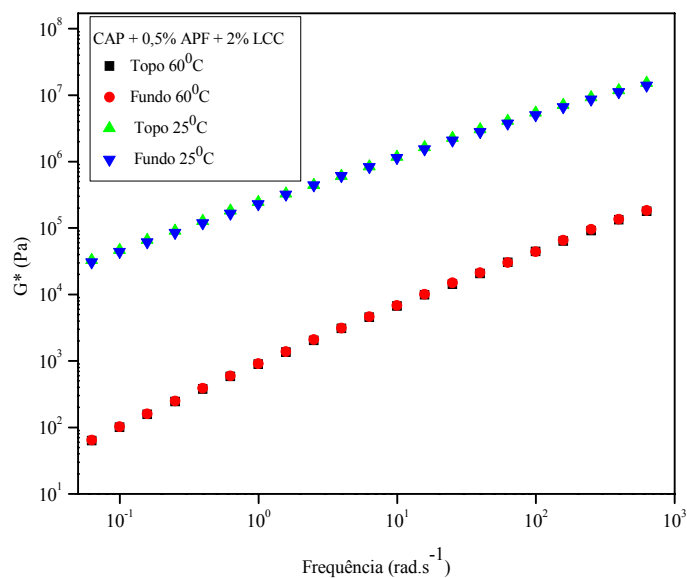


Figura 46. G^* em função da frequência a 25 e 60 °C do CAP + 0,5% PPA + 2%LCC.

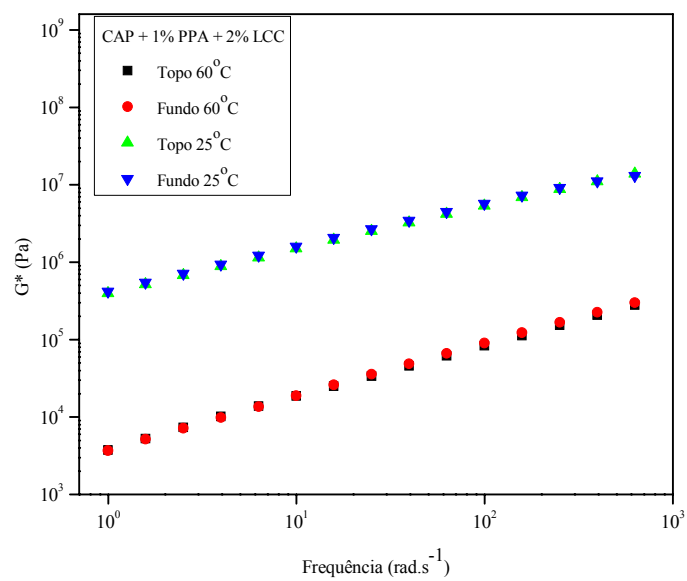


Figura 47. G^* em função da frequência a 25 e 60 °C do CAP + 1% PPA + 2% LCC.

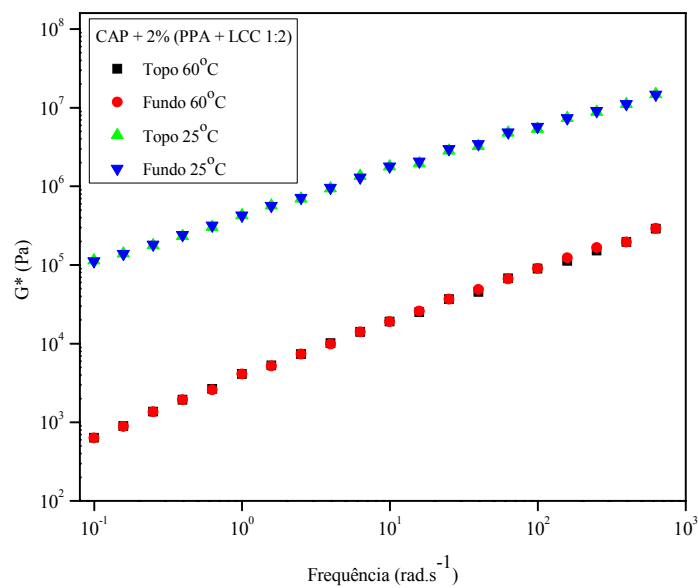


Figura 48. G^* em função da frequência a 25 e 60 °C do CAP + 2% (PPA + LCC 1:2).

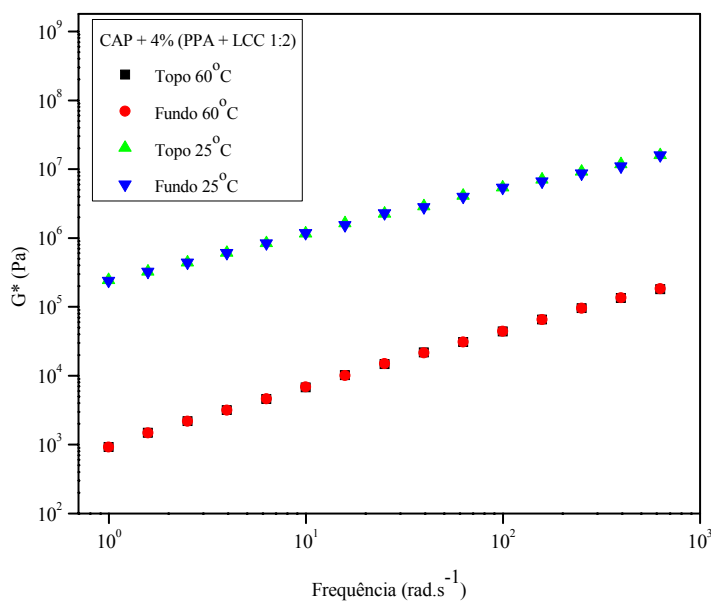


Figura 49. G^* em função da frequência a 25 e 60 °C do CAP + 4% (PPA + LCC 1:2).

O logaritmo da razão entre G^* do fundo e o G^* do topo do tubo foi definido como o índice de separação (I_s) Tabelas 14 e 15.

Tabela 14. Dados de G^* e Índice de separação (I_s) para avaliação da estabilidade à estocagem dos ligantes modificados a 25°C.

Amostra	G^* a 25°C		G^* a 25°C		I_s	
	1 rad/s		10 rad/s		1 rad/s	10 rad/s
	Topo	Fundo	Topo	Fundo		
CAP+1% PPA	$4,75 \times 10^5$	$4,19 \times 10^5$	$1,98 \times 10^6$	$1,86 \times 10^6$	-0,05	-0,03
CAP+2%LCC	$1,66 \times 10^5$	$1,74 \times 10^5$	$8,85 \times 10^5$	$8,99 \times 10^5$	0,02	0,006
CAP + 0,5 % PPA + 2% LCC	$2,45 \times 10^5$	$2,31 \times 10^5$	$1,16 \times 10^6$	$1,14 \times 10^6$	-0,02	-0,007
CAP + 1% PPA + 2% LCC	$3,97 \times 10^5$	$4,19 \times 10^5$	$1,50 \times 10^6$	$1,60 \times 10^6$	0,02	0,03
CAP + 2% (PPA + LCC 1:2)	$4,26 \times 10^5$	$4,29 \times 10^5$	$1,70 \times 10^6$	$1,80 \times 10^6$	0,03	0,02
CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)	$2,48 \times 10^5$	$2,45 \times 10^5$	$1,20 \times 10^6$	$1,19 \times 10^6$	-0,02	-0,003

Tabela 15. Dados de G^* e índice de separação (I_s) para avaliação da estabilidade à estocagem dos ligantes modificados a 60°C.

Amostra	G^* a 60°C		G^* a 60°C		I_s	
	1 rad/s		10 rad/s		1 rad/s	10 rad/s
	Topo	Fundo	Topo	Fundo		
CAP+1% PPA	4597	4485	20970	20620	-0,04	-0,07
CAP+2%LCC	447	440	3929	3881	-0,006	-0,005
CAP + 0,5 % PPA + 2% LCC	893	911	6736	6865	0,008	0,008
CAP + 1% PPA + 2% LCC	3769	3687	18710	18800	-0,009	0,006
CAP + 2% (PPA + LCC 1:2)	4100	4110	19090	19100	0,001	0,002
CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)	923	921	6846	6884	-0,001	0,002

Os valores obtidos, Tabelas 14 e 15, demonstram que os aditivos apresentam uma boa compatibilidade com o ligante asfáltico estudado, apresentando um baixo valor de I_s , tanto na temperatura de 25°C quanto na de 60°C, principalmente para os ligantes modificados com LCC - que apresentaram os menores valores de I_s . O efeito do LCC em ligantes modificados já foi reportado na literatura (Bringel, 2007 e Rodrigues 2010).

4.3. Ensaio empíricos

4.3.1. Penetração

A Tabela 16 mostra os resultados do ensaio de penetração, sendo estes visualizados também na Figura 50.

Tabela 16. Valores do ensaio de penetração dos ligantes.

Amostra	Penetração (dmm)
CAP	53
CAP + 1% PPA	30
CAP + 2% LCC	75
CAP + 0,5% PPA + 2% LCC	43
CAP + 1% PPA + 2% LCC	35
CAP + 2% (PPA + LCC 1:2)	35
CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)	43

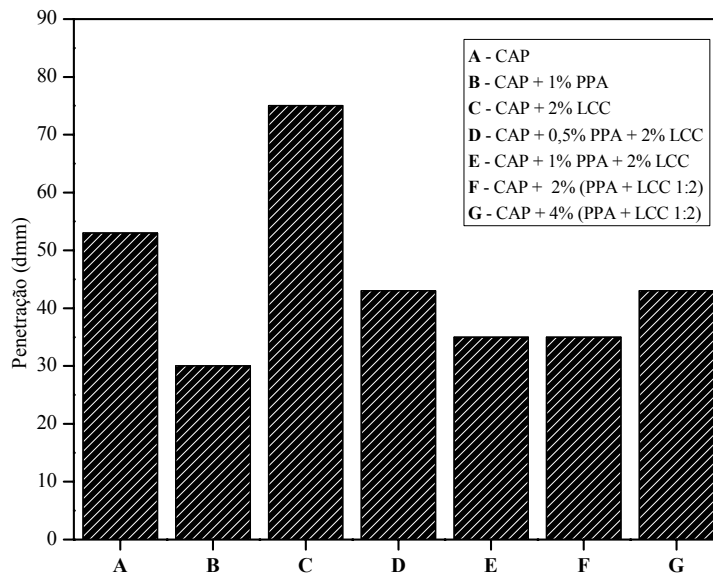


Figura 50. Valores do ensaio de penetração dos ligantes.

Os resultados dos ensaios de penetração apresentados são as distâncias (em décimos de mm, dmm) que a agulha-padrão penetra, verticalmente, na amostra. Neste

ensaio os menores valores foram observados para as amostras com PPA, sendo: CAP + 1% PPA < CAP + 1% PPA + 2% LCC = CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) < CAP + 0,5% PPA + 2% LCC = CAP + 4% (PPA + LCC 1:2). Este resultado é esperado uma vez que o PPA aumenta a rigidez (maior G^* , mostrado anteriormente) e sua viscosidade, com isso tem-se uma diminuição da penetração. O ligante modificado apenas com LCC (2% LCC) apresentou o maior valor de penetração entre todos os ligantes estudados.

Os valores de penetração para ligantes modificados com PPA e/ou LCC, ainda não são normatizados. De acordo com a ANP, o limite do valor de penetração para o CAP 50/70 é entre 50 e 70 dm, para ligantes modificados com SBS entre 45 e 70 dm e para ligantes modificados com borracha de pneu entre 30 e 70 dm (ANP, 2005, 2007 e 2008).

4.3.2. Ponto de amolecimento

O ensaio de anel e bola visa medir a evolução da consistência da amostra em função da temperatura, podendo ser correlacionada com a dureza do material. Os resultados do ponto de amolecimento são apresentados na Tabela 17 e melhor visualizados na Figura 51.

Tabela 17. Valores do ponto de amolecimento dos ligantes.

Amostra	Ponto de Amolecimento °C
CAP	51,6
CAP + 1% PPA	66,5
CAP + 2% LCC	48,0
CAP + 0,5% PPA + 2% LCC	56,0
CAP + 1% PPA + 2% LCC	64,0
CAP + 2% (PPA + LCC 1:2)	59,5
CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)	55,0

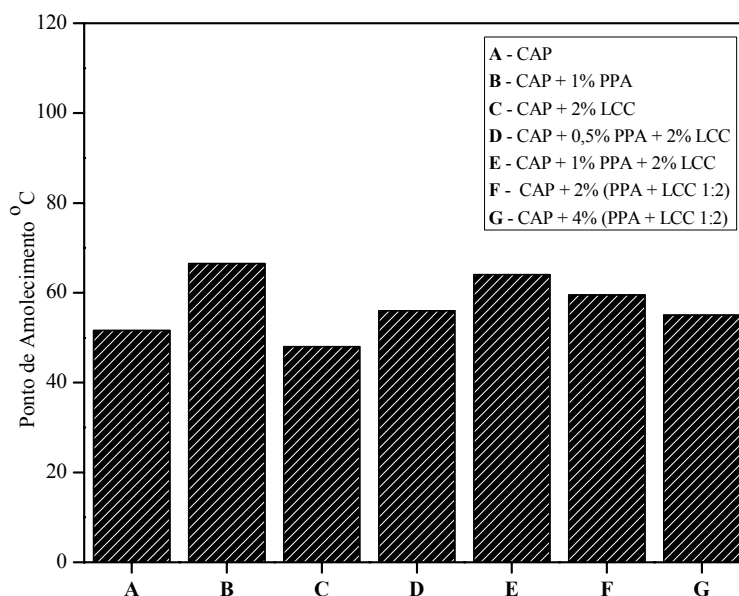


Figura 51. Valores do ponto de amolecimento dos ligantes.

Observam-se nesse ensaio os maiores valores para as amostras com PPA, sendo: CAP + 1% PPA > CAP + 1% PPA + 2% LCC > CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) > CAP + 0,5% PPA + 2% LCC > CAP + 4% (PPA + LCC 1:2). O aumento da viscosidade para ligantes modificados por PPA leva ao aumento do ponto de amolecimento. O ligante modificado apenas com LCC (CAP + 2% LCC) apresentou o menor valor de ponto de amolecimento entre todos os ligantes estudados em virtude do seu efeito redutor da viscosidade e de sua ação surfactante (Nadkarni e col., 1985, Bringel, 2007, Fernandes, 2007, Rodrigues e col., 2009).

Os valores de ponto de amolecimento para ligantes modificados com PPA e/ou LCC, ainda não são normatizados. De acordo com a ANP, o limite do valor de ponto de amolecimento para o CAP 50/70 é de no mínimo 46°C, para ligantes modificados com SBS 70 é de no mínimo 50°C e para ligantes modificados com borracha de pneu entre 50 e 55°C (ANP, 2005, 2007 e 2008).

O aumento da temperatura de amolecimento do material é uma característica importante, uma vez que ligantes de alto ponto de amolecimento podem ser aplicados na pavimentação em locais onde as temperaturas são mais elevadas, sem perda das propriedades mecânicas dos mesmos (Botaro e col., 2006). Entre as amostras estudadas, a que apresentou melhor comportamento foi o CAP + 1% PPA.

4.3.3. Índice de suscetibilidade térmica

A Tabela 18 apresenta os valores de índice de suscetibilidade térmica, calculados a partir dos ensaios de penetração e de ponto de amolecimento (Figuras 48 e 49 e Tabelas 16 e 17, respectivamente).

Tabela 18. Valores de índice de suscetibilidade térmica dos ligantes.

Amostra	Índice de Suscetibilidade Térmica
CAP	-0,7
CAP + 1% PPA	0,7
CAP + 2% LCC	-0,7
CAP + 0,5% PPA + 2% LCC	-0,2
CAP + 1% PPA + 2% LCC	0,5
CAP + 2% (PPA + LCC 1:2)	0
CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)	-0,4

A partir dos dados de índice de suscetibilidade térmica para as amostras analisadas, pode-se concluir que todos estão compreendidos na faixa de $-1,5$ e $+0,7$ e que correspondem a amostras de ligantes asfálticos próprios para a pavimentação. As amostras com PPA (CAP + 1% PPA, CAP + 0,5% PPA + 2% LCC, CAP + 1% PPA + 2% LCC, CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)) apresentaram comportamento mais elástico, enquanto que o ligante puro (CAP) e o modificado apenas com LCC (CAP + 2% LCC) apresentaram um comportamento mais viscoso. Valores maiores que $+0,7$ correspondem a asfaltos pouco suscetíveis a variações de temperatura e que apresentam comportamento elástico, enquanto valores menores do que $-1,5$ são relacionados a asfaltos muito suscetíveis e com comportamento viscoso (Bernucci e col., 2007 e Botaro e col., 2006).

A Tabela 19, a seguir, mostra uma síntese dos principais resultados obtidos para os ligantes nos ensaios empíricos e de caracterização reológica.

Tabela 19. Síntese dos principais resultados dos ensaios empíricos e de caracterização reológica.

Ensaio	Unidade	A*	B*	C*	D*	E*	F*	G*
Penetração 25°C	0,1 mm	53	30	74	43	35	35	43
Ponto de amolecimento	°C	51,6	66,5	48,0	56,0	64,0	59,5	55,0
IP	–	-0,7	0,7	-0,7	-0,2	0,5	0	-0,4
Viscosidade								
135 °C	mPa.s	468	1410	418	740	838	830	630
150 °C	mPa.s	226	732	205	332	375	388	295
175 °C	mPa.s	86	189	80	116	131	135	113
Viscosidade após RTFOT								
135 °C	mPa.s	896	2956	802	1250	1450	1360	1010
150 °C	mPa.s	398	1575	360	570	625	605	530
175 °C	mPa.s	134	398	108	173	212	200	172
Índice de Envelhecimento	–	1,9	2,1	1,9	1,7	1,7	1,6	1,6
Temperatura de Compactação	°C	145-148	169-171	143-146	154-158	158-162	158-163	150-155
Temperatura de Usinagem	°C	157-163	175-177	153-160	167-171	169-173	171-173	164-170
E_{af} antes RTFOT	kJ.mol ⁻¹	64	76	62	65	72	71	63
E_{af} após RTFOT	kJ.mol ⁻¹	72	78	67	71	74	73	70
PG	°C	70	82	76	76	82	82	76

* **Onde:** **A** = CAP, **B** = CAP + 1% PPA, **C** = CAP + 2% LCC, **D** = CAP + 0,5% PPA + 2% LCC, **E** = CAP + 1% PPA + 2% LCC, **F** = CAP + 2% (PPA + LCC 1:2), **G** = CAP + 4% (PPA + LCC 1:2).

4.4. Caracterização estrutural por FTIR e RMN

4.4.1. FTIR

A análise FTIR dos aditivos foi realizada como uma ferramenta na identificação dos principais grupos constituintes dos compostos e do produto da reação do LCC com o PPA na proporção de 2:1, respectivamente. A Figura 52 mostra o espectro infravermelho dos aditivos e do produto da reação.

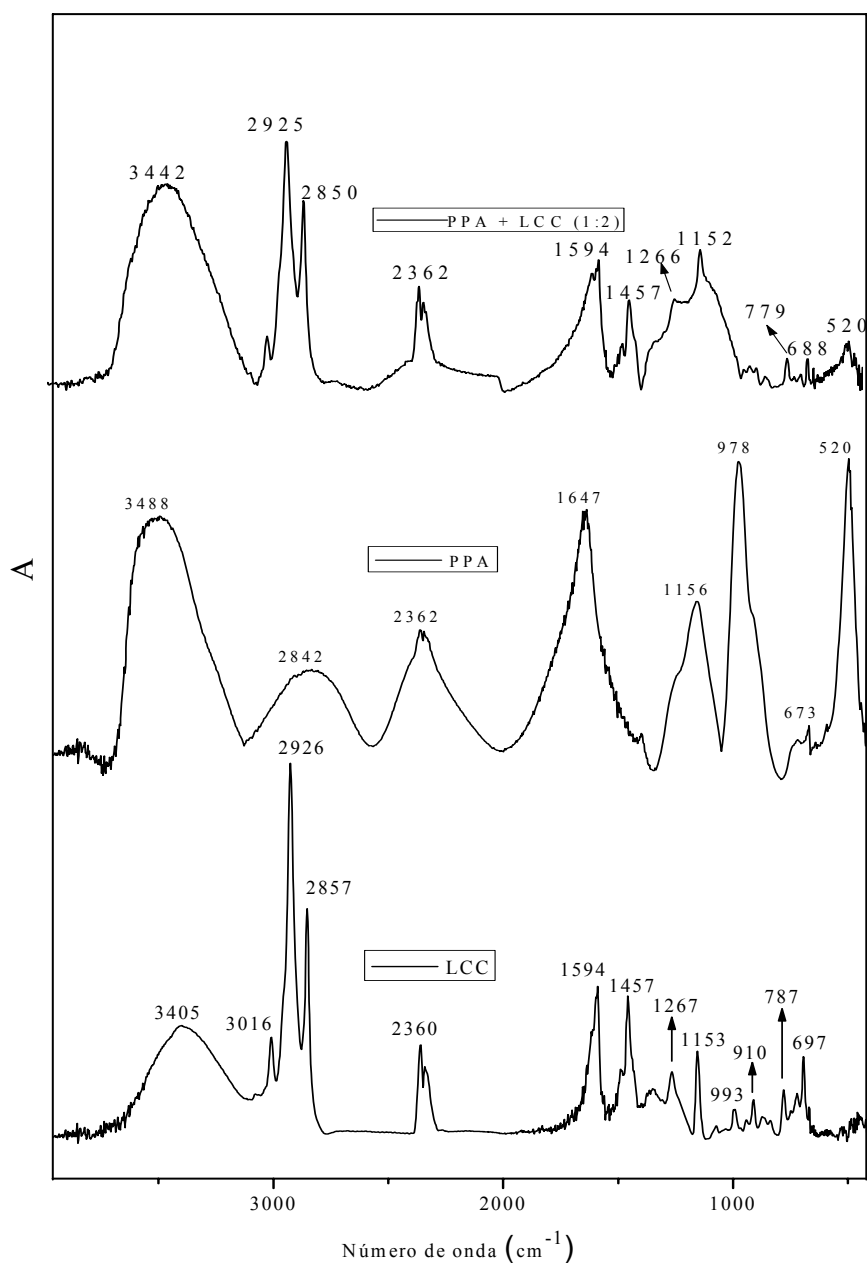


Figura 52. Espectros FTIR dos aditivos.

No espectro FTIR do PPA, Figura 52, são observadas 6 bandas fundamentais, bandas em 520 e 2854 cm^{-1} atribuídas a estiramento PO-H, as bandas em 976 e 1156 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos P-O e P=O, respectivamente, uma banda em 1647 cm^{-1} atribuída à presença de grupos fosfato e uma banda em 3488 cm^{-1} estiramentos axiais de ligações O-H (Masson, 2008, Masson e Gagné, 2008 e Masson e Collins, 2009).

No espectro FTIR do LCC, Figura 52, foram observadas bandas de absorção em 3435 cm^{-1} correspondendo a vibrações estiramentos axiais de ligações O-H; bandas em 2925 e 2850 cm^{-1} indicando vibrações de estiramentos axiais de grupos CH_3 (alifático), banda em 1594 cm^{-1} de vibrações de estiramento C=C e vibrações de C-H em 1457 cm^{-1} e 1267 cm^{-1} relacionados, respectivamente, a deformações assimétricas e simétricas de grupos metílicos, banda em 1153 cm^{-1} de estiramento C-O, bandas em 787, 910 e 993 cm^{-1} relacionadas a deformações de C-H em aromáticos substituídos.

O espectro FTIR do produto da reação do LCC com o PPA apresentou bandas características dos dois aditivos, sendo predominantes as bandas relacionadas ao LCC, aditivo em maior quantidade na reação. As principais atribuições foram: em 3442 cm^{-1} correspondendo a vibrações estiramentos axiais de ligações O-H; bandas em 2926 e 2857 cm^{-1} indicando vibrações de estiramentos axiais de grupos CH_3 (alifático), banda em 1594 cm^{-1} de vibrações de estiramento C=C e vibrações de C-H em 1457 cm^{-1} e 1266 cm^{-1} relacionadas, respectivamente, a deformações assimétricas e simétricas de grupos metílicos, bandas sobrepostas em 1153 cm^{-1} de estiramento C-O e de estiramentos P-O e P=O, e bandas em 779 cm^{-1} relacionada a deformações de C-H em aromáticos substituídos e banda em 520 cm^{-1} atribuída a estiramento PO-H.

A partir da análise por FTIR foi possível avaliar os principais grupamentos característicos dos aditivos, destacando os grupamentos alifáticos, aromáticos e heteroátomos, com bandas bem características para esses compostos, que fazem parte da composição química dos aditivos.

A Figura 53 mostra o espectro FTIR dos ligantes, sendo as atribuições das bandas de absorção mais importantes sintetizadas na Tabela 20.

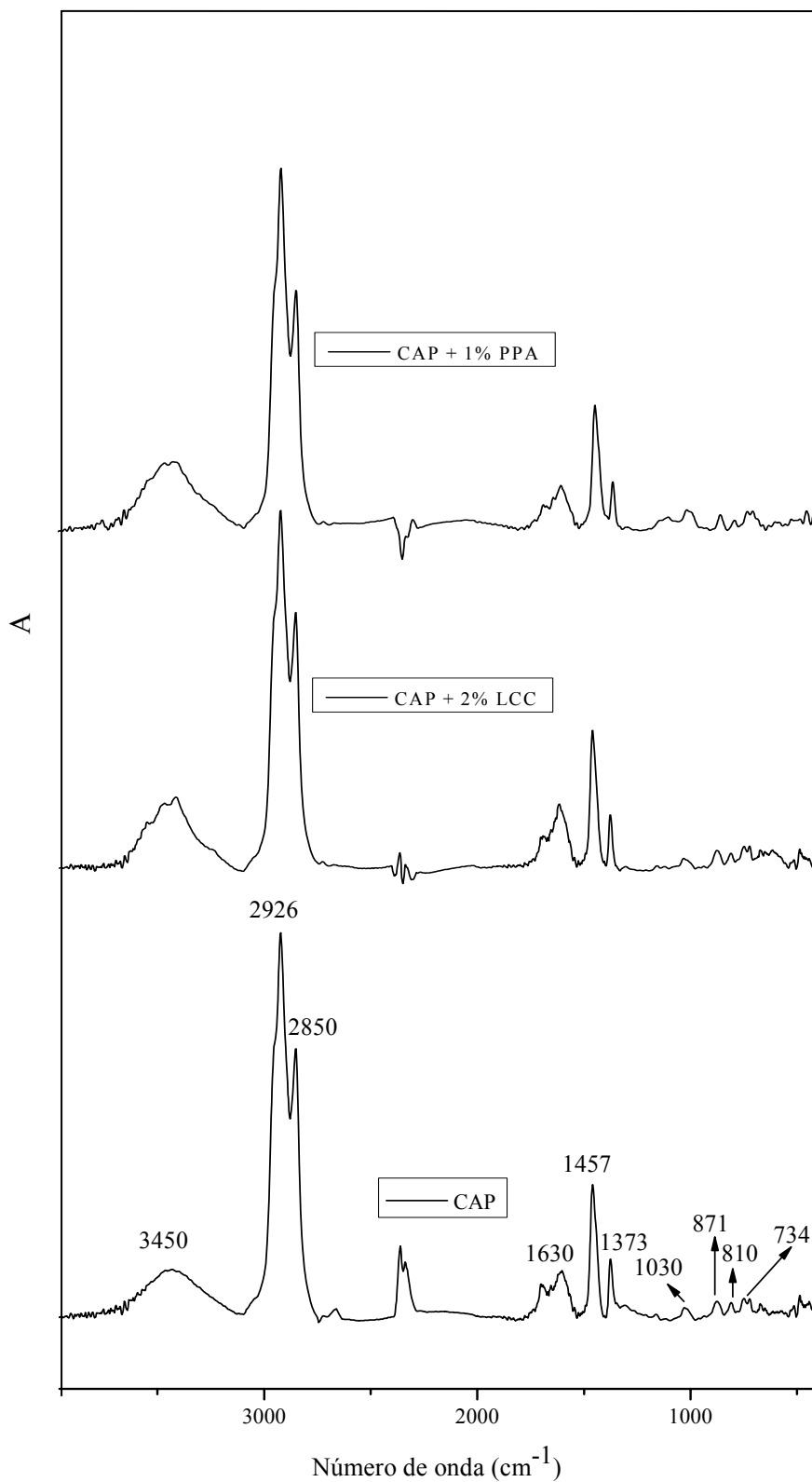


Figura 53. Espectros FTIR dos ligantes.

As principais absorções dos grupos presentes no ligante asfáltico são semelhantes às de outros ligantes asfálticos apresentados na literatura (Masson e col.,

2001a; Lamontagne e col. 2001 e Ouyang e col., 2006). Foram observadas as bandas representativas dos grupos alifáticos, aromáticos e a presença de heteroátomos, condizentes com a composição esperada para o ligante asfáltico. O LCC apresenta bandas semelhantes as do ligante asfáltico, por isso, não são observadas novas bandas no espectro do ligante modificado com LCC e com PPA + LCC (1:2). Devido à complexidade na composição do ligante asfáltico, bem como a baixa concentração de PPA na mistura, o espectro do ligante modificado com esse aditivo apresenta-se semelhante ao espectro do ligante puro.

Tabela 20. Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do CAP (Masson e col., 2001a; Lamontagne e col. 2001 e Ouyang e col., 2006).

Número de onda (cm⁻¹) conforme referências	Atribuições das principais bandas do CAP conforme as citadas referências.	Número de onda (cm⁻¹) observados para o CAP Fazenda Alegre
746, 814 e 874	δ C-H em aromáticos substituídos	734, 810 e 871
1030	ν S=O	1030
1376	δ_{sim} CH ₃	1373
1460	δ_{ass} CH ₂ , CH ₃	1457
1630	ν C=O	1630
2860	ν C-H (CH ₂)	2850
2920	ν C-H (CH ₃)	2926
3450	ν O-H	3450

CAP + PPA

Na tentativa de avaliar a presença de novas bandas, que mostrem interações entre o PPA e o ligante, na amostra modificada com PPA, avaliou-se o espectro de uma amostra modificada com alto teor de PPA (6%), apesar de não se aplicar essa quantidade de aditivo comercialmente, pois levaria a um aumento demasiado na viscosidade do ligante (Figura 54).

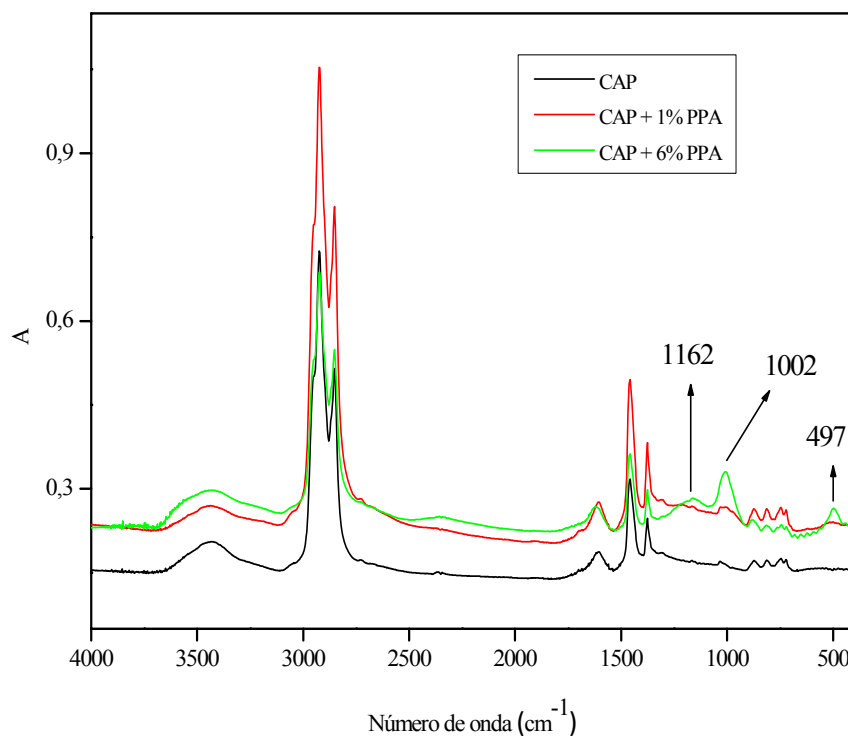


Figura 54. Espectros FTIR do CAP, CAP + 1% PPA e CAP + 6% PPA.

A presença de PPA, na análise por FTIR dos ligantes modificados, foi observada apenas para a amostra modificada com 6% de PPA. No espectro FTIR foram observadas: a banda em 496 cm^{-1} atribuída a estiramento PO-H e as bandas em 1002 e 1162 cm^{-1} atribuídas a estiramentos P-O e P=O, representativas do PPA (Masson, 2008, Masson e Gagné, 2008 e Masson e Collins, 2009). Essas bandas não são observadas na amostra modificada com 1% de PPA devido à baixa concentração do aditivo.

Efeito do envelhecimento RTFOT

Os espectros *FTIR* dos ligantes antes e após o envelhecimento no RTFOT mostram as principais bandas relacionadas ao processo de envelhecimento oxidativo: bandas indicativas da presença de carbonilas (1632 cm^{-1}) e de sulfóxidos (1030 cm^{-1}) (Lamontagne e col., 2001, Lee e col., 2008, Mothé, 2009 e Le Guern e col., 2010) (Figuras 55-57).

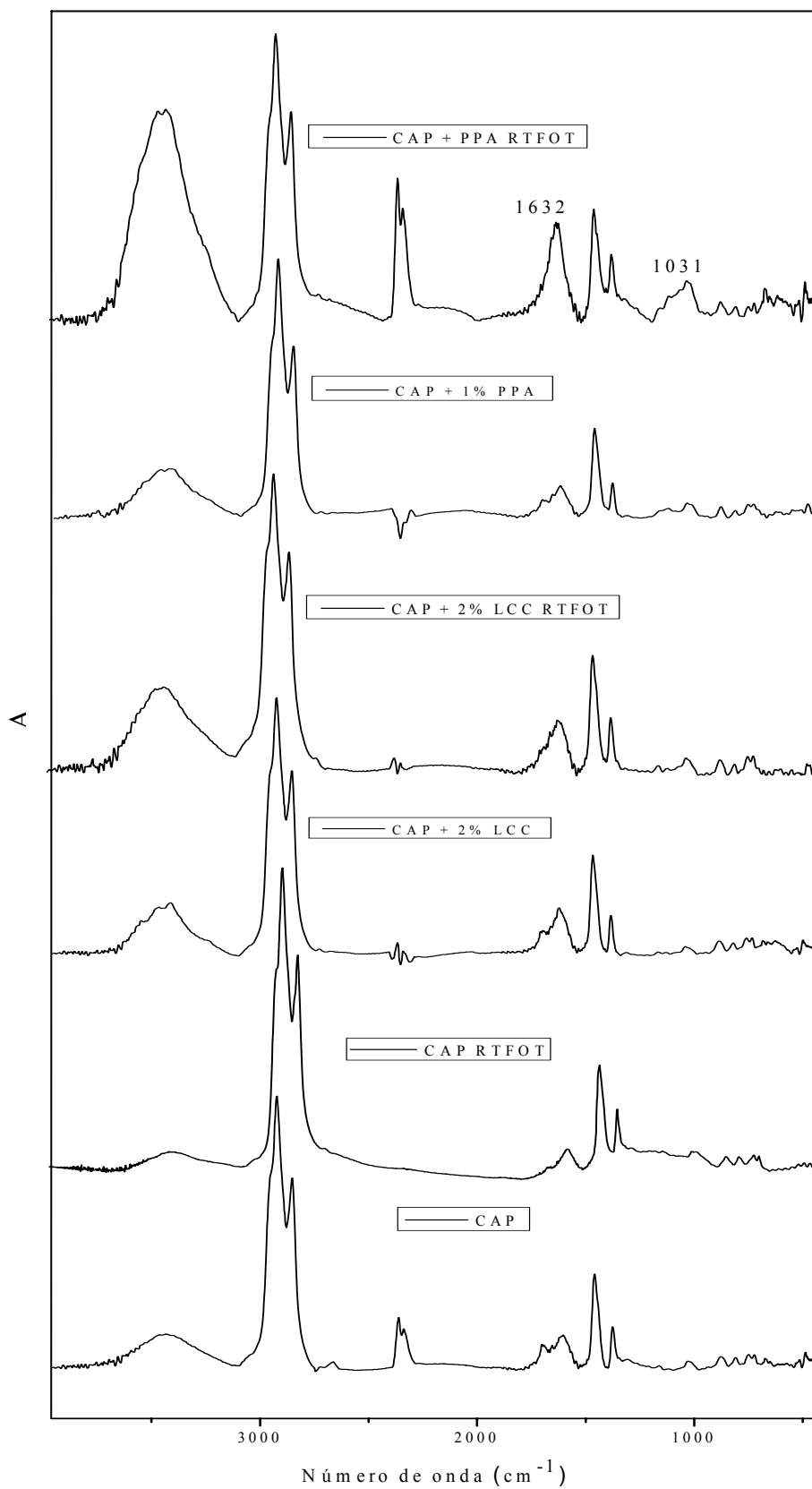


Figura 55. Espectros FTIR dos ligantes (CAP, CAP + 1% PPA e CAP + 2% LCC) antes e após RTFOT.

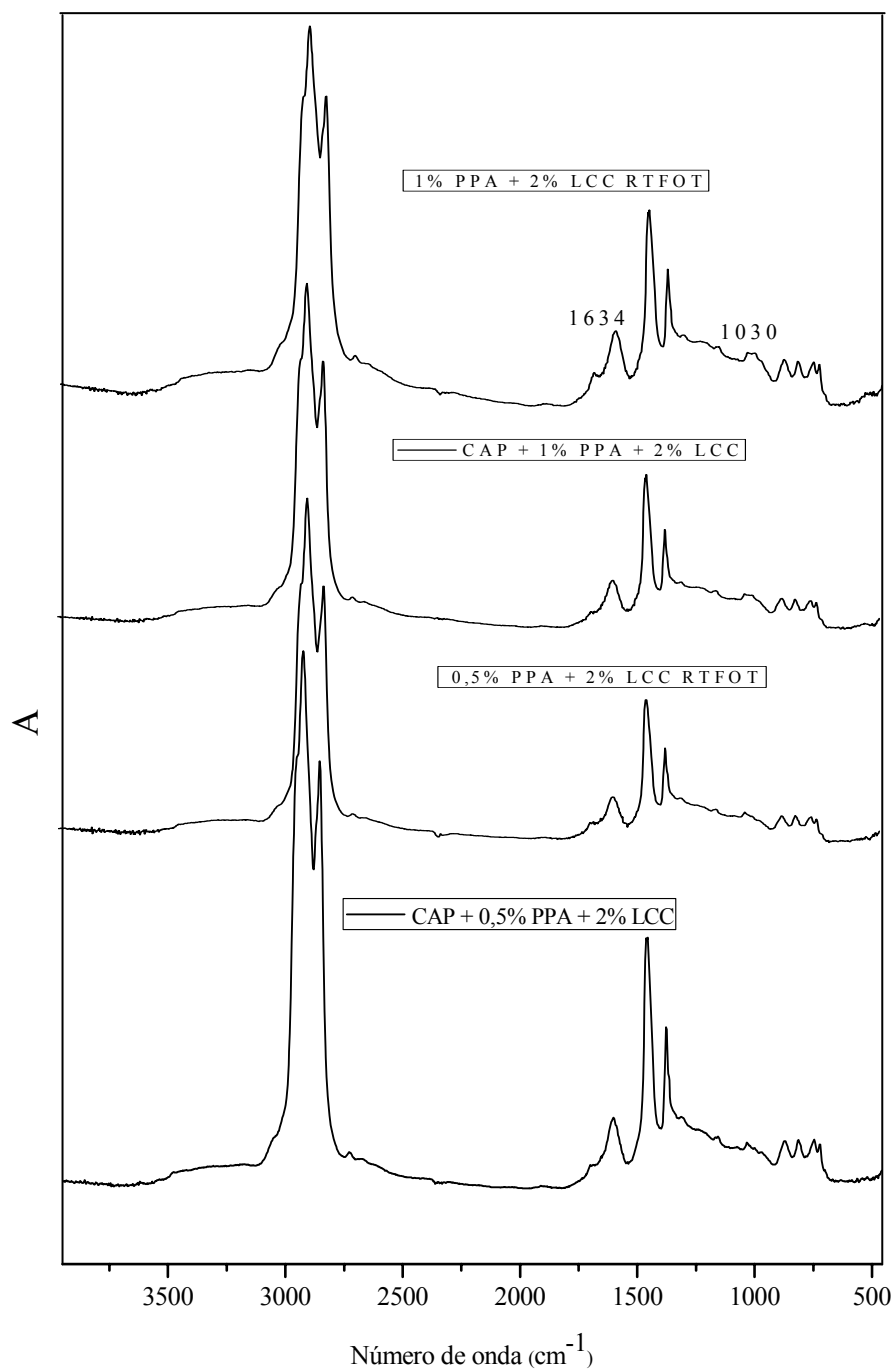


Figura 56. Espectros FTIR dos ligantes (CAP, CAP + 0,5% PPA + 2% LCC e CAP + 1% PPA + 2% LCC) antes e após RTFOT.

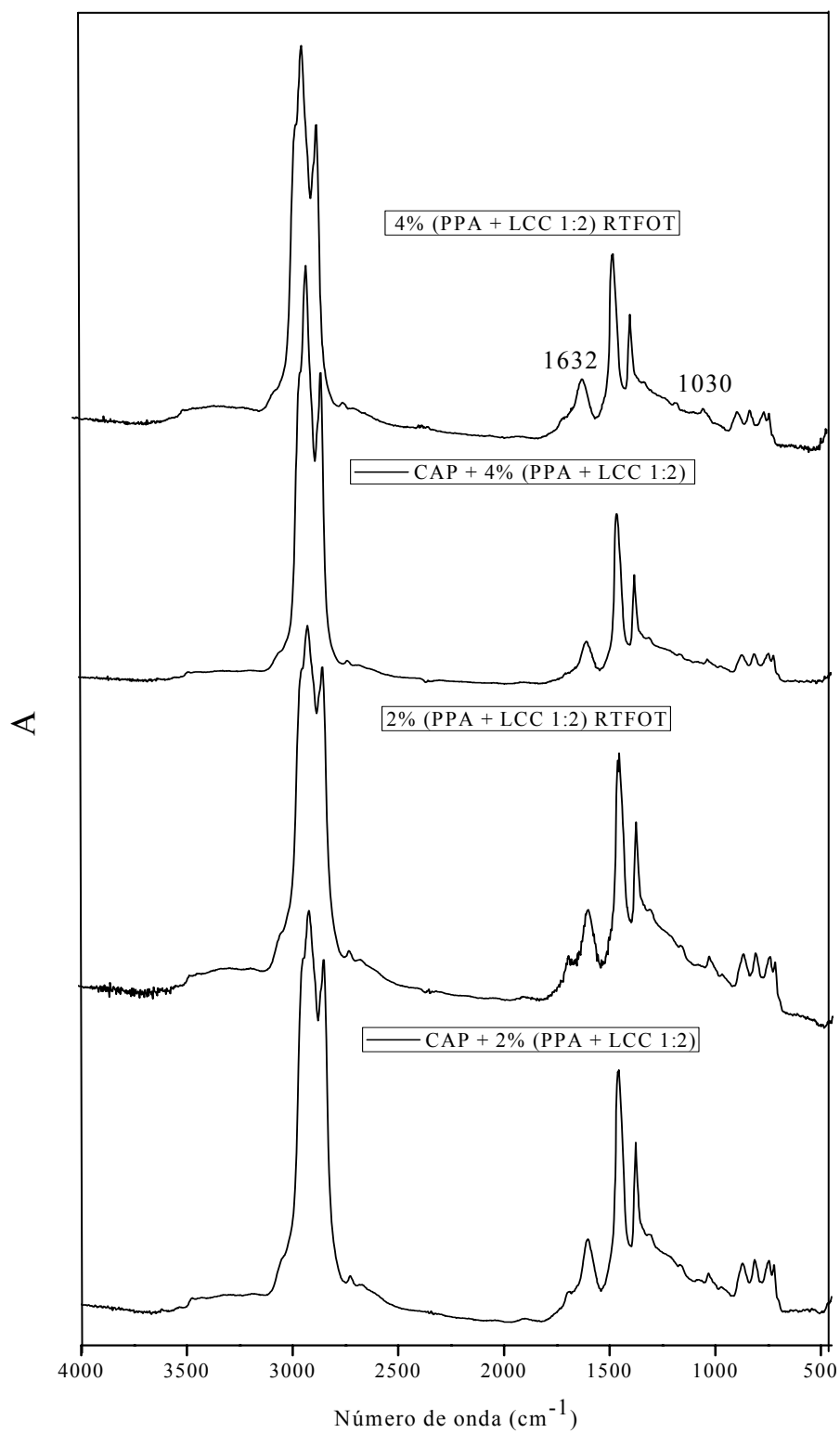


Figura 57. Espectros FTIR dos ligantes (CAP, CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)) antes e após RTFOT.

Como mencionado anteriormente, o ligante asfáltico é constituído por uma mistura complexa de compostos orgânicos e tais compostos são reativos frente ao oxigênio. Sendo assim, o mecanismo de oxidação do asfalto é muito complexo. A oxidação pode ser verificada pela análise dos grupos funcionais usando a técnica de infravermelho.

A literatura sugere que no processo de envelhecimento ocorre a oxidação de metileno e degradação de cadeias insaturadas e/ou anéis naftênicos do benzeno que transformam-se em cetonas e ácidos carboxílicos, respectivamente. A oxidação de tio-éteres leva a formação de sulfóxidos (Lu e Isacsson, 2002).

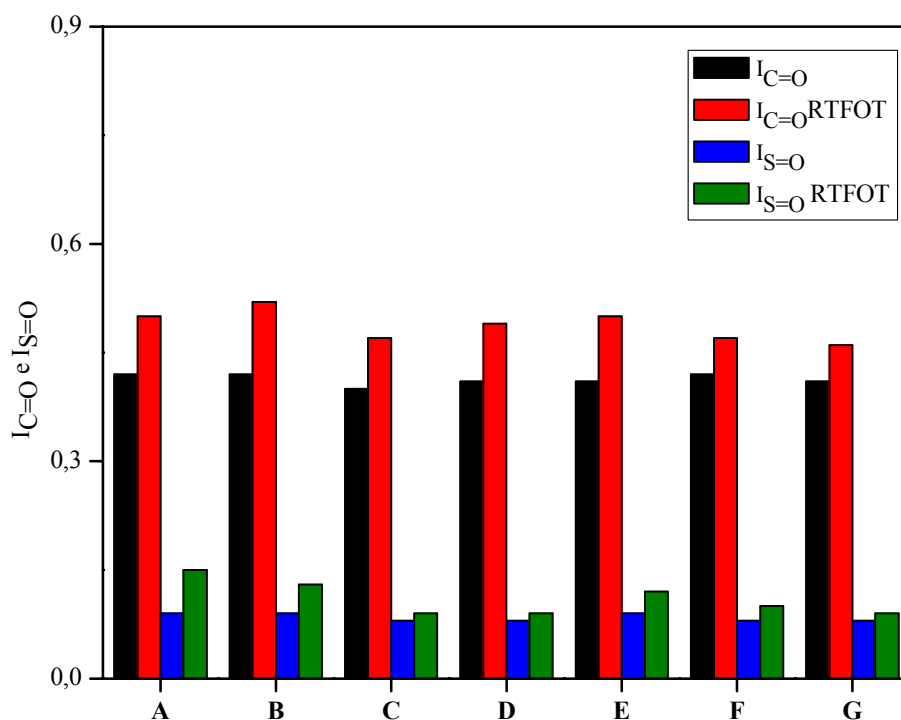
A Tabela 21 mostra os índices de carbonila ($I_{C=O}$) e de sulfóxido ($I_{S=O}$) calculados a partir das Equações 7 e 8 (Mothé, 2009 e Le Guern e col., 2010) e podem ser visualizados na Figura 58. Foram utilizadas como bandas fixas as bandas de CH_2 em 1455 cm^{-1} e de CH_3 em 1376 cm^{-1} , pois essas bandas não sofrem influência do processo oxidativo.

$$I_{C=O} = (\text{Área de } C=O (1632\text{ cm}^{-1})) / (\text{Área de } CH_2 (1455\text{ cm}^{-1}) + \text{Área de } CH_3 (1376\text{ cm}^{-1})) \quad \text{Equação 7}$$

$$I_{S=O} = (\text{Área de } S=O (1030\text{ cm}^{-1})) / (\text{Área de } CH_2 (1455\text{ cm}^{-1}) + \text{Área de } CH_3 (1376\text{ cm}^{-1})) \quad \text{Equação 8}$$

Tabela 21. Valores do índice de carbonila ($I_{C=O}$) e sulfóxido ($I_{S=O}$) para os ligantes.

Amostra	$I_{C=O} (1632\text{cm}^{-1})$		$I_{S=O} (1030\text{cm}^{-1})$	
	Antes RTFOT	Após RTFOT	Antes RTFOT	Após RTFOT
CAP	0,42	0,50	0,09	0,15
CAP + 1% PPA	0,42	0,52	0,09	0,13
CAP + 2% LCC	0,40	0,47	0,08	0,09
CAP + 0,5% PPA + 2% LCC	0,41	0,49	0,08	0,09
CAP + 1% PPA + 2% LCC	0,41	0,50	0,09	0,12
CAP + 2% (PPA + LCC 1:2)	0,42	0,47	0,08	0,10
CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)	0,41	0,46	0,08	0,09



Onde: **A**= CAP, **B**= CAP + 1% PPA, **C**= CAP + 2% LCC, **D**= CAP + 2% LCC + 0,5% PPA
E= CAP + 2% LCC+1% PPA, **F**= CAP+ 2% (LCC+PPA 2:1) e **G**= CAP + 4% (LCC+PPA 2:1)

Figura 58. Valores do índice de carbonila ($I_{C=O}$) e sulfóxido ($I_{S=O}$) dos ligantes.

Após envelhecimento em estufa RTFOT, observou-se um aumento da absorção das bandas características de carbonila (1632 cm^{-1}) e de sulfóxidos (1030 cm^{-1}) mais pronunciado para o ligante puro e modificado com PPA. Esse aumento indica a formação de substâncias oxigenadas (cetonas, anidridos, ácidos carboxílicos e sulfóxidos) (Le Guern e col., 2010, Mothé, 2009 e Lamontagne e col. 2001). 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 e col., 2008).

Comparando-se os resultados dos ligantes após envelhecimento RTFOT foi observado que na presença de LCC as amostras foram mais resistentes ao processo oxidativo. Ocorreu um menor aumento na intensidade das bandas características de carbonilas (1632 cm^{-1}) e sulfóxidos (1030 cm^{-1}) após RTFOT, reforçando a ação antioxidante do LCC (Dantas, 2000 e Dantas e col., 2003).

Asfaltenos + PPA

A literatura sugere que a interação do ligante asfáltico com o PPA ocorre preferencialmente através dos asfaltenos (Orange e col., 2004 e Baumgardner e col., 2005). Para a avaliação da presença de fósforo nos asfaltenos, foi obtido o FTIR das amostras de asfaltenos (isolados conforme procedimento descrito em 3.2.5.) do CAP e do CAP + 1% PPA (Figura 59).

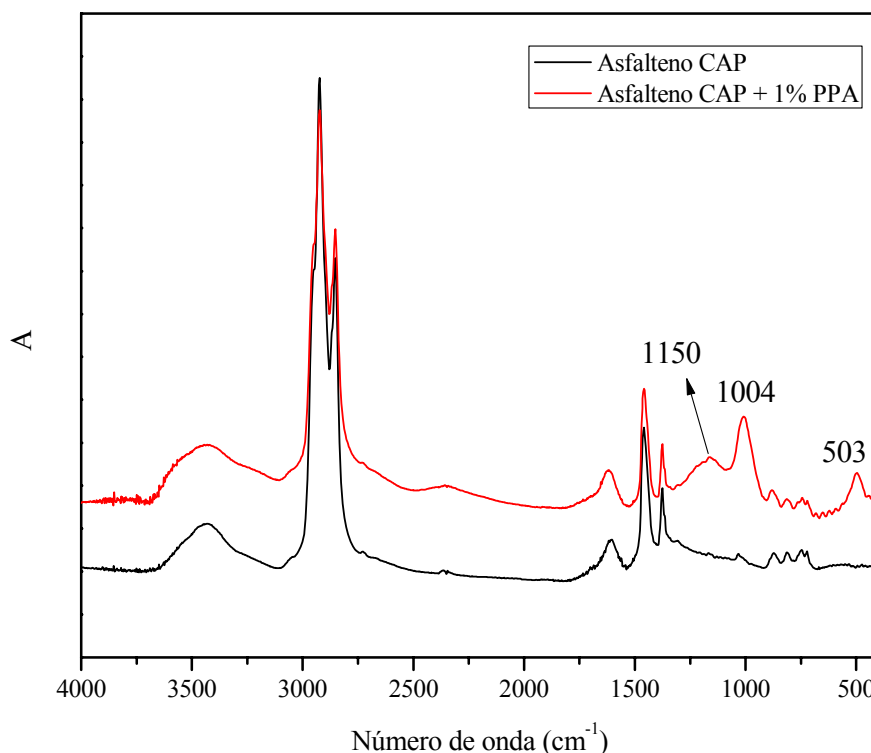


Figura 59. Espectro FTIR dos asfaltenos do CAP e CAP + 1% PPA.

No espectro FTIR da Figura 59, observa-se a presença de bandas relativas ao fósforo, como a banda em 503 cm^{-1} atribuída a estiramento PO-H e as bandas em 1004 e 1150 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos P-O e P=O, representativos do PPA (Masson, 2008) nos asfaltenos da amostra CAP + 1% PPA. Este resultado pode ser indicativo da reação de fosforilação do PPA com a fração dos asfaltenos do ligante asfáltico (Orange e col., 2004 e Baumgardner e col., 2005).

4.4.2. Ressonância magnética nuclear (RMN)

Para a avaliação do mecanismo de atuação do PPA com o ligante asfáltico foram obtidos os espectros RMN ^1H e RMN ^{31}P do PPA, RMN ^1H das frações do ligante (aromáticos, resinas e asfaltenos). Foram obtidos também os espectros de RMN ^{31}P dos produtos das reações das frações do ligante asfáltico com PPA para avaliação das modificações ocorridas. Os espectros RMN ^1H e RMN ^{31}P do PPA são mostrados nas Figuras 60 e 61.

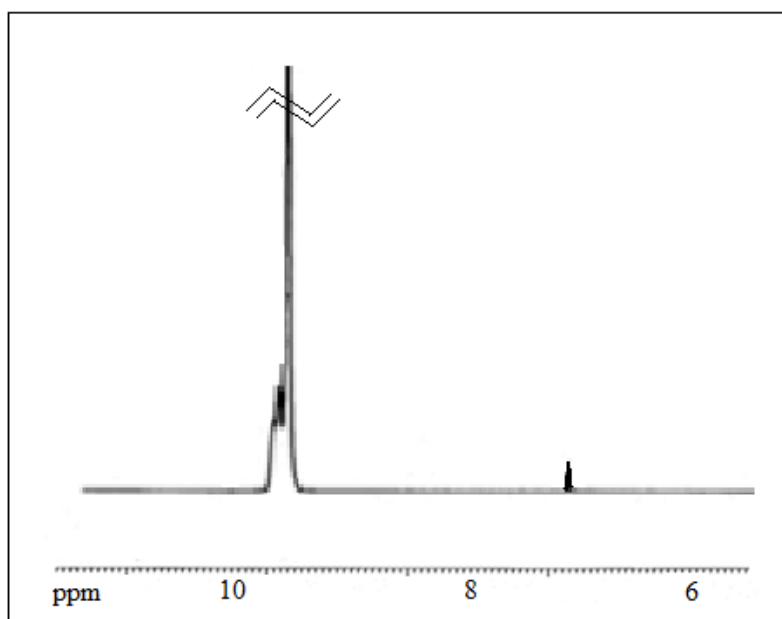


Figura 60. Espectro RMN ^1H do PPA.

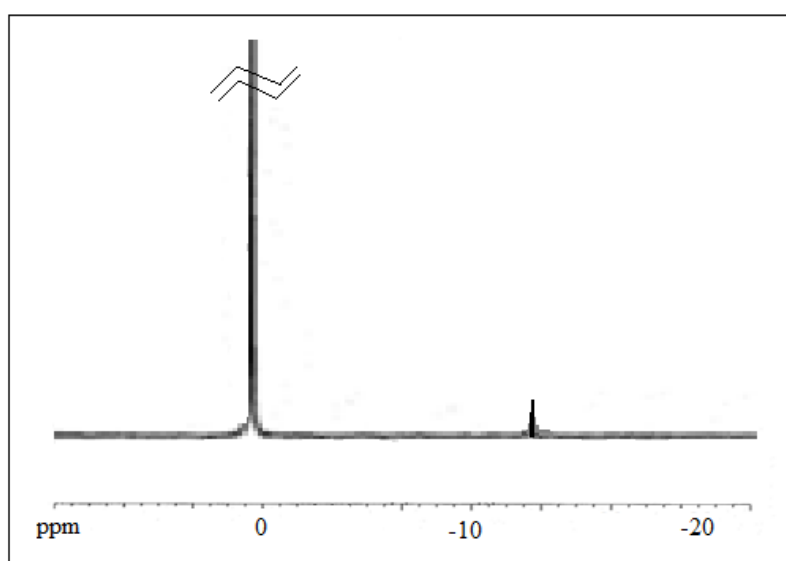


Figura 61. Espectro RMN ^{31}P do PPA.

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{31}P do poli (ácido fosfórico) (PPA) apresentaram picos bem característicos na região de 7 a 8 ppm e de 9 a 10 ppm para o RMN ^1H e na região de 0 a 1 ppm e de -13 ppm para o RMN ^{31}P . Estes deslocamentos químicos no espectro são atribuídos ao fósforo presente no ácido ortofosfórico e fósforo presente nos grupos terminais das cadeias de fosfato, respectivamente, Figura 62 (Guffy e Miller, 1959, Miknis e Thomas, 2008, Western Research Institute, 2009 e Baumgardner, 2009).

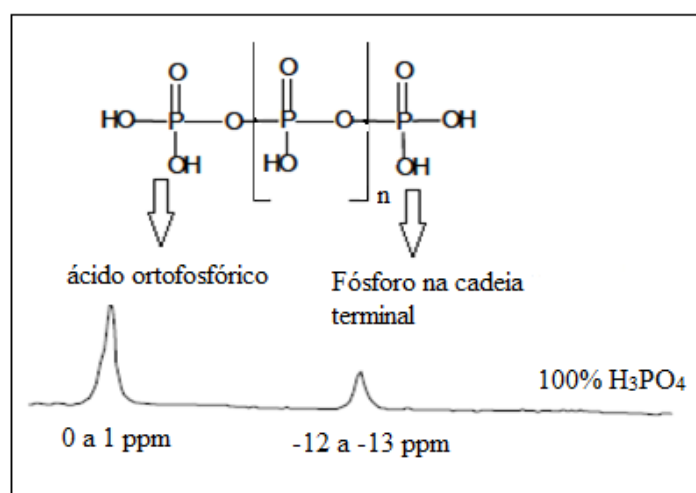


Figura 62. Espectro de RMN ^{31}P típico do poli (ácido fosfórico) (adaptado de Guffy e Miller, 1959 e Western Research Institute, 2009).

Os espectros RMN ^1H das frações (aromáticos, resinas e asfaltenos) do ligante são mostrados, respectivamente, nas Figuras 63-65.

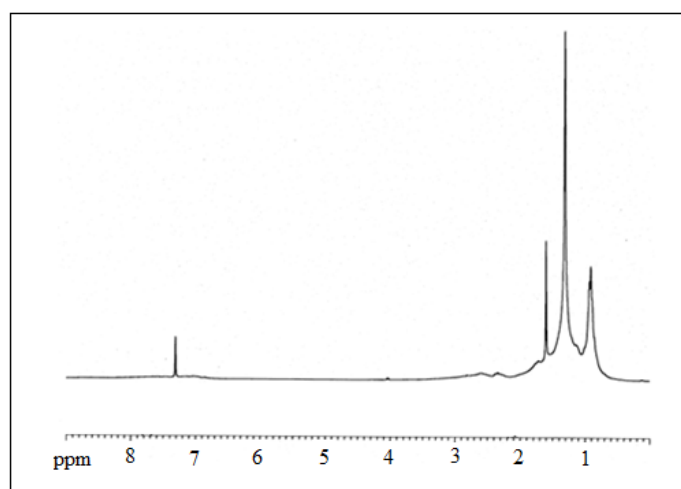


Figura 63. Espectro RMN ^1H dos aromáticos.

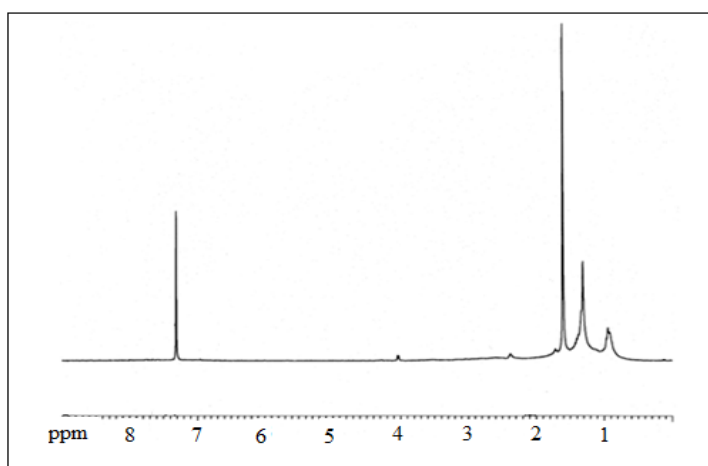


Figura 64. Espectro RMN ^1H das resinas.

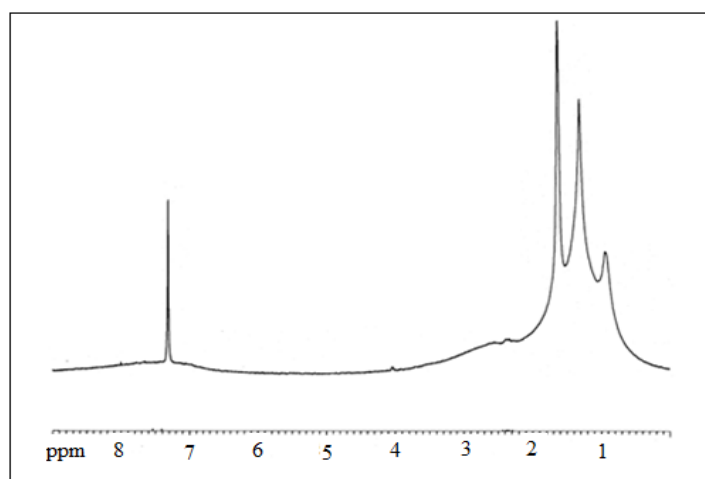


Figura 65. Espectro RMN ^1H dos asfaltenos.

As atribuições do espectro de RMN ^1H das frações do ligante asfáltico são mostradas na Tabela 22. No espectro de próton, a região de 0 a 4 ppm foi atribuída a próton de natureza alifática e a região de 6 a 8 ppm a prótons de natureza aromática. No entanto, devido à complexidade das amostras dos ligantes essas regiões não são bem resolvidas no espectro, aparecendo apenas o pico referente ao solvente na região de 7 a 8 ppm (Jennings e Pribanic, 1993 e Shakirullah e col., 2006).

Tabela 22. Atribuições dos picos do espectro RMN de ^1H das frações do ligante (Jennings e Pribanic, 1993 e Shakirullah e col., 2006).

DESLOCAMENTO QUÍMICO (ppm)	ATRIBUIÇÃO (Jennings e Pribanic, 1993, Shakirullah e col., 2006)
0 – 1	Qualquer CH_3 , exceto α ou β aromáticos; CH_2 em cicloalcanos e substituintes naftênicos
1,25	CH_2 em cadeia longa
1 – 2	CH_2 e CH que não seja α aromático e $\text{CH}_3\beta$ aromáticos
1,5 - 2,0	$\text{CH}_2\beta$ aromáticos e de CH em hidroaromáticos
2 – 3	H aromático (H benzílicos) e outros H alifáticos

Estudo da reação do PPA + Frações do ligante

Os espectros RMN ^{31}P dos produtos obtidos das reações das frações do ligante asfáltico com poli (ácido fosfórico) (PPA) são mostrados nas Figuras 66-68.

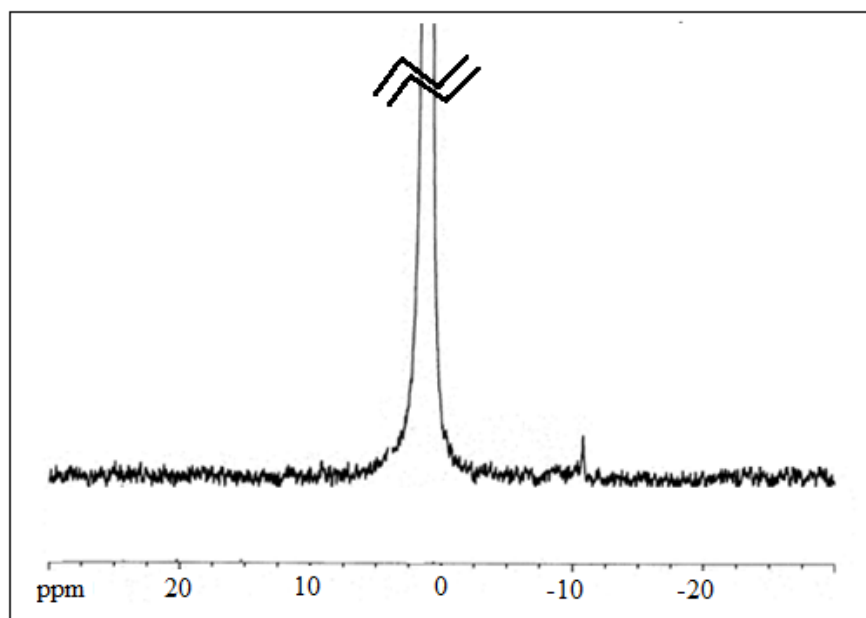


Figura 66. Espectro RMN ^{31}P dos aromáticos + PPA (5:1).

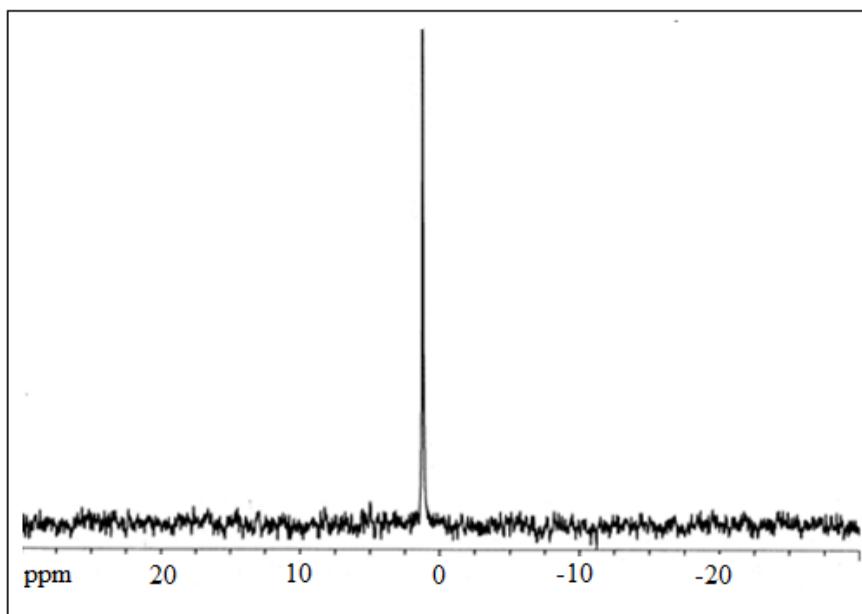


Figura 67. Espectro RMN ^{31}P das resinas + PPA (5:1).

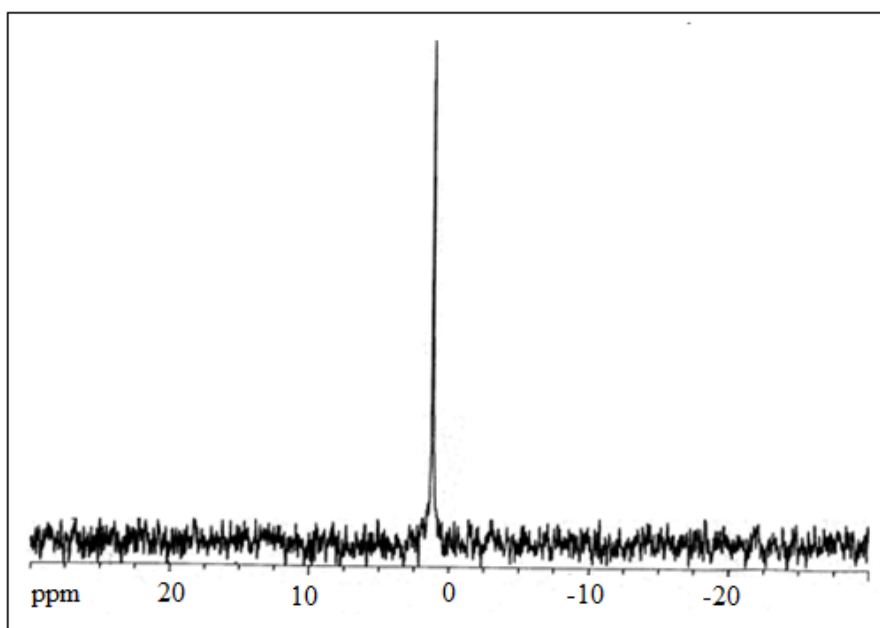


Figura 68. Espectro RMN ^{31}P dos asfaltenos + PPA (5:1).

Observa-se a partir dos espectros de RMN ^{31}P que a reação do PPA com o ligante ocorre preferencialmente com as frações das resinas (Figura 67) e dos asfaltenos (Figura 68) conforme a literatura (Orange e col., 2004 e Baumgardner e col., 2005). Não se observa mudança do espectro de RMN ^{31}P da reação dos aromáticos com PPA

(Figura 66), em relação ao espectro de RMN ^{31}P do PPA. Nos espectros de RMN ^{31}P dos produtos da reação das resinas e dos asfaltenos com o PPA, observa-se o desaparecimento do pico na região de -11 a -12 ppm, associado a quebra da molécula do PPA e ao consumo dos grupos fosfato terminais presentes no poli (ácido fosfórico) durante a reação de fosforilação com as frações do ligante (Guffy e Miller, 1959, Miknis e Thomas, 2008, Orange e col., 2004, Western Research Institute, 2009 e Baumgardner, 2009).

Baumgardner e col., (2005) e Orange e col., 2004 sugerem que os grupos fosfato do PPA reagem (fosforilação) preferencialmente com os heteroátomos (principalmente N, O e S) presentes nas frações de resinas e asfaltenos, Figura 69. Fernandes (2007) e Bringel (2007) a partir de análises espectroscópicas (FTIR e RMN) relatam a presença de heteroátomos na fração das resinas e dos asfaltenos no CAP 50/70.

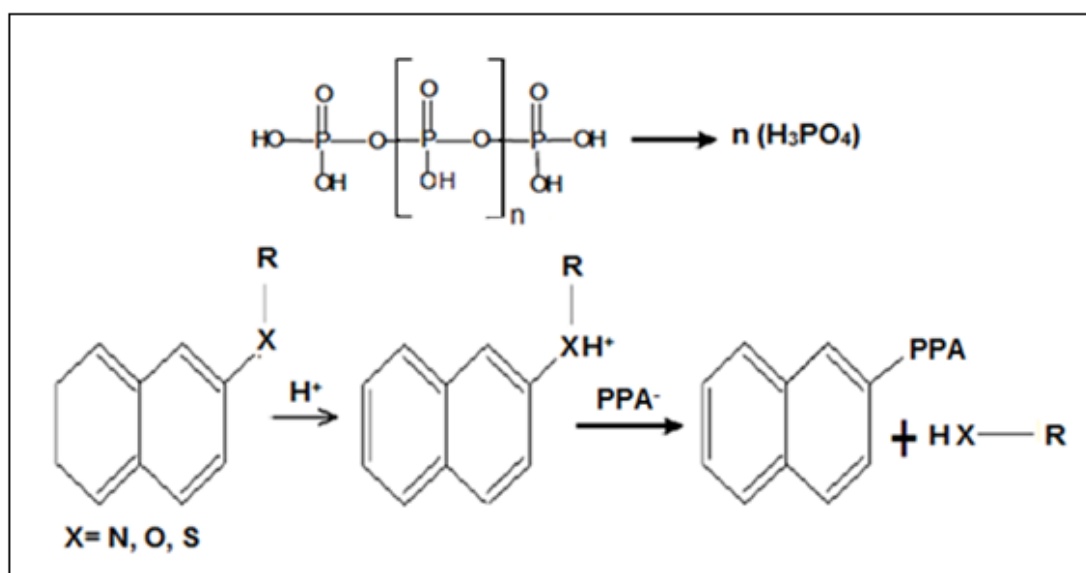


Figura 69. Reação de fosforilação do PPA com heteroátomos das resinas e dos asfaltenos (Orange e col., 2004 e Baumgardner e col., 2005).

4.5. Análise térmica

As propriedades térmicas analisadas foram: Estabilidade térmica, transição vítrea (T_g) e teor de frações cristalizáveis.

As curvas TGA dos ligantes, realizadas a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, são mostradas nas Figuras 70-73.

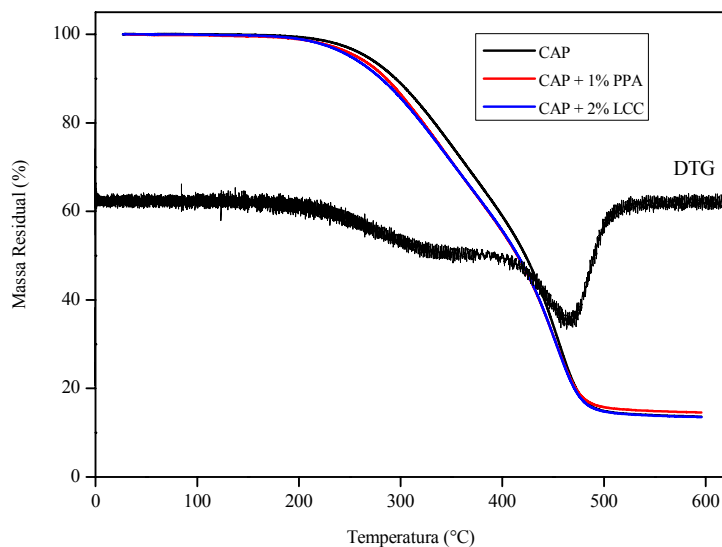


Figura 70. Curvas termogravimétricas do CAP, CAP + 1% PPA e CAP + 2% LCC em atmosfera de N_2 (inerte).

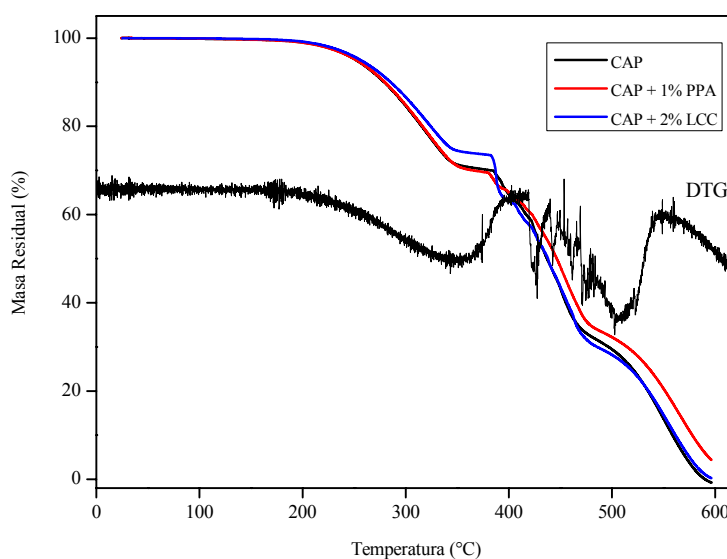


Figura 71. Curvas termogravimétricas do CAP, CAP + 1% PPA e CAP + 2% LCC em atmosfera oxidativa de ar sintético (oxidativa).

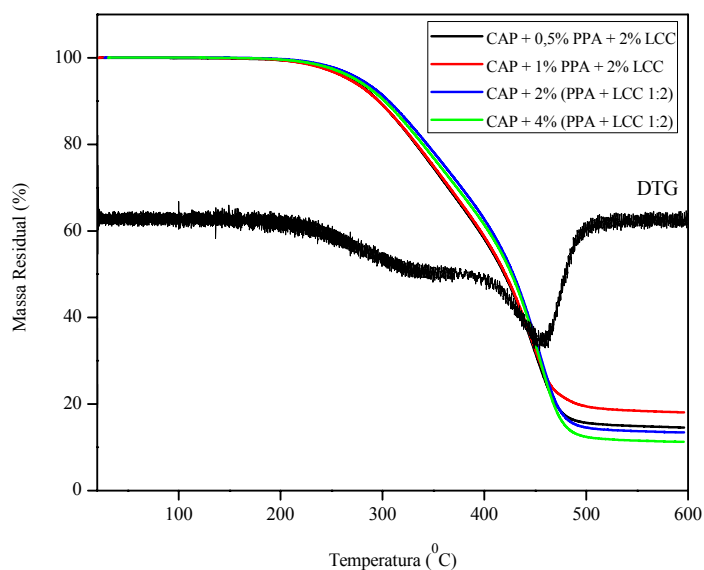


Figura 72. Curvas termogravimétricas do CAP + 0,5% PPA + 2% LCC, CAP + 1% PPA + 2% LCC, CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2) em atmosfera inerte (N_2).

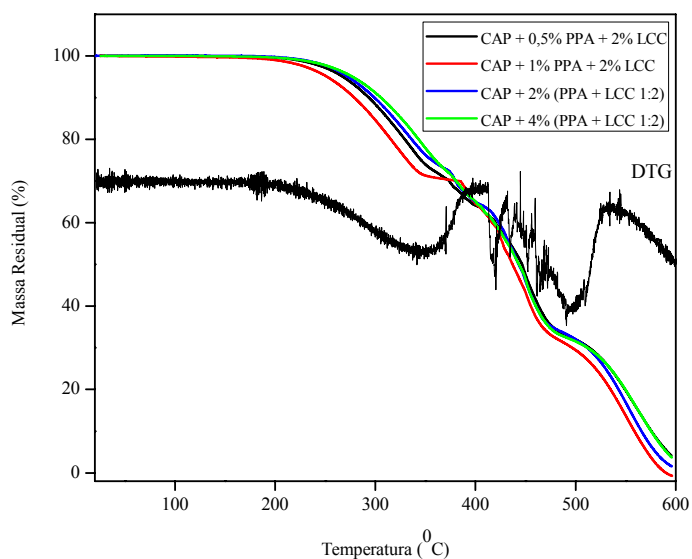


Figura 73. Curvas termogravimétricas do CAP + 0,5% PPA + 2% LCC, CAP + 1% PPA + 2% LCC, CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2) em atmosfera oxidativa de ar sintético.

As amostras apresentaram dois eventos de decomposição em atmosfera inerte e em atmosfera oxidativa apresentaram quatro eventos (Figuras 70-73). A complexa variedade de compostos insaturados presentes no CAP, altamente reativos frente ao

oxigênio, é responsável pelo comportamento diferenciado do ligante frente à decomposição térmica na presença do oxigênio.

Em atmosfera oxidativa é possível associar os dois primeiros eventos à decomposição dos componentes da fase maltênica do ligante, e os dois últimos eventos à decomposição dos asfaltenos (Lucena e col., 2004 e Fernandes, 2007). As temperaturas de decomposição das amostras obtidas a partir do cálculo da primeira derivada e também o valor da percentagem de resíduos obtido no final do ensaio a temperatura aproximada de 600 °C são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Dados extraídos das curvas termogravimétricas dos ligantes em ar e N₂.

T _d * em ar, °C Eventos				Resíduo em ar, % a 600 °C	T _d * em N ₂ , °C Eventos		Resíduo em N ₂ , % a 600°C
CAP							
1° 216	2° 322	3° 391	4° 453	0,4	1° 325	2° 459	13,8
CAP + 1% PPA							
1° 221	2° 319	3° 384	4° 453	4,9	1° 328	2° 462	15,7
CAP + 2% LCC							
1° 220	2° 323	3° 387	4° 463	0,5	1° 327	2° 460	13,8
CAP + 0,5% PPA + 2% LCC							
1° 218	2° 320	3° 388	4° 450	2,4	1° 327	2° 458	14,8
CAP + 1% PPA + 2% LCC							
1° 217	2° 324	3° 389	4° 451	2,7	1° 326	2° 461	16,5
CAP + 2% (PPA + LCC 1:2)							
1° 219	2° 321	3° 387	4° 449	1,9	1° 325	2° 460	13,3
CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)							
1° 218	2° 324	3° 390	4° 451	1,1	1° 328	2° 459	11,9

T_d* corresponde à temperatura de decomposição máxima calculada pela 1ª derivada das curvas termogravimétricas.

Os ligantes modificados apresentaram um comportamento térmico semelhante ao do ligante puro, sendo que os aditivos não modificam a estabilidade térmica do ligante. Observa-se também que as amostras com teor maior de PPA (CAP + 1% PPA e CAP + 1% PPA + 2% LCC) geram um teor maior de resíduos tanto em atmosfera inerte quanto em atmosfera oxidativa. Um maior teor de resíduo formado com a adição de PPA leva a uma diminuição na liberação de gases combustíveis e alguns compostos não voláteis. Tal fato pode estar associado à característica de retardante de chama desse aditivo (Wu e col., 2006, 2008 e Cong e col., 2008). Um retardante de chama pode suprimir ou inibir o processo de combustão, além de aumentar a resistência dos asfaltos em relação à flamabilidade. Este aspecto é particularmente crítico quando se trata da propagação do fogo em túneis (Wu e col., 2006, 2008, Cong e col., 2008 e Xu e Huang, 2011).

As Figuras 74 e 75 mostram as curvas de DSC para os ligantes.

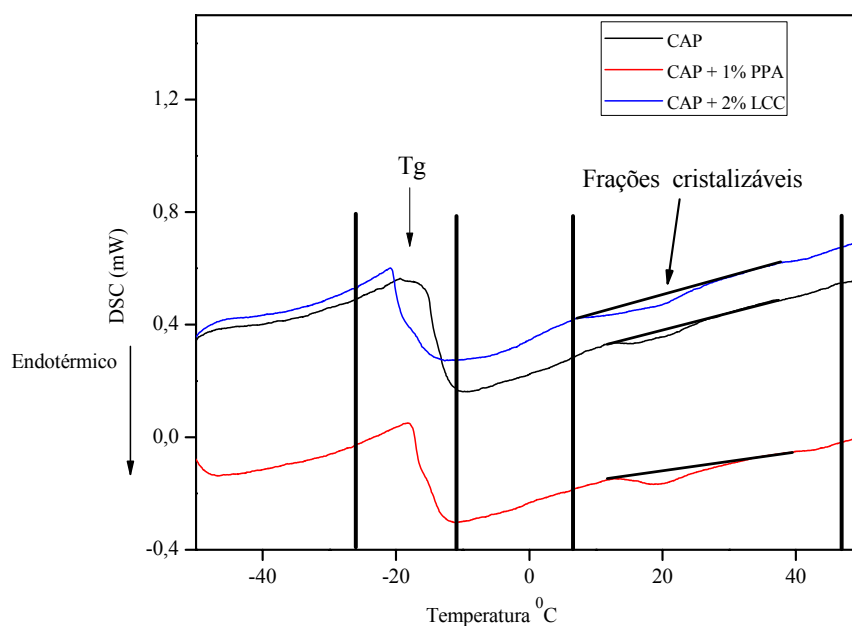


Figura 74. DSC do CAP, CAP + 1% PPA e CAP + 2% LCC. Taxa de aquecimento: 5 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.

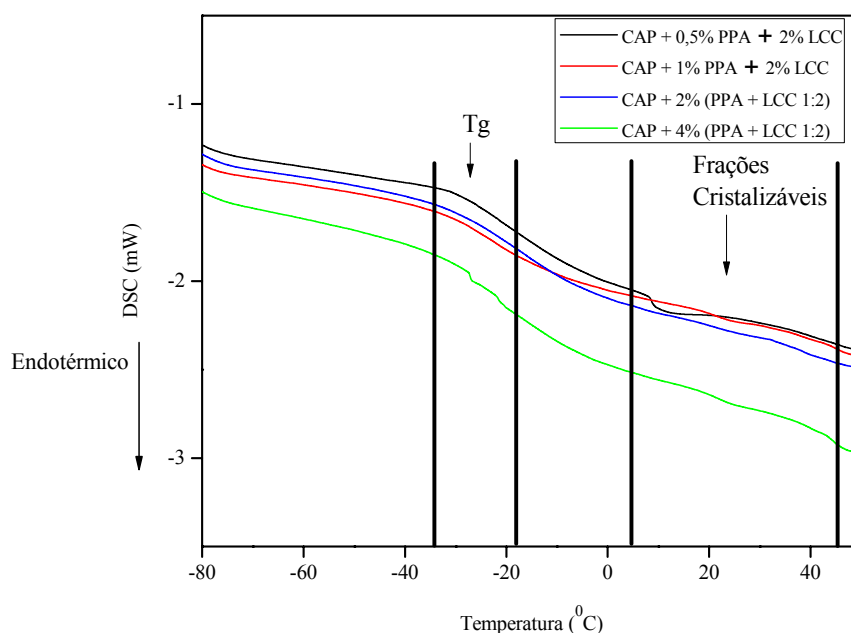


Figura 75. DSC do CAP + 0,5% PPA + 2% LCC, CAP + 1% PPA + 2% LCC, CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2). Taxa de aquecimento: 5 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.

Verifica-se que o CAP puro apresentou uma transição vítrea (T_g) em aproximadamente -15°C , provavelmente oriunda da região interfacial maltenos-asfaltenos de composição misturada, rica em resinas. Pode ser considerada interfase, por conveniência, embora não possa ser uma fase estritamente separada (Masson col., 2005, Edwards e col., 2006 e Bringel, 2007).

Os ligantes asfálticos modificados apresentaram menores valores de T_g , sendo que a mistura com 1% de PPA apresentou uma transição vítrea (T_g) em -18°C e a mistura com 2% de LCC apresentou uma transição vítrea (T_g) em -22°C . As misturas com os dois aditivos apresentaram valores menores ainda de T_g : CAP + 0,5% PPA + 2% LCC em -28°C , CAP + 1% PPA + 2% LCC em -27°C , CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) em -27°C e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2) em -26°C . Como as temperaturas de transição vítrea dos ligantes asfálticos modificados foram menores, espera-se então uma melhoria nas propriedades do ligante asfáltico a temperaturas baixas (Edwards e col., 2006 e Le Guern e col., 2010), sendo esta melhoria mais pronunciada para o ligante modificado com os dois aditivos combinados (menor valor de T_g), mostrando assim um sinergismo da ação dos dois aditivos combinados.

A transição vítrea e a dissolução de parafinas foram medidas na curva de aquecimento. A porcentagem de Frações Cristalizáveis (Fc%) foi determinada através da Equação 9 (Claudy e col., 1991, Lucena e col., 2004, Masson col., 2005, Mothé, 2009 e Le Guern e col., 2010).

$$Fc\% = (\Delta H_{obs} \times 100) / 200 \quad \text{Equação 9}$$

Onde, Fc% é a porcentagem de frações cristalizáveis, ΔH_{obs} é a entalpia observada para a dissolução de parafinas nas amostras (processo endotérmico em torno de 20 °C). O valor de 200 J/g foi considerado, sendo baseado na entalpia de fusão de n-alcenos com uma cadeia de átomos de carbono entre 30 e 40 (Claudy e col., 1991, Lucena e col., 2004, Masson col., 2005, Mothé, 2009 e Le Guern e col., 2010).

A Tabela 24 mostra os valores de ΔH_{obs} e de Fc% para os ligantes.

Tabela 24. Valores de ΔH_{obs} e de Fc% dos ligantes.

Amostra	ΔH_{obs} (mJ/g)	Fc%
CAP	-504	0,25
CAP + 1,0% PPA	-586	0,29
CAP + 2,0% LCC	-474	0,24
CAP + 0,5% PPA + 2% LCC	-376	0,19
CAP + 1% PPA + 2% LCC	-170	0,08
CAP + 2% (PPA + LCC 1:2)	-162	0,08
CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)	-188	0,10

Os valores encontrados do teor de frações cristalizáveis quantificados, como descrito anteriormente, foram menores para os ligantes modificados com os dois aditivos combinados (CAP + 0,5% PPA + 2% LCC, CAP + 1% PPA + 2% LCC, CAP + 2% (PPA + LCC 1:2) e CAP + 4% (PPA + LCC 1:2)). Os valores encontrados são condizentes com os valores encontrados na literatura - valores menores que 1% de frações cristalizáveis (Leite e col., 1996, Lucena e col., 2004 e Le Guern e col., 2010).

Uma quantidade elevada de frações cristalizáveis em ligantes asfálticos é comumente associada com a presença de um alto teor de parafinas nos ligantes, que é responsável por problemas relacionados à exsudação do pavimento e uma

suscetibilidade térmica inadequada (Leite e col., 1996 e Lucena e col., 2004). Logo, a presença dos aditivos não afetou significativamente essas propriedades.

4.6. *Cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama (TLC-FID)*

O efeito da adição do PPA, do LCC e do envelhecimento sobre a composição química do ligante puro foi estudado por TLC-FID. Os valores médios das quatro frações do ligante asfáltico, ou seja, saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, foram determinadas para os ligantes, antes e após o RTFOT, Tabela 25.

Tabela 25. Composição química dos ligantes antes e após RTFOT.

Amostra	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas (%)	Asfaltenos (%)
CAP	15,6 ± 0,2	25,7 ± 0,1	32,8 ± 0,2	25,9 ± 0,2
CAP RTFOT	15,5 ± 0,1	24,9 ± 0,2	33,1 ± 0,2	26,5 ± 0,3
CAP + 1,0% PPA	16,0 ± 0,2	23,5 ± 0,3	33,5 ± 0,3	27,4 ± 0,1
CAP + 1,0% PPA RTFOT	15,5 ± 0,2	23,0 ± 0,1	33,4 ± 0,2	28,1 ± 0,3
CAP + 2,0% LCC	15,3 ± 0,1	31,8 ± 0,2	28,1 ± 0,3	24,8 ± 0,4
CAP + 2,0% LCC RTFOT	17,1 ± 0,3	22,4 ± 0,3	34,6 ± 0,2	25,9 ± 0,1

Observa-se que os ligantes apresentaram um discreto aumento na fração dos asfaltenos. A literatura (Giuliani e col., 2009 e Alencar e col., 2010) aponta aumento maior na concentração de asfaltenos após o processo de envelhecimento (Masson e col., 2001b).

Para o ligante modificado com LCC onde se tem um teor mais elevado de aromáticos (associado às características aromáticas desse aditivo) antes do envelhecimento, houve uma redução dessa fração devida à conversão de aromáticos em resinas.

Para reduzir a margem de erro do ensaio, foi calculado o índice de instabilidade coloidal (Ic) das amostras. O valor do Ic pode ser utilizado como critério para avaliar a característica SOL e/ou GEL dos ligantes (Silva, 2005). A Tabela 26 apresenta os valores do índice de instabilidade coloidal (Ic).

Tabela 26. Índice de instabilidade coloidal (Ic) dos ligantes antes e após RTFOT.

Amostra	Índice de Instabilidade Coloidal (Ic)
CAP	0,70
CAP RTFOT	0,72
CAP + 1,0% PPA	0,76
CAP + 1,0% PPA RTFOT	0,78
CAP + 2,0% LCC	0,67
CAP + 2,0% LCC RTFOT	0,75

Considera-se que, quanto mais elevado for este índice, mais instável é o colóide. Os ligantes: puro e modificados, antes e após o envelhecimento, apresentaram um comportamento tipo GEL (Ic superior a 0,5). Os ligantes - tipo GEL, geralmente, provém de um petróleo mais pesado e é o ligante mais adequado para países de clima quente por ser mais rígido e menos suscetível à deformação (Silva, 2005, Alencar e col., 2010). O valor mais elevado de Ic para as amostras após o envelhecimento pode ser associado ao aumento do teor de asfaltenos, aumentando a característica de GEL dos ligantes (Bonemazzi e Giavarini, 1999, Baumgardner e col., 2005).

4.7. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Os cromatogramas obtidos para as amostras dos ligantes com 1% de PPA e com 2% de LCC antes e após RTFOT são apresentados nas Figuras 76 e 77, respectivamente. As massas molares foram calculadas utilizando-se a Equação 10, obtida através da curva estabelecida com padrões de poliestireno.

$$\log M_{pk} = -0,58 (V_e) + 8,99 \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

Mpk = Massa Molar de pico

Ve = Volume de eluição

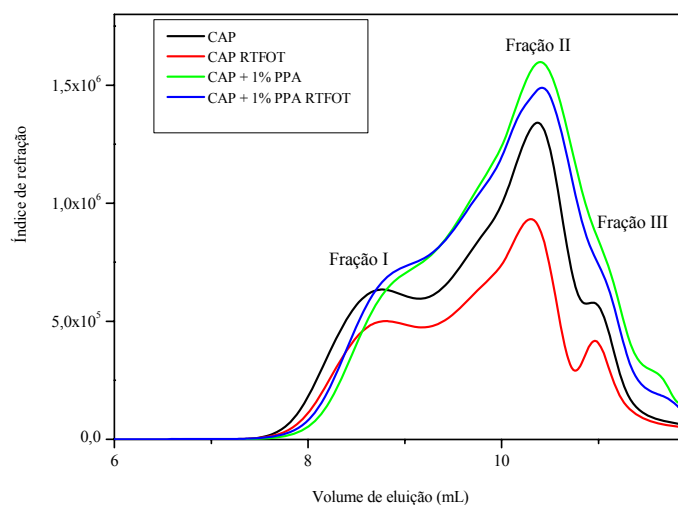


Figura 76. Cromatograma do CAP e CAP + 1% PPA antes e após RTFOT.

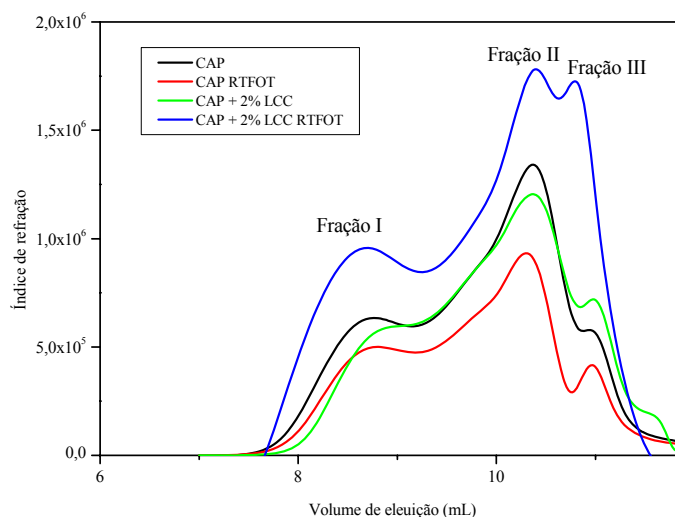


Figura 77. Cromatograma do CAP e CAP + 2% LCC antes e após RTFOT.

Os valores de massa molar das Frações I (Aglomerado de asfaltenos), II (Micelas individuais de asfaltenos) e III (Óleos saturados e Aromáticos), Figura 78, (Yen, 1991, Airey e Brown, 1998 e Bernucci e col., 2007) para o ligante puro, para o ligante modificado com 1% de PPA e modificado com 2% de LCC, antes e após RTFOT estão apresentados na Tabela 27.

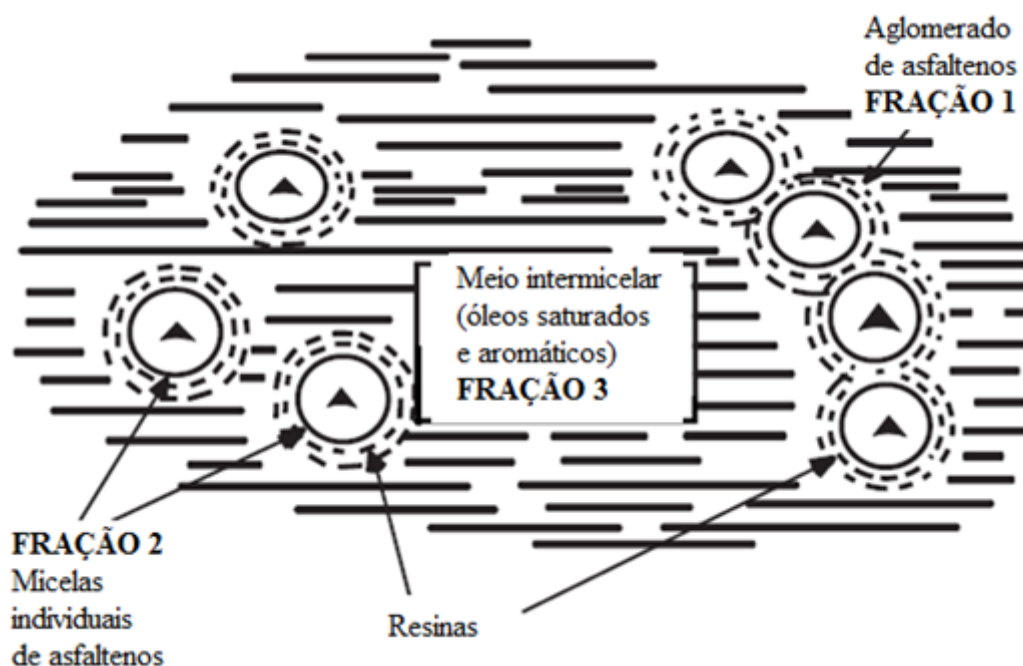


Figura 78. Modelo micelar Yen com as Frações I (Aglomerado de asfaltenos), II (Micelas individuais de asfaltenos) e III (Óleos saturados e Aromáticos) (extraído de Yen, 1991 e Bernucci e col., 2007).

Tabela 27. Massas molares: Fração I (Aglomerado de asfaltenos), II (Micelas individuais de asfaltenos) e III (Óleos saturados e Aromáticos), antes e após o RTFOT.

Amostra	Fração I (g/mol)	Fração II (g/mol)	Fração III (g/mol)
CAP	$7,1 \times 10^3$	$9,7 \times 10^2$	$4,3 \times 10^2$
CAP RTFOT	$7,7 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3$	$4,1 \times 10^2$
CAP + 1% PPA	$7,2 \times 10^3$	$9,1 \times 10^2$	$3,6 \times 10^2$
CAP + 1% PPA RTFOT	$7,9 \times 10^3$	$1,1 \times 10^3$	$3,5 \times 10^2$
CAP + 2% LCC	$7,3 \times 10^3$	$9,1 \times 10^2$	$4,1 \times 10^2$
CAP + 2% LCC RTFOT	$7,8 \times 10^3$	$9,4 \times 10^2$	$3,9 \times 10^2$

Geralmente, o processo de envelhecimento causa um aumento da massa molar da fração de asfaltenos e o endurecimento do ligante asfáltico (Ruan e col., 2003). Observa-se um aumento das massas molares das Frações I e II após o RTFOT e uma redução na Fração III. No processo de oxidação do ligante asfáltico ocorre a formação de radicais livres que geram hidroperóxidos, produtos intermediários como cetonas, álcoois, ácidos, fenóis, aldeídos, e tendo como produtos finais os compostos com massa

molar maior (Aglomerados de asfaltenos (Fração I) e micelas individuais de asfaltenos (Fração II)) (Ruan e col., 2003).

O ensaio de GPC se mostra condizente com o ensaio de TLC-FID, onde se observou um discreto aumento no teor de asfaltenos e uma redução nos saturados e aromáticos após o processo de envelhecimento.

4.8. Caracterização mecânica de misturas asfálticas

4.8.1. Dosagem das misturas asfálticas

Utilizando a metodologia Superpave foram dosadas três misturas asfálticas com três ligantes distintos: CAP, CAP + 1% PPA e CAP + 2% LCC. Os agregados utilizados são de natureza granítica. Em cada caso, foram compactados oito corpos de prova sendo dois referentes ao teor de ligante estimado menos 0,5%, dois no teor de ligante de projeto estimado, dois no teor de ligante estimado mais 0,5% e dois no teor estimado de ligante mais 1%. Para cada teor, determinou-se o V_v da mistura para um $N_{projeto}$ equivalente a 100 giros. As misturas foram dosadas para que o V_v das misturas estivessem dentro do intervalo de $4\% \pm 0,4\%$. A Tabela 28 mostra os resultados referentes aos parâmetros da dosagem Superpave para as misturas asfálticas analisadas.

Tabela 28. Parâmetros de dosagem das misturas asfálticas.

Parâmetro	Mistura		
	CAP	CAP + 2% LCC	CAP + 1% PPA
Teor de CAP (%)	6,0	6,0	6,5
V_v (%)	4,3	3,7	4,0

A mistura CAP + 2% LCC, para um teor de $V_v = 3,7\%$, apresentou o mesmo teor de ligante de projeto da mistura dosada com ligante puro. Ou seja, para um mesmo teor de vazios, a mistura com CAP puro possui um menor teor de ligante. Esse resultado é condizente com o resultado obtido por Rodrigues (2010). Esta autora ao analisar uma mistura asfáltica contendo ligante + 4% SBS + 1% LCC, obteve um teor de ligante de

projeto 0,2% superior se comparado aquele encontrado para a mistura com ligante convencional.

A mistura com 1% de PPA aumentou o teor de ligante de projeto em 0,5%. Esse aumento eleva o custo de produção da mistura. No entanto esse aditivo demonstrou melhorar muitas propriedades do ligante, principalmente as propriedades reológicas.

4.8.2. Ensaio Lottman modificado

As misturas asfálticas (CAP, CAP + 1% PPA e CAP + 2% LCC) a serem analisadas neste ensaio foram dosadas de acordo com o método Superpave e $V_v = 7\%$. Dez amostras divididas em dois grupos (condicionado e não condicionado) foram ensaiadas. Os resultados são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29. Resultados do ensaio *Lottman* modificado.

Mistura Asfáltica	Resistência à Tração (RT)						RRT (%)
	Não Condicionado			Condicionado			
	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	CV (%) [*]	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	CV (%)	
CAP puro + agregados	0,66	0,05	8	0,50	0,06	11	76
CAP + 2% LCC + agregados	0,65	0,05	8	0,76	0,06	9	86
CAP + 1% PPA + agregados	0,63	0,04	5	0,74	0,05	4	85

* CV = Coeficiente de Variação

Tendo em vista os valores de RRT encontrados, a mistura contendo apenas ligante puro foi a única mistura considerada não aceitável de acordo com o limite mínimo de RRT adotado (80%) (AASHTO T 283, 1999). As misturas asfálticas com CAP + 2% LCC e com CAP + 1% apresentaram maiores valores de RRT se comparadas à mistura contendo ligante puro. Essa melhoria na adesividade está associada ao fato de que o LCC apresenta características surfactantes em função da natureza química de seus constituintes (Nadkarni e col., 1985, Bringel, 2007, Fernandes 2007 e Rodrigues e col.,

2009). Já o poli (ácido fosfórico) além das melhorias nas propriedades reológicas do ligante, como grau de desempenho, resistência à deformação permanente e ao trincamento por fadiga (Leite e col., 2004), também tem influência positiva na adesividade do ligante com os agregados (Daranga e col., 2009). Essas melhorias têm efeito mais pronunciado em ligantes de natureza predominantemente naftênica (Leite e col., 2004, Orange e col., 2004, Faxina e Salomon, 2010), como no caso do ligante em estudo.

4.8.3. Módulo de resiliência (MR)

O ensaio de MR foi realizado conforme o procedimento descrito no DNER-ME 133 (1994). Foram utilizadas novamente as misturas contendo CAP puro, CAP + 1% PPA e CAP + 2% LCC. As misturas asfálticas analisadas neste ensaio foram dosadas de acordo com a metodologia Superpave, Vv = 4%. Para cada mistura foram avaliados cinco corpos de prova. Os resultados obtidos, referentes à média aritmética dos cinco corpos de prova para cada mistura, são mostrados na Tabela 30.

Tabela 30. Resultados do ensaio de MR das amostras.

Mistura Asfáltica	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	CV (%)
CAP puro + agregados	2829	327	12
CAP + 2% LCC+ agregados	3090	125	4
CAP + 1% PPA+ agregados	3295	113	5

Os valores de MR das amostras modificadas apresentaram-se ligeiramente maiores do que a mistura com o ligante puro. O PPA aumenta a viscosidade do ligante, já o LCC atua possivelmente formando uma rede polimérica, o que faz com que as misturas com os aditivos apresentem maiores valores de MR. O aumento de MR não é necessariamente uma melhoria nas propriedades mecânicas do material, uma vez que a rigidez da mistura asfáltica deve sempre ser analisada à luz das rigidezes das subcamadas de um pavimento. No presente estudo as rigidezes das subcamadas do pavimento não foram analisadas.

4.8.4. Relação MR/RT

A relação entre MR e RT de uma mistura asfáltica possibilita uma análise empírica da compatibilidade entre rigidez e resistência que permite inferir o comportamento da mistura relacionada ao trincamento. O menor valor da relação MR/RT implica em maior flexibilidade associada a uma boa resistência à tração para a mistura. Essa relação também vem sendo utilizada como um parâmetro indicativo da vida de fadiga, ainda que seja recomendado o ensaio de fadiga à tensão ou à deformação controlada para inferir a melhor mistura com relação a esta falha específica.

O menor valor da relação MR/RT sugere uma maior vida de fadiga para uma mistura asfáltica. Portanto, é desejável a obtenção de um valor pequeno dessa relação tendo em vista que a baixa rigidez evita absorção elevada de tensões que tendem a levar o revestimento ao trincamento e a alta resistência à tração implica numa maior resistência à ruptura e, conseqüentemente, uma maior resistência à fadiga (Bernucci e col, 2007 e Budny, 2009). Os valores de MR/RT para as misturas analisadas são mostrados na Tabela 31.

Tabela 31. Resultados de MR/RT.

Mistura Asfáltica	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Resiliência (MPa)	Relação MR / RT
CAP puro + agregados	0,87	2829	3252
CAP + 2% LCC + agregados	0,96	3090	3219
CAP + 1% PPA + agregados	1,08	3295	3051

A razão entre MR e RT é muito semelhante para as três misturas em questão, havendo um pequeno decréscimo para a mistura com CAP + 1% PPA, o que é desejável.

4.8.5. Desgaste Cântabro

O ensaio de Desgaste Cântabro foi realizado conforme o procedimento descrito segundo DNER-ME 383 (1999). As misturas asfálticas com CAP puro, CAP + 1% PPA e CAP + 2% LCC foram dosadas de acordo com o método Superpave com Vv = 4%. Nesse experimento cinco corpos de prova de cada mistura foram avaliados. Os corpos de prova foram submetidos a 300 revoluções no tambor do equipamento de abrasão *Los Angeles* (sem as esferas de aço) a uma velocidade de 33 rpm. Os valores de desgaste Cântabro para as misturas analisadas são mostrados na Tabela 32.

Tabela 32. Resultados do ensaio de desgaste Cântabro.

Mistura Asfáltica	Teor de CAP (%)	Média Desgaste (%)	Desvio Padrão (%)	CV (%)
CAP puro + agregados	6,0	3	1	27
CAP + 2% LCC + agregados	6,0	4	2	20
CAP + 1% PPA + agregados	6,5	3	1	22

As amostras analisadas apresentaram valores de desgaste bastante próximos. Este fato está associado possivelmente às misturas apresentarem teores de ligante próximos e mesma granulometria. Com isso, a película de ligante que envolve os agregados e a proteção das partículas contra os impactos provocados entre os corpos de prova e o tambor *Los Angeles* é semelhante para as três misturas estudadas.

Estes resultados também indicam que, as misturas são consideradas aceitáveis tendo em vista que, as misturas asfálticas apresentam como limite de aceitação estabelecido pelo DNER-ME 383 (1999), um valor inferior a 25% de desgaste. Vale contudo salientar que este limite é válido para misturas asfálticas drenantes, não devendo ser considerado aceitável para misturas asfálticas densas por tratar-se de um valor muito elevado (Moura, 2001, Budny, 2009 e Freitas, 2010).

5. CONCLUSÕES

Os ensaios reológicos mostraram que o CAP 50/70 modificado por PPA apresentou melhor desempenho que o ligante puro: promoveu um aumento significativo no módulo complexo (G^*), principalmente em temperaturas mais altas (baixas frequências) e uma diminuição na $\tan \delta$, proporcionando aumento na rigidez e maior elasticidade. Essas melhorias indicam uma maior resistência à deformação permanente e às trincas térmicas.

O CAP + PPA apresentou alto ponto de amolecimento e menor penetração em relação aos outros ligantes, mostrando-se mais apropriado para aplicação em regiões de temperatura mais elevada.

Em relação às propriedades mecânicas observou-se que o PPA aumentou o teor de ligante de projeto em 0,5%, apresentou maior valor de RRT comparada à mistura contendo apenas o ligante puro e teve influência positiva nas propriedades mecânicas e adesividade do ligante com os agregados. No entanto, algumas desvantagens foram observadas: a adição de PPA ao ligante asfáltico levou a um aumento da viscosidade, aumento da temperatura de usinagem e compactação (TUC), da energia de ativação de fluxo e, conseqüentemente, da suscetibilidade térmica. Além disso, o ligante modificado por PPA foi mais suscetível ao envelhecimento oxidativo.

A adição de LCC ao CAP + PPA promoveu uma diminuição da viscosidade, da temperatura de usinagem e compactação (TUC), da energia de ativação de fluxo e, conseqüentemente, da suscetibilidade térmica, em relação ao CAP + PPA. Além de uma maior resistência ao envelhecimento. Todos esses benefícios poderão levar a uma redução de custos e redução das emissões, uma vez que temperaturas mais baixas seriam exigidas durante o processamento do ligante. Nota-se uma ação combinada dos dois aditivos, pois se observa um aumento no valor da viscosidade - influenciado pelo PPA e uma diminuição no envelhecimento devido à presença do LCC.

O CAP modificado com LCC apresentou um aumento no G^* em baixas frequências, e diminuição no valor da $\tan \delta$, indicando benefícios na rigidez e

elasticidade em relação ao ligante puro. No entanto, esses efeitos foram menos pronunciados do que aqueles apresentados pela amostra CAP +PPA.

As propriedades mecânicas avaliadas mostraram que a mistura do CAP modificado com LCC apresentou maior valor de RRT comparada à mistura contendo apenas o ligante puro. O valor da razão MR/RT foi menor para o ligante modificado com LCC, apesar do MR e RT do mesmo serem maiores que o do ligante puro. Logo, as propriedades mecânicas promovidas por esse aditivo foram positivas.

Conclui-se que o LCC mostra-se potencialmente útil para melhorar as propriedades do ligante asfáltico 50/70 e do ligante modificado por PPA. O LCC é proposto neste trabalho como aditivo melhorador do desempenho de ligantes asfálticos para reduzir a viscosidade, a temperatura de usinagem e compactação (TUC) e a suscetibilidade térmica, além de aumentar a resistência ao envelhecimento oxidativo dos mesmos.

O uso do LCC como aditivo se mostra promissor para a redução do consumo de energia, na prevenção dos problemas de saúde dos trabalhadores envolvidos nos procedimentos em campo e na usina, além de possibilitar a redução das emissões no ambiente.

SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

- Realizar os ensaios de TLC-FID e GPC para as amostras com os dois aditivos combinados;
- Realizar a caracterização mecânica das misturas asfálticas com os dois aditivos combinados;
- Avaliar os ligantes desse trabalho quanto ao seu potencial de redução de emissões através de técnicas cromatográficas;
- Caracterizar a morfologia e a microestrutura desses ligantes por Microscopia de Força Atômica (AFM).

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.**, 1993.

AASHTO T 283. Resistance of Compacted Bituminous Mixture to Moisture Induced Damage. *In: American Association of State Highway and Transportation Officials.*, 1989.

AASHTO T 283. Standard Method of Test Resistance of Compacted Bituminous Mixture to Moisture Induced Damage. *In: American Association of State Highway and Transportation Officials.*, 1999.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP), Conforme Portaria 19/2005.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP), Conforme Resolução 31/2007.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP), Conforme Portaria 39/2008.

AIREY, G., BROWN, S. F. Rheological Performance of Aged Polymer Modified Bitumens. **Journal of the Association of Asphalt Paving Technology.**, v. 67, p. 66-100, 1998.

ALENCAR, A. E. V., TOMÉ, L. G. A., RODRIGUES, F. O., NETO, A. A. C., PEDROSA, D. A., COSTA, F. M. L. L., SOARES, J. B., SOARES, S. A. Estudo Comparativo Sobre o Efeito do Envelhecimento nas Propriedades de Ligantes Asfálticos Modificados por EVA, Elvaloy e SBS. *In: Anais do 20º Encontro de Asfalto (Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP)*, Rio de Janeiro, 2010.

ALENCAR, A. E. V., BRINGEL, R. M., NASCIMENTO, D. R., SOARES, J. B., SOARES, S. A. Efeito da Presença de Aditivos nas Propriedades Reológicas do Ligante Asfáltico Modificado por EVA. *In: Anais do 18º Encontro de Asfalto (Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP)*, Rio de Janeiro, RJ, 2006.

ALENCAR, A. E. V. Avaliação do Uso do Polímero EVA, Resíduo da Indústria de Calçados (EVAR) e Aditivos no Desempenho Reológico de Ligante Asfáltico de Petróleo. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2009.

ALEXANDER, S.H., Method of Treating Asphalt, **U.S. Patent 3751278**, 1973.

ASTM D2493. Standard Viscosity-Temperature Chart for Asphalts. **American Society for Testing and Materials.**, 1987.

ASTM D4402. Standard Test Method for Viscosity Determinations of Unfilled Asphalts Using the Brookfield Thermosel Apparatus. **American Society for Testing and Materials.**, 1987.

ASTM D6373. Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder. **American Society for Testing and Materials.**, 1999.

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.

BARNES, H. A., HUTTON, J. F., WALTERS, K. An Introduction to Rheology. **Elsevier.**, New York, USA, 1989.

BAUMGARDNER, G., BURROW, M. R. Asphalt Compositions and Methods of Preparation Thereof, **U.S. Patent 6,031,029.**, 2000.

BAUMGARDNER, G.L., MASSON, J. F., HARDEE, J.R., MENAPACE, A.M., WILLIAMS, A.G. Polyphosphoric acid modified asphalt: proposed mechanisms. **Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists.**, p. 283-305, 2005.

BAUMGARDNER, G. L. Polyphosphoric Acid Modified Asphalt Binders –Industry Perspective; Usage, Why, How. In: **Workshop on Polyphosphoric Acid (PPA) Modification of Asphalt Binders**, Minnesota, 2009.

BENNERT, T., MARTIN, J. V., Recyclability of Polyphosphoric Acid–Modified Asphalt: Laboratory Study. **Asphalt Materials and Mixtures.**, v. 1, p. 79-88, 2011.

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, 504 p.

BONEMAZZI, F., GIAVARINI, C. Shifting the bitumen structure from sol to gel. **Journal of Petroleum Science and Engineering.**, v. 22, p.17–24, 1999.

BOTARO, V. R., CASTRO, S. R., JÚNIOR, F. R., CERANTOLA, A. E. Obtenção e Caracterização de Blendas de Bsfalto CAP 20, Modificado com Poliestireno Reciclado, Resíduos de Pneu e Lignina Organossolve. **Revista Escola de Minas.**, vol. 59, n.1, p. 117-122, 2006.

BRINGEL, R. M. Estudo Químico e Reológico de Ligantes Asfálticos Modificados por Polímeros e Aditivos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2007.

BUDNY, J. Avaliação dos Efeitos de Diferentes Tipos de Cal em Misturas de Concreto Asfáltico. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande de Sul (UNIJUI), Ijuí, RS, 2009.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. C. Técnicas de Caracterização de Polímeros. **Artliber editora.**, São Paulo, 2004, 448p.

CAO, W. D., LIU, S. T., MAO, H. L. Experimental Study on Polyphosphoric Acid (PPA) Modified Asphalt Binders. **Advanced Materials Research.**, vol. 152-153, p. 288-294, 2011.

CASTRO, S. R., BOTARO, V. R. Modificação de Misturas Asfálticas: Empregos de Polímeros Recicláveis e Melhoria das Condições de Pavimentação das Estradas de Minas Gerais. **DEQUI-UFOP**, 2004.

CLAUDY, P., LÉTOFFÉ, J. M., KING, G. N., PLANCHE, J. P., BRULÉ, B. Characterization of Paving Asphalts by Differential Scanning Calorimetry. **Fuel Science and Technology International.**, v. 9, p. 71- 92, 1991.

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.

CONG, P., YU, J., WU, S., LUO, X. Laboratory Investigation of the Properties of Asphalt and its Mixtures Modified with Flame Retardant. **Construction and Building materials.**, v.22, n. 6, p. 1037-1042, 2008.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE (CNT). Pesquisa CNT de Rodovias: Relatório Gerencial. Brasília: CNT: SEST: SENAT, 273 p., 2010.

DANTAS, M. S. G. Obtenção de Antioxidante a partir de Derivados do LCC. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

DANTAS, T. N. C., DANTAS, M. S. G., DANTAS, N. A. A., D'ORNELLAS, C. V., QUEIROZ, L. R. Novel Antioxidants from Cashew Nut Shell Liquid Applied to Gasoline Stabilization. **Fuel**, vol. 82, p. 1465-1469, 2003.

DAHBI, A., BITAR, H., BENNOUNA, C., BEGUIN, C. G., FAURE, R. Analyse Quantitative de Fractions d'huile de Schistes Bitumineux Marocains par RMN $[^{13}\text{C}]$ Utilisant les Séquences Multi-impulsionnelles GASPE et DEPT (Quantitative Analysis of Morocco Oil-shale Using GASPE and DEPT Multipulse $[^{13}\text{C}]$ NMR Spectroscopy). **Analysis**, v.20, p. 239, 1992.

DARANGA, C., CLOPOTEL, C. S., MOFOLASAYO, A., BAHIA, H. U. Storage Stability and Effect of Mineral Surface on Polyphosphoric Acid (PPA) Modified Asphalt Binders. In: **Transportation Research Board 88th Annual Meeting**, Washington, 2009.

DNER-ME138. Misturas Betuminosas – Determinação da Resistência à Tração por Compressão Diametral, 1994

DNER-ME 133. Método de Ensaio de Misturas Betuminosas – Determinação do Módulo de Resiliência, 1994.

DNER-ME 383. Desgaste por Abrasão de Misturas Betuminosas com Asfalto Polímero - Ensaio Cântabro. Rio de Janeiro, DNER, 1999.

EDWARDS, Y., TASDEMIR, Y., ISACSSON, U. Rheological effects of commercial waxes and polyphosphoric acid in bitumen 160/220—low temperature performance. **Fuel**, v. 85, p. 989-997, 2006.

ENGBERG, S.L., REINKE, G.H., Acid-Reacted Polymer-Modified Asphalt Compositions and Preparation Thereof, **U.S. Patent 6,117,926**, 2000.

EYRING, H. Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. **Journal of Chemical Physics**, v. 4, p. 283-291, 1936.

FALKIEWICZ, M., Strip-Resistant Asphalt Paving Composition and Method for Making the Same, **U.S. Patent 7,309,390**, 2007.

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

FAXINA, A. L., SALOMON, D. R. Envelhecimento a Curto Prazo de Asfáltos-Borracha Compostos com Óleo Extensor e Ácido Polifosfórico. In: **Anais do 20º Encontro de Asfalto do IBP**, Rio de Janeiro, 2010.

FAXINA, A. L., FURLAN, A. P. Rheological Characterization of Asphalt Binders Modified With Polyphosphoric Acid. *In: 5th International Conference 'Bituminous Mixtures and Pavements*, Thessaloniki, 2011.

FEE, D., MALDONADO, R., REINKE, G., ROMAGOSA, H. Polyphosphoric Acid Modification of Asphalt. **Journal of the Transportation Research Board.**, v. 2179, p. 49-57, 2011.

FERNANDES, P. R. N. Caracterização de Ligante Asfáltico Brasileiro e Avaliação da Presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2007.

FERRY, J. D. Viscoelastic Properties of Polymers. 3^o ed., **John Wiley & Sons.**, New York, 1980.

FILIPPIS, P., GIAVARINI, C., SCARSELLA, M. Improving the Ageing Resistance of Straight-run Bitumens by Addition of Phosphorus Compunds. **Fuel.**, v. 74, n. 6, p. 836-841, 1995.

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.

FREITAS, R. D. Efeitos da Adição de Resíduos de Gesso da Indústria da Construção nas Propriedades Mecânicas do Concreto Asfáltico Usinado à Quente. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande, PB, 2010.

FURLAN, A. P. Considerações Acerca da Adesão e da Suscetibilidade à Umidade de Misturas Asfálticas Densas À Luz de Algumas Propriedades Mecânicas. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, 2006.

GAESTEL, C., SMADJA, R., LAMMINAN, K.A. Contribution à la Connaissance des Propriétés des Bitumes Routiers. **Bull Laboratoire des Ponts e Chaussés.**, v. 466, p. 85-97, 1971.

GIULIANI, F., MERUSI, F., FILIPPI, S., BIONDI, D., FINOCCHIARO, M. L., POLACCO, G. Effects of polymer modification on the fuel resistance os asphalts binders. **Fuel.**, v. 88, p. 1539-1546, 2009.

GRANDE, W. R., FURLAN, A. P., GIGANTE, A. C., KLINSKY, L. M. G., FABBRI, G. T. P. Efeitos da Cal Hidratada e do Ácido Polifosfórico na Suscetibilidade Térmica de Misturas Asfálticas Densas. *In: Anais do Panorama Nacional da Pesquisa em Transportes*, Vitória-ES, 2009.

GUFFY, J. C., MILLER, G. R. Nuclear magnetic Resonance for the Analysis of Polyphosphoric Acids. **Analitical Chemistry.**, v. 31, p. 1985-1897, 1959.

- HOIBERG, A.J., Air-Blown Asphalt and Catalytic Preparation Thereof, **U.S. Patent 2,450,756**, 1948.
- HUANG, S., TURNER, T., MIKNIS, F., THOMAS, K. Long Term Aging Characteristics of Polyphosphoric Acid Modified Asphalts, **Transportation Research Board**, annual meeting CD-ROM, 2008.
- JENNINGS, P. W., PRIBANIC, J. A. Binder Characterization and Evaluation by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. In: **Final Report Strategic Highway Research Program SHRP-A-335**, 150 p., 1991.
- KARACAN, O., KOK, M., KARAASLAN, U. Changes in Thermal Properties of Crude Oils Induced by NaOH Treatment. **Fuel Processing Technology**, v.59, p. 13-21. 1999.
- KIM, H., LEE, S. J., AMIRKHANIAN, S. N. Rheology of Warm Mix Asphalt Binders With Aged Binders. **Construction and Building Materials**, vol.25, n. 1, p. 183-189, 2011.
- KLEIN, G. C., ANGSTROM, A., RODGERS, R. P., MARSHALL, A. G. Use of Saturates/Aromatics/Resins/Asphaltenes (SARA) Fractionation to Determine Matrix Effects In Crude Oil Analysis by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 668-672. 2006.
- 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.
- Le GUERN, M., CHAILLEUX, E., FARCAS, F., DREESSEN, S., MABILLE, I. Physico-Chemical Analysis of Five hard Bitumens: Identification of Chemical Species and Molecular Organization Before and After Artificial Aging. **Fuel**, v. 89, p. 3330-3339, 2010.
- 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.
- LEITE, L., TONIAL, I., GONÇALVES, M. L., CONSTANTINO, R., JÚNIOR, F. A., BASTOS, A.R. Utilização da Análise Térmica na Avaliação do Desempenho de Ligantes Asfálticos Quanto à Suscetibilidade Térmica e ao Endurecimento a Baixas Temperaturas. In: **Anais do 13º Encontro de Asfalto do IBP**, Rio de Janeiro, RJ, 1996.
- LEITE, L.F.M. Notas de aula do Curso de Pavimentação Urbana. Rio de Janeiro: **Associação Brasileira de Pavimentação**, 2003.

LEITE, L. M., BITTENCOURT, C. P. NASCIMENTO, L. A. H. Efeito do Ácido Polifosfórico no Desempenho dos Ligantes Rodoviários. In: **Anais do XVIII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes – ANPET**, Florianópolis, 2004.

LIMA, C. S. Caracterização de ligantes asfálticos modificados com borracha de pneu e aditivo. Dissertação de Mestrado, Programa de Mestrado em Engenharia de Transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2008.

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., EKBLAD, J. Rheological Properties of SBS, EVA and EBA Polymer Modified Bitumens. **Materials and Structures.**, vol. 32, p. 131–139, 1999.

LU, X., ISACSSON, U. Modification of Road Bitumens With Thermoplastic Polymers. **Polymer Testing.**, vol. 20, p. 77-86, 2001.

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

LUCENA, M. C. C.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B. Characterization and Thermal Behavior of Polymer-modified Asphalt. **Materials Research.**, v. 7, nº 4, p.529-534, 2004.

LUCENA, M.C.C. Caracterização Química e Reológica de Asfaltos modificados por Polímeros. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2005.

MARTIN, J. V., ORANGE, G. Effect of Polyphosphoric Acid on Aging Behavior of Bituminous Binder, **Petersen Asphalt Research Conference.**, 2004.

MARTIN, J. F, ORANGE, G. Asphalt Chemically Modified with Polyphosphoric Acid: Influence on Aggregate-Binder Adhesion and Mix Moisture Resistance. **Petersen Asphalt Research Conference.**, 2005.

MARTIN, J. V. Method for Preparing an Improved Bitumen by Addition Polyphosphoric acid and a Cross-Linkable Polymer. **U. S. Patent 7985787**, 2011.

MASSON, J. F., PELLETIER, L. e COLLINS, P. Rapid FTIR Method for Quantification of Styrene-butadiene Type Copolymers in Bitumen. **Journal of Applied Polymer Science.**, v. 79, p.1034-1041, 2001a.

MASSON, J. F., PRICE, T., COLLINS, P. Dynamics of Bitumen Fractions by Thin-Layer Chromatography/Flame Ionization Detection. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 955-960, 2001b.

MASSON, J. F., PERC, S. B. Solventless Fingerprinting of Bituminous Materials: A High-resolution Thermogravimetric Method. **Thermochemica Acta**, v. 436, p. 35-42, 2005.

MASSON, J. F., POLOMARK, G., COLLINS, P. Glass Transitions and Amorphous Phases in SBS–Bitumen Blends. **Thermochemica Acta**, vol. 436, p. 96–100, 2005.

MASSON, J. F., LEBLOND, V., MARGERSON, J. Bitumen Morphologies by Phase-detection Atomic Force Microscopy. **Journal of Microscopy**, v. 221, p. 17-29, 2006.

MASSON, J. F. Brief Review of the Chemistry of Polyphosphoric Acid (PPA) and Bitumen. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 2637–2640, 2008.

MASSON, J. F., GAGNÉ, M. Polyphosphoric Acid (PPA)-Modified Bitumen: Disruption of the Asphaltene Network Based on the Reaction of Nonbasic Nitrogen with PPA. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 3402–3406, 2008.

MASSON, J. F., GAGNÉ, M., ROBERTSON, G., COLLINS, P. Reactions of Polyphosphoric Acid and Bitumen Model Compounds with Oxygenated Functional Groups: Where Is the Phosphorylation?. **Energy & Fuels**, v.22, p. 4151–4157, 2008.

MASSON, J. F., COLLINS, P. FTIR Study of the Reaction of Polyphosphoric Acid and Model Bitumen Sulfur Compounds. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 440–442, 2009.

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

MAZZETO, S. E., LOMONACO, D. Óleo da Castanha de Caju: Oportunidades e Desafios no Contexto do Desenvolvimento e Sustentabilidade Industrial. **Química Nova**, n. 3, v. 32, P.732-741, 2009.

MICHON, L., MARTIN, D., PLANCHE, J. P. E Estimation of Average Parameters of Bitumens by ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Fuel**, v. 76, n° 1, p. 9-15, 1997.

MIKNIS, F. P., THOMAS, K. P. NMR Analysis of Polyphosphoric Acid-Modified Bitumens. **Road Materials and Pavements Design**, v. 9, p. 59-72, 2008.

MONTENEGRO, R. V. D. Síntese e caracterização de Surfactantes Glicosídicos. Dissertação de Mestrado em Química Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 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.

MOTHÉ, M. G. Estudo do Comportamento de Ligantes Asfálticos por Reologia e Análise Térmica. Dissertação de Mestrado em Ciências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

MOURA, E. Estudo do Efeito de Aditivos Químicos e da Cal como Melhoradores de Adesividade em Misturas Asfálticas Densas. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2001.

MURGICH, J., RODRIGUES, J. M., ARAY, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltene and Resins. **Energy & Fuels.**, v. 10, p. 68-76, 1996.

NADKAMI, V. M., SHENOY A. V., MATHEW, J. Thermomechanical Behavior of Modified Asphalts. **188º Encontro Nacional da Sociedade Química Americana**, Philadelphia, USA, v. 24, p. 478-484, 1985.

NASCIMENTO, D. R., BRINGEL, R. M., PAMPLONA, T. F., SOARES, J. B., SOARES, S. A. Energia de Ativação de Fluxo e Correlação com as Propriedades dos Ligantes Asfálticos. In: **Anais do 19º Encontro de Asfalto (Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP)**, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

NBR 6576: Materiais Betuminosos: Determinação da Penetração. Rio de Janeiro, Brasil, **ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.**, 1998.

NBR 6560: Materiais Betuminosos: Determinação do Ponto de Amolecimento: Método do Anel e Bola. Rio de Janeiro, Brasil, **ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.**, 2000.

ODA, S. Análise da Viabilidade Técnica da Utilização de Ligante Asfalto-Borracha em Obras de Pavimentação. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2000.

ORANGE, G., DUPUIS, D., MARTIN, J. V. Chemical Modification of Bitumen Through Polyphosphoric Acid: Properties-microstructure Relationship. In: **3rd Eurasphalt & Eurobitume Congress**, Viena, p. 733-745, 2004.

OUYANG, C., WANG, S., ZHANG, Y., ZHANG, Y. Improving the Aging Resistance of Styrenebutadieneestyrene Tri-block Copolymer Modified Asphalt by Addition of Antioxidants. **Polymer Degradation and Stability.**, v. 91, p. 795-804, 2006.

PAINTER, P. C., COLEMAN, M. M. Fundamentals of Polymer Science – An Introductory Text. **Technomic Publishing Co. Inc.**, Lancaster, PA, 1997.

PARTAL, P.; MARTINEZ-BOZA, F.; CONDE, B.; GALLEGOS, C. Rheological Characterization of Synthetic Binders and Unmodified Bitumens. **Fuel.**, vol. 78, p. 1–10, 1999.

PEIXOTO, A. Caju - Produtos Rurais. Ministério da Agricultura, Serviço de Informação Agrícola, Rio de Janeiro, 1960.

PETERSEN, J. C., BRANTHAVER, J. F., ROBERTSON, R. E., HARNSBERGER, P., DUVALLE, J., ENSLEY, E. K. Effects of Physicochemical Factors on Asphalt Oxidation Kinetics. **Transportation Research Record.**, v. 1391, p. 1-10, 1993.

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

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.

PUZIC, O., WILLIAMSON, K.E., Asphalt Compositions and Method for Making, **U.S. Patent 6414056**, 2002.

RABÊLO, A. N. Contribuição ao Estudo da Imprimação Betuminosa das Bases Rodoviárias do Estado do Ceará. Dissertação de Mestrado, Departamento Engenharia de transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2006.

RIBEIRO, E. A. O Efeito da Modificação de Ligante Asfáltico com o Líquido da Castanha de Caju (LCC) na Resistência ao Dano por Umidade em Misturas Asfálticas. Dissertação de Mestrado, Programa de Mestrado em Engenharia de Transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2011.

RODRIGUES, F. O., ALENCAR, A. E. V., COSTA, F. M. L. L., SOARES, J. B., SOARES, S. A. Investigação das Propriedades Reológicas de Ligante Asfáltico Modificado por SBS e EVA com Adição de LCC. In: **IV Simpósio Internacional de Avaliação de Pavimentos e Projetos de Reforço-ABPv**, Fortaleza, 2009.

RODRIGUES, F. O. Efeito do Líquido da Castanha do Caju (LCC) nas Propriedades Reológicas do Ligante Asfáltico Modificado por SBS. Dissertação de Mestrado, Programa de Mestrado em Engenharia de Transportes, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, CE, 2010.

RUAN, Y., DAVISON, R. R., GLOVER, C. J. The Effect of Long-Term Oxidation on the Rheological Properties of Polymer Modified Asphalts. **Fuel.**, v. 82, p. 1763-1773, 2003.

SALOMON, D., HUACHUN, Z. Ranking Asphalt Binders by Activation Energy for Flow . **Applied Rheology.**, v. 13, n. 4, p. 112-119, 2003.

SHAKIRULLAH, M., AHMAD, I., RAHMAN, H., KHAN, M. A., ISHAQ, M., SHAH, A. A.Spectral Analysis of Some Distillates From Asphalt Cracking and Evaluation of UTIMAC as Cracking Catalyst. **Journal of the Chinese Chemical Society.**, v.53, p.1059-1066, 2006.

SHEARON, W.H., HOIBERG, A.J. Catalytic Asphalt, **Industrial and Engineering Chemistry.**, v. 45, p. 2122, 1953.

SHELL. **The Shell Bitumen Handbook.**, 5. ed. Cambridge, 2003.

SHRP – STRATEGIC HIGHWAY RESEARCH PROGRAM. **HP -GPC and Asphalt Characterization Literature Review.** SHRP – A / UIR -91 -503. 1991.

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. Contribuição ao Estudo do Envelhecimento de Ligantes Asfálticos. Influência da Adição de Polímeros e Comportamento Frente a Radiação UV. Tese de Doutorado. PPGEM/UFRS, Porto Alegre, RS, 2005.

SINDICAJU. Exportação de LCC. Disponível em: [http:// www.sindicaju.org.br/site/exportacao](http://www.sindicaju.org.br/site/exportacao) >. Acesso em: 20 nov, 2011.

STATNA, J., ZANZOTTO, L., HO, K. Fractional complex modulus manifested in asphalts. **Rheologica Acta.**,v. 33, p.344-354, 1994.

TEUGELS, W. The Black Diagram, Only a Rheological Data Presentation. In: **2nd Eurasphalt & Eurobitume Congress, Barcelona, 2000.**

TOMÉ, L. G. A., LIMA, C. S., LUCENA, M. C. C., SOARES, J. B., ALENCAR, A. E. V. Influência do Elvaloy na Modificação de Cimentos Asfálticos Oriundos de Petróleo Brasileiro. In: **XIX Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes - ANPET**, v. 2, Recife, 2005.

TREVISAN, M.T.S., PFUNDSTEIN, B., HAUBNER, R., WURTELE, G, SPIEGELHALDER, B., BARTSCH, H., OWEN, R.W. Characterization of alkyl phenols in cashew (*Anacardium occidentale*) products and assay of their antioxidant capacity. **Food and Chemical Toxicology**, v. 44, p. 188-197, 2006.

TYMAN, J. H. P. The Chemistry of Non-Isoprenoid Phenolic Lipids, Studies in Natural Products Chemistry. **Elsevier Science Publisher**, 1991.

WARD, I. M.; HADLEY, D. W. **An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers**. Wiley., New York, 1993.

WEN, G., ZHANG, Y., SUN, K., FAN, Y., Rheological Characterization of Storage-stable SBS Modified Asphalts. **Polymer Testing**, v. 21, p. 295-302, 2002.

WESTERN RESEARCH INSTITUTE. Fundamental Properties of Asphalt and Modified Asphalt, III. **Quarterly Technical Progress Report**, p. 1-78, 2009.

WU, S., MO, L., CONG, P., YU, J., LUO, X. Experimental investigation of related properties of asphalt binder containing various flame retardants. **Fuel**, v.85, p.1298-1304, 2006.

WU, S., MO, L., CONG, P., YU, J., LUO, X. Flammability and rheological behavior of mixed flame retardant modified asphalt binder. **Fuel**, v. 87, p. 120-124, 2008.

XINJUN, L., TIMOTHY, C., GERALD, H., JOHNSON, E. N., GIBSON, N., KUTAY, M. E. Laboratory Evaluation of Asphalt Binders and Mixtures Containing Polyphosphoric Acid. **Asphalt Materials and Mixtures**, vol. 4, p. 47-56, 2011.

XU, T., HUANG, X. Combustion Properties of Asphalt Binder Containing Flame Retardant. **Fire and Materials**, v.35, n. 8, p.1088-1090, 2011.

YEN, T. F. Asphaltene/resin plus oil interconversion: an investigation into colloidal model of asphaltenes. In: **Workshop the Chemical Components and Structure of Asphaltic Materials**, Roma, Itália. 1991.

YILDIRIM, Y. Polymer Modified Asphalt Binders. **Construction and Building Materials**, vol. 21, p. 66-72, 2007.