



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

ANTÔNIO AURÉLIO GOMES MOREIRA

**PROPRIEDADES REOLÓGICAS E RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO DE CIMENTO
ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP) MODIFICADO COM CARDANOL**

FORTALEZA-CEARÁ

2013

ANTÔNIO AURÉLIO GOMES MOREIRA

PROPRIEDADES REOLÓGICAS E RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO DE CIMENTO
ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP) MODIFICADO COM CARDANOL

Dissertação submetida ao Departamento de
Química da Universidade Federal do Ceará,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientador: Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares.

FORTALEZA-CEARÁ

2013

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

M836p Moreira, Antônio Aurélio Gomes.
 Propriedades reológicas e resistência a oxidação de cimento asfáltico de petróleo
(CAP) modificado com cardanol / Antônio Aurélio Gomes Moreira. – 2013.
 138 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

 Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
 Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química,
 Fortaleza, 2013.
 Área de Concentração: Química.
 Orientação: Profª. Dra. Sandra de Aguiar Soares.

 1. Pavimentos de asfalto. 2. Estradas. 3. Rodovias. 4. Cimento asfáltico. I. Título.

CDD 547

ANTÔNIO AURÉLIO GOMES MOREIRA

PROPRIEDADES REOLÓGICAS E RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO DE CIMENTO
ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP) MODIFICADO COM CARDANOL

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

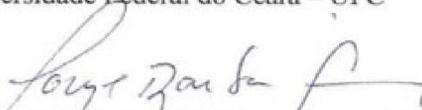

Antônio Aurélio Gomes Moreira

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 11/03/2013.

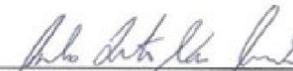
EXAMINADORES:



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



Prof. Dr. Jorge Barbosa Soares
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Paulo Roberto Nunes Fernandes
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – IFRN

A Deus, à minha esposa Jacilene, aos meus pais Antônio e Adelina e às minhas irmãs: Eliane, Cristina, Francisca, Cristiane e Cleane. Pelo apoio, estímulo e compreensão de todos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado força e superação;

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, participação e pelas sugestões que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho;

À Professora Dra. Nágila Ricardo, sempre disponibilizada a ajudar nos momentos difíceis;

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

Aos amigos do grupo de Ligantes do Laboratório de Mecânica de Pavimentos da UFC: Ellen, Janaína, Gardênia, Johnny, Aurélio, Roberto, Bruno, Jailson, Ana Alice e Rodolfo, pelas importantes contribuições dadas por todos;

Aos demais colegas do Laboratório de Mecânica de Pavimentos: Annie, Alessandra, Nelson, Márcio, Cinardo, Rômulo, Daniel, André, Jardel e Enrique pela ajuda e momentos de descontração;

A todos os colegas do laboratório de Polímeros (LABPIM): Carol, Arcelina, Flávia, Solange, Raquel, Luana, Willame, Sâmeque, Lílian, pelos momentos de descontração. E especialmente ao Rafael por sua ajuda e paciência na obtenção das análises de GPC;

Ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, ao Orlando e Célia da Coordenação do Programa de Pós-graduação;

À Fábrica Iracema pela disponibilidade do LCC;

À Lubnor- Petrobrás pela cessão do ligante asfáltico utilizado nessa pesquisa;

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

Ao apoio financeiro da instituição de fomento CAPES, pela bolsa concedida.

RESUMO

Neste trabalho, um derivado fenólico extraído do líquido da casca da castanha de caju (LCC), fonte natural e renovável, foi utilizado como aditivo modificador de cimento asfáltico de petróleo (CAP). Frações extraídas por diferentes métodos (I, II e III) foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e por espectroscopia no infravermelho, tendo sido identificadas como cardanol. Os CAP modificados por cardanol (I) foram comparados ao CAP modificado por LCC e estireno-butadieno-estireno (SBS), sendo avaliadas suas propriedades reológicas antes e após envelhecimento simulado. O LCC e o cardanol (I) atuaram de forma semelhante, aumentando os valores de penetração e reduzindo o ponto de amolecimento, a viscosidade, a temperatura de usinagem e compactação (TUC), e a suscetibilidade térmica do ligante. Os parâmetros reológicos, obtidos em reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), indicaram que LCC e cardanol (I) tornaram o CAP mais susceptível à deformação permanente, no entanto, não houve alteração do desempenho do CAP a baixas temperaturas. Foi verificado que o cardanol pode atuar como agente compatibilizante de CAP modificado com SBS, tal como os óleos aromáticos comerciais. Em relação ao CAP original, o CAP com SBS apresentou diminuição na penetração e na suscetibilidade térmica, e aumento do ponto de amolecimento e da viscosidade. Os parâmetros reológicos (G^* , δ) indicaram que o CAP com SBS foi mais resistente à deformação permanente. O efeito dos aditivos em relação ao grau de desempenho (PG), a altas temperaturas, para os CAP modificados foi CAP/SBS > CAP/cardanol \geq CAP/LCC. O PG, a baixas temperaturas, foi superior para CAP/SBS, indicando que este pode ser aplicado em regiões de clima frio. A resistência à decomposição térmica, observada por termogravimetria (TGA), foi semelhante para todas as amostras. As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostraram que todas as amostras possuem baixo teor de frações cristalizáveis e que o CAP modificado com cardanol apresenta maior resistência ao trincamento térmico. O efeito de cardanol como potencial antioxidante foi avaliado após o envelhecimento em estufa RTFOT, e por espectroscopia no infravermelho (FTIR). Os resultados indicaram que o cardanol foi útil para atuar como aditivo redutor do envelhecimento do CAP. Na preparação de corpos de prova de misturas CAP/cardanol e agregado constatou-se uma economia no teor de ligante requerido, comparando-se com o CAP sem aditivo. No ensaio *Lottman* modificado, foi verificado que o cardanol agiu como melhorador da adesividade (AMA) entre ligante e agregado, conforme medida da resistência à tração (RRT) acima de 80%, e acima do valor encontrado para o CAP virgem.

Palavras - chave: Cimento asfáltico, Líquido da casca da castanha de caju, Cardanol e SBS.

ABSTRACT

In this work, phenolics from renewable and natural sources extracted from cashew nut shell liquid (CNSL) were used as petroleum asphalt cement (PAC) modifiers additives. Fractions extracted by different methods (I, II and III) were analyzed by High Performance Liquid chromatography (HPLC) and infrared spectroscopy (FTIR) and were identified as cardanol. The PAC modified by cardanol I was compared to PAC modified with CNSL and styrene-butadiene-estylene (SBS) by measuring its rheological properties before and after an aging simulation evaluation. CNSL and cardanol I showed, similarly, increasing values of penetration and decreasing the soft point, the viscosity, the mixing and compaction temperature and the thermal susceptibility. Regarding the rheological parameters obtained by dynamic shear rheometer (DSR), it was observed that PAC/CNSL and PAC/cardanol became more susceptible to rutting. It was verified that cardanol acted as a compatibility agent in PAC modified with SBS in a similar way as for commercial aromatics oils. On the other hand, PAC modified with SBS showed decreasing on penetration values and on thermal susceptibility, as well as increasing soft point and viscosity values. PAC modified with SBS was more resistant to rutting as observed by its rheological parameters (G^* , δ). The performance grade (PG) in high temperatures was lower for PAC/cardanol I and PAC/CNSL then for PAC modified with SBS, confirming the conclusions obtained by analysis of the rheological parameters. The PG value, in low temperatures, was greater for PAC modified with SBS then those for the other modified PAC, indicating that this mixture can be used in cold climates. For PAC modified with cardanol I and with CNSL, there was no change performance in low temperatures. The resistance to thermal degradation verified by thermogravimetry (TGA) was similar for all samples. The differential scanning calorimetry (DSC) showed that all samples have low content of crystallizable fractions and PAC modified by cardanol has a higher thermal crack resistance. Simulated oxidative ageing showed that cardanol acted as antioxidants. For the dosage of PAC modified with cardanol II, it was observed an economy in the content of used binder compared to PAC without any additive. In the Lottman modified test it was verified that cardanol II acted as an anti-stripping agent (ASA) between the binder and aggregates because it was found a tensile strength ratio (TSR) higher than 80% and larger than the value found for unmodified PAC.

Keywords: Asphalt cement, Cashew nut shell liquid, Cardanol and SBS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Constituintes do asfalto: asfaltenos e maltenos (saturados, aromáticos, resinas)...	4
Figura 2.2 - Representação da interação entre asfaltenos e resinas.....	5
Figura 2.3 - Representação do modelo coloidal do asfalto segundo Pfeiffer e Saal (1940).	5
Figura 2.4 - Modelo para o CAP proposto pelo programa SHRP.	6
Figura 2.5 - Representação do ligante asfáltico tipo SOL (a) e GEL (b).....	7
Figura 2.6 - Problemas de desempenho do CAP: condições de tráfego e erro de projeto.....	8
Figura 2.7 - Problemas de desempenho do CAP: ação da água.	9
Figura 2.8 - Falha coesiva versus falha adesiva entre CAP - agregado.	9
Figura 2.9 - Comportamento de um fluido quando submetido à tensão.	13
Figura 2.10 - Comportamento do material sob diferentes tempos de experimento.....	15
Figura 2.11 - Representação da árvore do caju, da castanha e sua estrutura.....	16
Figura 2.12 - Principais componentes do LCC.....	17
Figura 2.13 - Etapas da auto-oxidação.....	18
Figura 2.14 - Principais antioxidantes utilizados na indústria química e de alimentos.	19
Figura 2.15 - Ilustração do instrumental utilizado na determinação da penetração.	21
Figura 2.16 - Ilustração do instrumental utilizado na determinação do PA.	21
Figura 2.17 - Princípio de operação do DSR: tensão senoidal aplicada e relações matemáticas.	24
Figura 2.18 - Diferenças entre as respostas dos diferentes materiais quando submetidos à tensão oscilatória.....	25
Figura 2.19 - Relação geométrica entre G^* , G' , G'' e δ	25
Figura 2.20 - Resposta de diferentes materiais a uma tensão constante.	27
Figura 2.21 - Ilustração da operação de um BBR.....	28
Figura 2.22 - Obtenção dos parâmetros S e m.....	28
Figura 2.23 - Princípio de operação do viscosímetro rotacional <i>Brookfield</i>	30
Figura 2.24 - Foto de uma usina asfáltica (a) e de uma operação de compactação (b).	31
Figura 2.25 - Exemplo do modelo de gráfico utilizado na determinação da TUC.....	32
Figura 2.26 - Gráfico de duas possíveis E_f , de acordo com a equação de Arrhenius.	33
Figura 2.27 - Ilustração do equipamento utilizado em HPLC.....	34
Figura 2.28 - Mecanismo de eluição por GPC.	35
Figura 2.29 - Curva de calibração teórica.	36
Figura 2.30 - Ilustração da cromatografia (a) e detecção na determinação da fração SARA. .	37

Figura 2.31 - Tipos de TG de acordo com as formas de aquecimento.	40
Figura 2.32 - Possíveis eventos em DSR.	42
Figura 2.33 - Compactador giratório superpave - CGS.	44
Figura 3.1 - Misturador <i>Silverson L4R</i> de alto cisalhamento.	49
Figura 3.2 - Vista frontal da estufa RTFOT (à esquerda) e disco giratório interior (à direita).	50
Figura 3.3 - Estufa PAV: vista frontal (à direita) e superior (centro) e pratos suporte (à direita).	50
Figura 3.4 - Imagem do penetrômetro (à esquerda) e da cubeta suporte do CAP (à direita)...	51
Figura 3.5 - Instrumental do PA (A e B): suporte para o CAP (C); anéis e esferas (C); CAP, suporte e anel (E).	52
Figura 3.6 - Sistema <i>Shimadzu</i> utilizado na análise termogravimétrica.	53
Figura 3.7 - Sistema <i>Shimadzu</i> utilizado na análise por DSC.	53
Figura 3.8 - Espectrômetro <i>Shimadzu IR Prestige-21</i>	54
Figura 3.9 - Equipamento <i>Iatroscan</i> utilizado na quantificação SARA.	56
Figura 3.10 - Viscosímetro rotacional <i>Brookfield</i> , à esquerda, e <i>spindles</i> , à direita.	57
Figura 3.11 - DSR (à esquerda), placas paralelas (centro) e molde de silicone com CAP (à direita).	58
Figura 3.12 - Imagem do Reômetro de fluência em viga - BBR.....	59
Figura 3.13 - Compactador giratório superpave - CGS.	60
Figura 3.14 - Etapas do ensaio de <i>Lottman</i> modificado.....	62
Figura 4.1 - Imagem do LCC (A) cardol (B) e cardanol (C).....	63
Figura 4.2 - Imagem do cardanol durante o processo de extração (A) a após extração (B). ...	63
Figura 4.3 - Coluna cromatográfica utilizada na separação dos componentes do LCC e frações obtidas.	64
Figura 4.4 - Cromatogramas do LCC técnico, cardanol e cardol obtidos pelo método I.	65
Figura 4.5 - Cromatograma do LCC e cardanol extraído do LCC pelo método II.....	66
Figura 4.6 - Cromatograma (HPLC) das frações obtidas em coluna cromatográfica de vidro.	66
Figura 4.7 - Espectros FTIR do LCC e frações cardanol e cardol obtidas do LCC pelo método I.....	67
Figura 4.8 - Espectro FTIR do cardanol extraído do LCC pelo método II.	69
Figura 4.9 - Imagem das resinas obtidas da reação entre LCC, formaldeído e aminas.	70
Figura 4.10 - Espectros FTIR do LCC e fenalcaminas.	70

Figura 4.11 - Espectros FTIR das quatro frações obtidas por cromatografia em coluna.....	71
Figura 4.12 - Gráfico de perda de massa por ATG e derivada: a) CAP; b) CAP2C-I; c) CAP2LCC; d) CAP3SBS.....	75
Figura 4.13 - Derivada da variação de massa versus temperatura, para CAP virgem e modificado.....	75
Figura 4.14 - Curvas DSC para amostras de ligante antes do envelhecimento em RTFOT....	77
Figura 4.15 - Viscosidade versus temperatura das amostras de CAP, antes e após envelhecimento em RTFOT.....	78
Figura 4.16 - Curva de viscosidade (a) e de fluxo (b) do CAP virgem e modificado, antes e após envelhecimento em RTFOT.....	79
Figura 4.17 - Obtenção da TUC: fluidos newtonianos.....	81
Figura 4.18 - Obtenção da TUC: fluidos não-Newtonianos.....	81
Figura 4.19 - Gráfico de $\ln \eta$ versus $1/T$ para amostras antes (a) e após (b) envelhecimento em RTFOT.....	83
Figura 4.20 - G^* versus frequência (Hz) para amostras antes (a) e após (b) envelhecimento em RTFOT.....	85
Figura 4.21 - Gráfico de ângulo de fase (δ) versus frequência (Hz) para amostras antes (a) e após (b) envelhecimento em RTFOT.....	86
Figura 4.22 - Curva black para amostras antes (a) e após (b) envelhecimento em RTFOT....	87
Figura 4.23 – G^* versus frequência (Hz), para CAP (a); CAP2C-I (b); CAP2LCC (c) e CAP3SBS (d).....	89
Figura 4.24 - G^* versus frequência (Hz) medida a 60°C para amostras de CAP3SBS2C.....	90
Figura 4.25 - G^* versus frequência (Hz) para amostras de CAP3SBS, CAP3SBS2C-I e CAP3SBS2C-II.....	90
Figura 4.26 - Cromatograma: a) CAP e CAP RTFOT; b) CAP2C-II e CAP2C-II RTFOT; c) CAP2LCC e CAP2LCC RTFOT; d) CAP3SBS e CAP3SBS RTFOT.....	93
Figura 4.27 - Distribuição de M_w : a) CAP e CAP RTFOT; b) para CAP2C-II e CAP2C-II RTFOT; c) CAP2LCC e CAP2LCC RTFOT; d) CAP3SBS e CAP3SBS RTFOT.....	94
Figura 4.28 - Distribuição de MM dos asfaltenos: a) A-CAP e A-CAP RTFOT; b) A-CAP2C e A-CAP2C RTFOT.....	96
Figura 4.29 - Espectro FTIR das bandas de carbonila e sulfóxido para amostra de CAP.....	98
Figura 4.30 - Espectro FTIR das bandas de carbonila e sulfóxido para amostra de CAP2C-I.....	98

Figura 4.31 - Espectro FTIR das bandas de carbonila e sulfóxido para amostra de CAP2C-II.....	99
Figura 4.32 - Espectro FTIR das bandas de carbonila e sulfóxido para amostra de CAP2LCC.	99
Figura 4.33 - Espectro FTIR para CAP virgem e modificado com cardanol e LCC, antes do envelhecimento em RTFOT.	100
Figura 4.34 - Espectro FTIR CAP virgem e modificado com cardanol e LCC, após envelhecimento em RTFOT.	100
Figura 4.35 - Espectro FTIR virgem e modificado com cardanol e LCC, após PAV.	101
Figura 4.36 - Espectro FTIR das bandas de carbonila e sulfóxido para CAP3SBS.	102
Figura 4.37 - Espectro FTIR para CAP virgem e modificado, antes do envelhecimento em RTFOT.	102
Figura 4.38 - Espectro FTIR para CAP virgem e modificado, após envelhecimento em RTFOT.	103
Figura 4.39 - Espectro FTIR para CAP virgem e modificado, após envelhecimento em PAV.....	103
Figura 4.40 - Corpo de prova rompido: condicionado e não condicionado.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Temperatura de estocagem e de usinagem de ligante 50/70 e modificado com SBS.....	31
Tabela 3.1 - Especificações do CAP 50/70, segundo a ANP.....	46
Tabela 3.2 - Solventes e misturas usados na cromatografia em coluna.....	48
Tabela 3.3 - Porcentagem de agregados e suas granulometrias, utilizados na mistura.....	60
Tabela 4.1 - Solventes e misturas usados na cromatografia em coluna.....	64
Tabela 4.2 - Número de onda das absorções do LCC, cardanol, cardol, e suas atribuições....	68
Tabela 4.3 - Número de onda das absorções do cardanol extraído pelo método II.....	69
Tabela 4.4 - Valores de penetração para amostras antes do envelhecimento em RTFOT.....	71
Tabela 4.5 - Ponto de amolecimento do CAP virgem e modificado antes do envelhecimento em RTFOT.....	72
Tabela 4.6 - IP do CAP virgem e modificado, antes e após envelhecimento em RTFOT.....	73
Tabela 4.7 - Porcentagem de decomposição de cada evento e de resíduos.....	76
Tabela 4.8 - Temperatura máxima de decomposição (Td) dos eventos, e percentagem de resíduos a 600 °C.....	76
Tabela 4.9 - Tg e FC para amostras de ligante antes do envelhecimento em RTFOT.....	77
Tabela 4.10 - Viscosidade a 135°C para CAP virgem e modificado e seus respectivos IE e PV, antes e após envelhecimento em RTFOT.....	80
Tabela 4.11 - Valores de TUC encontrados para amostras de CAP virgem e modificado.....	82
Tabela 4.12 - E _f para amostras de CAP, antes e após envelhecimento em RTFOT.....	83
Tabela 4.13 - G* do topo e do fundo e Is a 60°C para amostras de CAP3SBS e CAP3SBS2C.....	91
Tabela 4.14 - Valores de G*/sen δ, obtido em DSR para determinação do PG a altas temperaturas.....	91
Tabela 4.15 - Parâmetros obtidos em BBR para determinação do PG a baixas temperaturas.....	92
Tabela 4.16 - PG e parâmetros selecionados na sua determinação.....	92
Tabela 4.17 - Gráfico do IP do CAP virgem e modificado, antes e após envelhecimento em RTFOT.....	95
Tabela 4.18 - Massa (g) e massa molar ponderal média (Mw) para CAP virgem e modificado com cardanol II.....	96
Tabela 4.19 - Porcentagem das frações SARA, para CAP virgem e modificado, antes do envelhecimento em RTFOT.....	97

Tabela 4.20 - Porcentagem das frações SARA, para CAP virgem e modificado, após envelhecimento em RTFOT.	97
Tabela 4.21 - Teor e Vv para misturas asfálticas.....	104
Tabela 4.22 - Resistência à tração e relação entre resistência a tração: CAP, CAP2C-II e CAP2LCC.	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AASHTO	<i>American association of state highway and transportation officials</i>
ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
AMA	Agente melhorador de adesividade
AN	Asfalto natural
ANP	Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis
AP	Asfalto de petróleo
ASTM	<i>American society for testing and material</i>
BBR	<i>Bending beam rheometer</i>
BHA	Butil-hidroxianisol
BHT	Butil-hidroxitolueno
CAP	Cimento asfáltico de petróleo
CE	Ceará
CGS	Compactador giratório superpave
CP	Corpo de prova
De	Número de Deborah
DNER	Departamento nacional de estradas e rodagens
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
DSR	<i>Dynamic shear rheometer</i>
DT	Dietilenotriamina
E_f	Energia de ativação de fluxo
ET	Etilenodiamina
EVA	Etileno e acetato de vinila
FC	Frações cristalizáveis
FHWA	<i>Federal highway administration</i>
FTIR	<i>Fourier transform infrared</i>
GPC	<i>Gel permeation chromatography</i>
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i>
ICTA	<i>International confederation for thermal analysis</i>
IP	Índice de penetração
IS	Índice de separação
LCC	Líquido da casca da castanha de caju

LMP	Laboratório de mecânica de pavimentos
LTDA	Limitada
PA	Ponto de amolecimento
PAV	<i>Pressure - aging vessel</i>
PE-74	Pernambuco-74
PE-75	Pernambuco-75
PEN	Penetração
PG	<i>Performance grade</i>
PG	Propil galato
PV	Porcentagem de variação
RPM	Rotação por minuto
RRT	Relação de resistência à tração
RT	Resistência a tração
RTFOT	<i>Rolling Thin Film Oven</i>
SARA	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
SBR	<i>Styrene-butadiene rubber</i>
SBS	Estireno-butadieno-estireno
SDVB	Estireno-divinilbenzeno
SHRP	<i>Strategic highway research program</i>
SUPERPAVE	<i>Superior performing asphalt pavements</i>
TA	Temperatura da amostra
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
TC	Temperatura de cristalização
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TLC-FID	<i>Thin-layer chromatography with flame-ionization detection</i>
Toxid	Temperatura de oxidação
TRB	<i>Transportation research board</i>
TUC	Temperatura de usinagem e compactação
UV-VIS	Ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área
cm	Centímetros
cP	Centipoise
dt	Varição infinitesimal de tempo
dx	Varição infinitesimal de comprimento
dy	Varição infinitesimal de altura
Ea	Energia de ativação
E _f	Energia de ativação de fluxo
F	Força
g	Gramas
G*	Módulo complexo
G'	Módulo elástico
G''	Módulo de perda
G _{mm}	Densidade máxima medida
h	Altura
Hz	Hertz
I	Momento de inércia
I _c	Índice de instabilidade coloidal
KJ	Kilojoule
m	Relaxação (coeficiente angular)
mL	Mililitros
mm	Milímetros
Mn	Massa molar numérica média
MPa	Megapascal
Mw	Massa molar ponderal média
°C	Graus Celsius
Pa	Pascal
r	Raio
R	Constante universal dos gases
R ²	Coefficiente de correlação
S	Rigidez estática
s	Segundos

T	Torque e Temperatura absoluta
t	Tempo
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _m	Temperatura de fusão
V	Velocidade
V _v	Volume de vazios
W _c	Trabalho de dissipação de calor
X ₀	Comprimento inicial
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
y ₀	Altura entre as placas inferior e superior, cisalhantes
α	Coefficiente angular
β	Taxa de aquecimento
γ	Deformação
%	Porcentagem
μL	Microlitros
ΔH	Variação de entalpia
Δt	Tempo de atraso
δ	Ângulo de fase
ϵ	Absortividade molar
λ	Tempo de relaxação
τ	Tensão
\bar{v}	Número de onda
Φ	Deflexão
γ	Deformação
η	Viscosidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVOS.....	2
1.1.1	OBJETIVO GERAL.....	2
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP).....	3
2.1.1	OXIDAÇÃO DO CAP.....	6
2.1.2	PROBLEMAS DE DESEMPENHO DO CAP NO CAMPO.....	7
2.1.3	LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO	11
2.2	FUNDAMENTOS DE REOLOGIA.....	13
2.2.1	SÓLIDOS IDEAIS, FLUIDOS IDEAIS E MATERIAIS VISCOELÁSTICOS	13
2.3	O CAJUEIRO, O CAJU E A CASTANHA: ASPECTOS GERAIS	16
2.3.1	LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU - LCC.....	17
2.3.2	COMPOSIÇÃO DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU - LCC.....	17
2.3.3	ANTIOXIDANTES E PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES DO CARDANOL	18
2.4	MÉTODOS ÚTEIS DE CARACTERIZAÇÃO DO CAP	20
2.4.1	ENSAIOS EMPÍRICOS.....	20
2.4.2	PROGRAMA SHRP E SUPERPAVE.....	23
2.4.3	ENSAIOS EM REÔMETRO DE CISALHAMENTO DINÂMICO - DSR	24
2.4.4	ENSAIO EM REÔMETRO DE FLUÊNCIA EM VIGA	27
2.4.5	VISCOSIMETRIA E PROPRIEDADES RELACIONADAS	29
2.4.6	MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS	33
2.4.7	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	37
2.4.8	ANÁLISES TÉRMICAS	39
2.4.9	ENSAIOS MECÂNICOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS ASFÁLTICAS	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1	MATERIAIS	46
3.1.1	CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO.....	46
3.1.2	LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU - LCC.....	47
3.1.3	AGREGADOS.....	47
3.2	MÉTODOS	47
3.2.1	ISOLAMENTO DO CARDANOL E CARDOL A PARTIR DO LCC TÉCNICO	47
3.2.3	PREPARAÇÃO DO CAP MODIFICADO.....	48
3.2.4	ENVELHECIMENTO OXIDATIVO SIMULADO.....	49
3.2.5	ENSAIOS EMPÍRICOS.....	51

3.2.6 ANÁLISE TÉRMICA.....	52
3.2.7 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	53
3.2.8 SEPARAÇÃO DOS ASFALTENOS EM CAP VIRGEM E MODIFICADO COM CARDANOL - II	54
3.2.9 MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS	55
3.2.10 ENSAIO VISCOSIMÉTRICO.....	56
3.2.11 ENSAIO EM REÔMETRO DE CISALHAMENTO DINÂMICO - DSR.....	57
3.2.12 ENSAIOS MECÂNICOS.....	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1 EXTRAÇÃO DO CARDANOL E CARDOL	63
4.1.1 MÉTODO I - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM HEXANO-ACETATO DE ETILA.....	63
4.1.2 MÉTODO II - REAÇÃO DO LCC COM AMINAS E FORMALDEÍDO	63
4.1.3 MÉTODO III - COLUNA CROMATOGRÁFICA.....	64
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARDANOL, CARDOL E LCC	65
4.2.1. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA - HPLC	65
4.2.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	67
4.3 ENSAIOS DO CAP VIRGEM E MODIFICADO ANTES E APÓS ENVELHECIMENTO.....	71
4.3.1 ENSAIOS EMPÍRICOS: PENETRAÇÃO.....	71
4.3.2 ENSAIOS EMPÍRICOS: PONTO DE AMOLECIMENTO	72
4.3.3 SUSCETIBILIDADE TÉRMICA	73
4.3.4 ANÁLISES TÉRMICAS.....	74
4.3.5 VISCOSIDADE <i>BROOKFIELD</i> E MEDIDAS.....	78
4.3.6 MEDIDAS OBTIDAS EM REÔMETRO DE CISALHAMENTO DINÂMICO - DSR	84
4.4 ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DO LIGANTE.....	92
4.4.1 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC): DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR ...	93
4.4.2 CROMATOGRAFIA EM CAMADA FINA COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO POR CHAMA - TLC FID	97
4.4.3 ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DO LIGANTE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.	98
4.5 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA ASFÁLTICA	104
4.5.1 DOSAGEM DO LIGANTE.....	104
4.5.2 ENSAIO DE DANOS POR UMIDADE INDUZIDO: <i>LOTTMAN</i> MODIFICADO	105
5 SUMÁRIO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Os ligantes ou cimento asfáltico de petróleo (CAP), obtidos da destilação do petróleo são os principais componentes utilizados em pavimentação como aglutinantes dos agregados pétreos. Pesquisas têm sido desenvolvidas no intuito de melhorar o CAP, para produzir pavimentos mais resistentes a fatores externos, como condições climáticas adversas, processos oxidativos e desgastes provocados pelo crescente aumento do número de veículos em circulação. Melhorias na adesividade entre o ligante e os agregados, por exemplo, podem reduzir fissuras e desagregação no pavimento, e contribuir para sua maior resistência à deformação permanente. As propriedades do CAP natural variam de acordo com as frações dos seus constituintes, a depender da fonte de extração, mas, também, podem ser manipuladas com a adição de outras substâncias. Neste contexto, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas propondo o uso de aditivos para melhorar o desempenho dos ligantes asfálticos. Os aditivos, de modo geral, podem ser utilizados com objetivos diversos: aumentar a resistência mecânica, melhorar a rigidez e a elasticidade, diminuir a suscetibilidade térmica, além de reduzir a emissão de gases tóxicos gerados pelas altas temperaturas de usinagem, que podem trazer riscos ao ambiente e à integridade física dos trabalhadores. Aditivos como polímeros, argilas, ceras naturais e sintéticas, além de materiais oriundos de fonte renovável têm mostrado bons resultados quanto às propriedades reológicas, mecânicas e contra o envelhecimento do ligante.

O Laboratório de Mecânica dos Pavimentos (LMP) da Universidade Federal do Ceará e o Laboratório de Polímeros e Inovação de Materiais (LABPIM) vêm estudando os efeitos de um potencial aditivo modificador de CAP, o líquido da casca da castanha de caju (LCC), produto natural e de fonte renovável. A adição do LCC ou de seus componentes ao CAP tem mostrado melhoria na sua viscoelasticidade e facilitado sua trabalhabilidade. Destaca-se a ação antioxidante, característica de fenóis, que pode prevenir o envelhecimento do CAP e contribuir para aumentar o tempo de vida útil dos pavimentos. O LCC utilizado é o chamado LCC técnico. É obtido do cozimento da castanha de caju a altas temperaturas (250 - 280°C), e seus principais constituintes são o cardanol monomérico e oligomérico e o cardol, além de outros compostos, como o 2-metilcardol, presentes em pequenas quantidades. O cardanol é um fenol meta substituído por um radical contendo 15 átomos de carbono com duplas ligações variando nos carbonos 8, 11 e 14, podendo também não apresentar nenhuma dupla ligação. Sua estrutura fenólica, além de colocá-lo como um potencial agente antioxidante, pode ser útil para melhorar

a adesividade ligante-agregado, aumentando sua resistência à ação deletéria da água. Portanto, devido às características químicas do LCC e seus derivados, propõe-se, nesta pesquisa, o uso de cardanol como aditivo modificador de ligante asfáltico.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo a extração do cardanol, a partir do líquido da casca da castanha de caju (LCC), para ser utilizado como aditivo modificador de CAP. A modificação proposta visa melhorar o desempenho dos asfaltos na pavimentação, no que diz respeito à resistência a oxidação, propriedades reológicas e ação deletéria da água. O potencial do cardanol como agente compatibilizante de CAP modificado com copolímero SBS foi, também, avaliado.

1.1.2 Objetivos específicos

- Utilizar diferentes metodologias para extração do cardanol a partir do líquido da casca da castanha de caju (LCC), visando-se obter um cardanol de maior pureza e rendimento.
- Calcular a temperatura de Usinagem e Compactação (TUC) do CAP modificado, utilizando-se ensaios de viscosidade (*Brookfield*).
- Caracterizar o CAP virgem e CAP modificado por adição de cardanol em relação às suas propriedades reológicas, através de ensaios de DSR e viscosidade, empregando-se, principalmente, os parâmetros das especificações *Superpave (Superior Performance Asphalt Pavements)*.
- Analisar as propriedades físicas e estabilidade dos ligantes modificados através de análise térmica (DSC e TGA).
- Simular o envelhecimento oxidativo em estufas (RTFOT e PAV) e avaliar as modificações estruturais (FTIR) e reológicas (DSR e viscosidade) do ligante decorrentes do processo de envelhecimento: Avaliação do efeito antioxidante do cardanol.
- Verificar o uso do cardanol como agente melhorador da adesividade entre o CAP e agregados em misturas asfálticas

CAPÍTULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cimento asfáltico de petróleo (CAP)

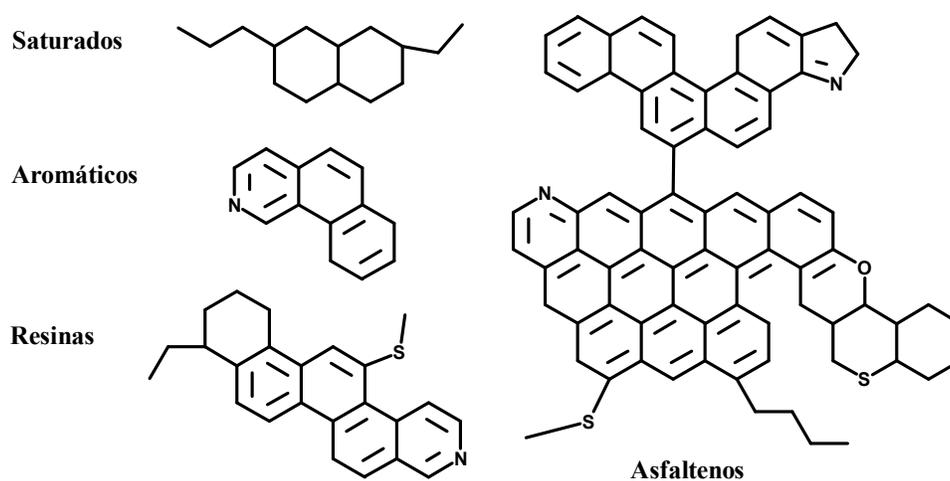
O asfalto é utilizado como material de construção desde o início da civilização. A primeira referência de seu uso ocorreu em Genesis 6:4, onde o Senhor falou a Noé “Então faça você mesmo uma arca de madeira de cipreste; faça nos espaçamentos um recobrimento com piche por dentro e por fora”. Os egípcios usaram o asfalto no processo de mumificação, e os romanos o usaram para selar seus banheiros e para fazer conexões hidráulicas impermeabilizantes no sistema de distribuição de água. Embora tenha sido aplicado como material impermeabilizante em construções desde a antiguidade, o uso do asfalto em rodovias é mais recente, sendo as primeiras misturas datadas do século XIX. Nos Estados Unidos o primeiro pavimento asfáltico foi construído na cidade de *New York*, em 1875 (ROBERTS *et al.*, 2002). No Brasil, cerca de 95% das estradas pavimentadas são de revestimento asfáltico, que também é muito utilizado na pavimentação dos centros urbanos (BERNUCCI *et al.*, 2010). As primeiras pavimentações asfálticas, no Brasil, foram realizadas nas ruas do Rio de Janeiro, em 1908, e empregaram asfalto natural importado, de Trinidad, em barris (PREGO, 1999).

O CAP é formado por uma mistura de hidrocarbonetos derivados do petróleo, podendo ser de origem natural, devido à volatilização das substâncias de menor massa molar (asfalto natural - AN), ou de origem sintética, obtido por destilação a vácuo do petróleo (asfalto de petróleo - AP). Seu principal componente é o betume, contendo, também, heteroátomos de oxigênio, enxofre e nitrogênio, além de traços de metais como vanádio e níquel em anel porfirínico dos asfaltenos (GASTHAUER *et al.*, 2008). O betume é uma mistura de hidrocarbonetos solúvel em bissulfeto de carbono (BERNUCCI *et al.*, 2010; CHRISTOPHER, 1996).

O CAP é classificado em duas classes, de acordo com sua solubilidade: asfaltenos e maltenos. Os asfaltenos são constituídos por uma fração insolúvel em n-heptano e solúvel em tolueno (QUINTERO, 2009). É a fração mais polar e de maior massa molar. Já os maltenos são solúveis em n-heptano ou éter, e contêm compostos saturados, aromáticos e resinas. Suas moléculas são menos polares e de menor massa molar do que os asfaltenos. A relação entre a composição de asfaltenos, maltenos e outros constituintes tem um efeito significativo nas propriedades viscoelásticas do CAP e, conseqüentemente, no desempenho das misturas

betuminosas que pavimentam as estradas. (PIZZORNO, 2010). Ainda com relação a composição dos maltenos, os hidrocarbonetos saturados compreendem alcanos de cadeia normal e ramificada (parafínicos) e cicloalcanos (naftênicos); os hidrocarbonetos aromáticos são formados por moléculas aromáticas puras, cicloalcanos aromáticos (nafteno-aromáticos) e, usualmente, compostos cíclicos de enxofre; as resinas e os asfaltenos são componentes policíclicos, de alta massa molar, contendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio (ZÍLIO e PINTO, 2002). As estruturas representativas dos compostos do CAP podem ser visualizadas na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Constituintes do asfalto: asfaltenos e maltenos (saturados, aromáticos, resinas).



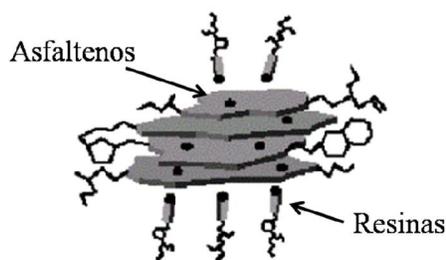
Fonte: Adaptado de GASTHAUER *et al.* (2008).

A separação e a quantificação dos componentes do CAP podem ser realizadas por várias técnicas. Contudo, o método tradicionalmente não destrutivo consiste em precipitar os asfaltenos com alcanos leves como pentano, n-hexano ou n-heptano. Os constituintes da fração maltênica são, posteriormente, separados com sílica gel, em cromatografia líquida, usando-se eluentes com diferentes polaridades (RAKI, 2000; ASKE, 2002; KLEIN, 2006).

Segundo Quintero (2009), modelos para explicar o comportamento do petróleo têm sido estudados desde os anos 20. Nellensteyn (1923 e 1938) desenvolveu o primeiro modelo do petróleo, com o propósito de explicar as grandes diferenças encontradas na reologia de asfaltos e betumes. Segundo Lima (2008), Nellensteyn não propôs apenas uma metodologia de separação - baseado na solubilidade de asfaltenos em tetracloreto de carbono - mas também sugeriu um esboço conceitual da estrutura do asfalteno no petróleo. Ele propôs que os asfaltenos são formados por hidrocarbonetos de alto peso molecular e que formam um sistema coloidal. Sachanen (1925) estendeu a teoria de Nellensteyn (1923) para os petróleos, explicando também

os mecanismos envolvidos na precipitação dos asfaltenos quando eram adicionados hidrocarbonetos alifáticos ao petróleo. Pfeiffer e Saal (1940) propuseram que os asfaltenos seriam discos poliaromáticos contendo heteroátomos, com relativamente, baixo conteúdo de hidrogênio. Os asfaltenos são considerados, por eles, como o centro dos colóides, rodeados e mantidos em solução pelas resinas e material aromático. Cada partícula consiste de uma ou mais folhas aromáticas de monômeros de asfaltenos com as resinas adsorvidas agindo como surfactante para estabelecer a estrutura coloidal (Figura 2.2). Acredita-se que as moléculas se unem por ligações π , ligações de hidrogênio e do tipo doador-aceptor de elétrons (ASKE, 2002).

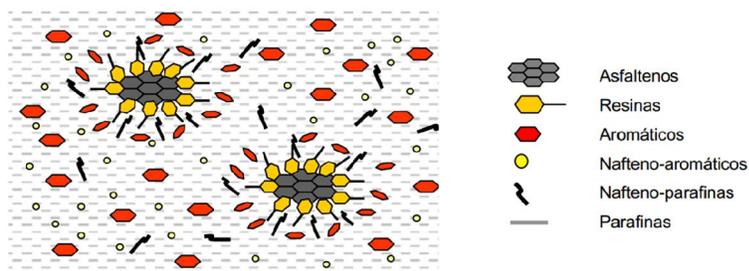
Figura 2.2 - Representação da interação entre asfaltenos e resinas.



Fonte: Adaptado de ASKE (2002).

A aromaticidade e a massa molar decresceriam, continuamente, a partir do centro em direção à superfície da micela (Figura 2.3). Neste modelo, as resinas têm uma maior polaridade do que o resto do meio dispersante e são, facilmente, adsorvidas na superfície dos colóides (QUINTERO, 2009).

Figura 2.3 - Representação do modelo coloidal do asfalto segundo Pfeiffer e Saal (1940).

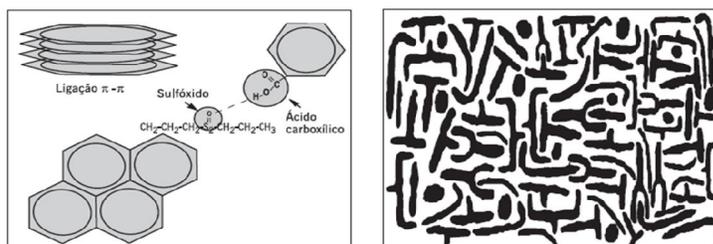


Fonte: Extraído de QUINTERO (2009).

Segundo Quintero (2009), Dickie e Yen (1967) complementaram este modelo, assumindo que as resinas seriam substâncias não tão pesadas ou polares quanto os asfaltenos e que não teriam propensão a agregação. Proporcionariam, entretanto, uma espécie de peptização dos asfaltenos, mantendo-os em suspensão. Estes complexos asfaltenos-resinas teriam, por sua vez, uma concentração crítica, acima da qual formariam agregados ainda maiores.

Novas proposições de modelo estrutural do asfalto têm surgido, tal como o proposto pelo *Strategic Highway Research Program* (SHRP), na Figura 2.4 (PETERSEN *et al.*, 1994). Foram evidenciados, pelos pesquisadores do Programa SHRP, numerosos tipos possíveis de interação entre moléculas dos ligantes, incluindo pontes de hidrogênio, ligações π , forças de Van der Waals e atrações polares. Identificou-se, também, a presença de substâncias anfóteras nos asfaltos, ou seja, substâncias que contêm grupamentos ácidos e básicos juntos, que controlam a viscosidade do ligante (PIZZORNO, 2010).

Figura 2.4 - Modelo para o CAP proposto pelo programa SHRP.



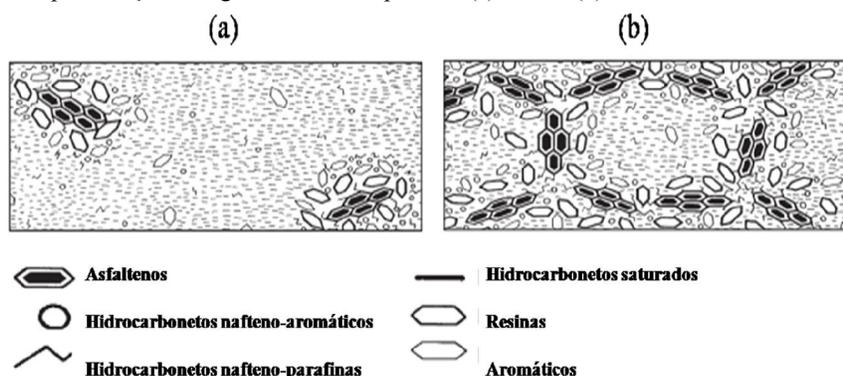
Fonte: Extraído de Pizzorno (2010).

2.1.1 Oxidação do CAP

A oxidação em moléculas orgânicas consiste em qualquer diminuição da densidade eletrônica de um átomo, em virtude de modificação sofrida em suas ligações químicas após a quebra e formação de nova ligação (MCMURRY, 2005), como no caso da troca de um átomo menos eletronegativo por outro mais eletronegativo. Os estudos de Pfeiffer (1940), além de explicarem a estrutura do CAP, buscaram também explicar as mudanças físicas em virtude das mudanças químicas ocorridas com o processo de oxidação ou envelhecimento, o qual se dá no decorrer do tempo de vida útil do pavimento em serviço. O envelhecimento pode ser simulado em laboratório, em estufa RTFOT e PAV, por exemplo. Segundo os autores Pfeiffer e Saal (1940), com o envelhecimento, moléculas de resinas são convertidas ou oxidadas a moléculas de asfaltenos. Isto provoca um aumento da quantidade de asfaltenos e diminuição da quantidade de resinas. Consequentemente, devido à maior polaridade dos asfaltenos e ao baixo conteúdo de resinas, as moléculas de asfaltenos se agregam por interações de natureza eletrostática (Figura 2.5). Se o sistema contém suficiente quantidade de resinas e aromáticos, os asfaltenos movem-se livremente no meio, peptizados, e não há interação entre uma partícula e outra. O asfalto, neste caso, apresenta estrutura SOL (Figura 2.5-a). Porém, se as frações não estão bem balanceadas, há formação de estruturas de pacotes de micelas com vazios internos, que resultam

em ligantes de comportamento conhecido como GEL (Figura 2.5-b). As micelas na estrutura GEL interagem adquirindo um estado de menor energia potencial, devido ao equilíbrio entre forças atrativas e repulsivas (PFEIFFER, 1940). O comportamento GEL pode ser minimizado com o aumento da temperatura (BERNUCCI *et al.*; 2010 *apud* LEITE, 1999; SHELL, 2003). Este modelo explica, satisfatoriamente, o processo de oxidação do CAP, o qual ocorre devido às condições climáticas, bem como durante a usinagem na construção do pavimento.

Figura 2.5 - Representação do ligante asfáltico tipo SOL (a) e GEL (b).



Fonte: Adaptado de BERNUCCI *et al.*, (2010).

Segundo Lixing *et al.* (2011), o envelhecimento é o principal fator que causa a deterioração do pavimento asfáltico e perdas nas propriedades físicas e mecânicas do ligante asfáltico. Araújo (2009) afirma que a oxidação gera aumento da consistência e pode diminuir significativamente o tempo de vida do pavimento, especialmente em pesadas condições de tráfego. Outra causa do envelhecimento é a umidade, a qual, usualmente, se manifesta por perda de coesão do ligante e perda de adesão entre o ligante e a superfície dos agregados. Estas considerações justificam a importância de se entender os mecanismos que governam o envelhecimento do CAP, para se garantir o aumento da vida útil dos pavimentos.

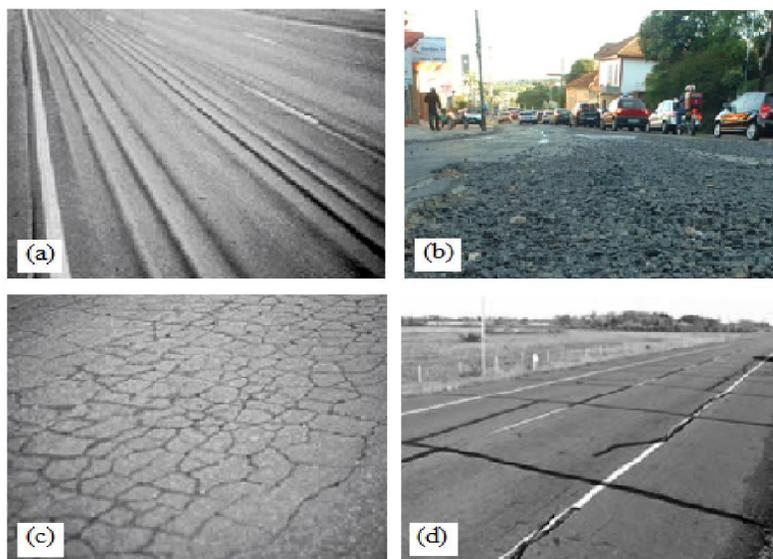
2.1.2 Problemas de desempenho do CAP no campo

2.1.2.1 Problemas Causados por Condições de Tráfego e Erro de Projeto

O asfalto é a mistura do cimento asfáltico do petróleo (CAP) com agregados minerais, em usina apropriada (FURLAN, 2006; GRANDE *et al.*, 2009). Os agregados minerais utilizados são: 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; filer, material mineral, pulverizado bem fino, representando

o “material de enchimento”. O CAP tem fundamental importância no pavimento - faz a união dos agregados e confere-lhe boas propriedades mecânicas. O tipo de CAP utilizado no pavimento deve suportar as condições de tráfego e climáticas, portanto, deve ser aplicado, em cada situação, de acordo com suas propriedades. Alguns problemas relacionados ao desempenho do CAP em campo estão mostrados na Figura 2.6.

Figura 2.6 - Problemas de desempenho do CAP: condições de tráfego e erro de projeto.



Fonte: Figura extraída de FERNANDES (2011).

Em (a) tem-se um exemplo de deformação permanente, causada pela baixa rigidez e elasticidade do CAP. Em (b), desagregação, devido à baixa adesão entre CAP e agregado. Em (c) trincamento por fadiga, gerado por carregamento excessivo. Em (d), trincamento térmico, o qual ocorre quando a elasticidade é baixa e o ligante é submetido a baixas temperaturas. Portanto, para que o CAP aplicado no campo resista a condições externas, ação do homem e fatores climáticos, é necessário que possua propriedades adequadas. Seu desempenho, contudo, pode ser melhorado através da ação de aditivos.

2.1.2.2 Problemas relacionados à ação da água

Segundo Ribeiro (2011), o efeito deletério da água em pavimentos asfálticos é um dos principais problemas que afeta rodovias em todo o mundo. Contudo, a deterioração da estrutura do pavimento, devido à ação da água, dificilmente acontece de maneira isolada. Defeitos clássicos, como deformação permanente e trincamento por fadiga são, frequentemente, agravados pela presença da água na infraestrutura do pavimento (CARO *et al.*, 2008;

MEHRARA e KHODAII, 2013). A Figura 2.7 mostra alguns problemas no pavimento gerados pela ação da água na estrutura do revestimento, como por exemplo as corrugações e o bombeamento de finos. Já os afundamentos, panelas, deformação permanente e as trincas (transversais, longitudinais e em forma de “couro de jacaré”) são defeitos que, mesmo não iniciados pela incidência da água, se agravam em extensão e em severidade devido à presença da água e da umidade (ARAMBULA, 2007).

Figura 2.7 - Problemas de desempenho do CAP: ação da água.



Fonte: Figura extraída de Ribeiro (2011).

De forma genérica, os problemas causados pela ação da água são chamados de danos por umidade, os quais resultam na perda de força e de durabilidade nas misturas asfálticas. O dano por umidade ocorre devido: (a) falha na adesão entre CAP e agregados, e (b) falha na coesão, dentro do próprio filme de CAP (Figura 2.8) (KIGGUNDU e ROBERTS, 1988).

Figura 2.8 - Falha coesiva versus falha adesiva entre CAP - agregado.



Fonte: Adaptado de Ribeiro (2011).

Alguns estudos têm mostrado teorias que explicam a falha de adesão e coesão na estrutura do pavimento em nível microscópico (KIGGUNDU e ROBERTS, 1988; MOURA,

2001; JOHNSON e FREEMAN, 2002; SOLAIMANIAN *et al.*, 2003; FURLAN, 2006; BEHIRY, 2012; ISKENDER *et al.*, 2012), como por exemplo:

- Reação Química - os componentes ácidos do CAP reagem com os componentes básicos dos agregados, produzindo sais insolúveis em água e, conseqüentemente, aumentando a adesão CAP-agregado. Agregados ácidos, os quais contêm maior teor de sílica, proporcionam menor adesão, como os de natureza granítica. Estes possuem maior afinidade com a água, sendo designados também como agregados hidrofílicos. Agregados de natureza básica, os quais possuem baixa concentração de sílica, apresentam melhor desempenho perante o efeito deletério da água nas misturas e são designados como agregados hidrofóbicos (GOUVEIA *et al.*, 2004). Quando se analisa a interação entre os componentes do CAP e os agregados, observa-se que os compostos ácidos e nitrogenados básicos tendem a apresentar maiores adsorções à superfície dos agregados em relação às cetonas e aos grupos nitrogenados não básicos. Um *ranking* de alguns grupos funcionais foi estabelecido com relação à afinidade de adsorções à superfície dos agregados: sulfóxidos > ácidos carboxílicos > compostos nitrogenados não básicos \geq cetonas > compostos nitrogenados básicos > fenóis (SOLAIMANIAN *et al.*, 2003).

- Energia de superfície ou tensão superficial - é definida como o trabalho necessário para criar uma nova unidade de área de superfície no vácuo. A energia de superfície pode ser descrita em termos de uma relativa molhabilidade, da superfície do agregado, pela água ou pelo CAP, sendo a água melhor agente umidificante devido à sua baixa viscosidade e à sua baixa tensão de superfície (SOLAIMANIAN *et al.*, 2003).

- Orientação molecular - A orientação molecular é um fenômeno associado à energia de superfície e acontece baseada no fato de que as moléculas de CAP se alinham com as cargas da superfície dos agregados, para satisfazer a capacidade máxima de demanda de energia de superfície total. As moléculas de água são bipolares e mais polares do que as moléculas do CAP. Conseqüentemente, as moléculas de água satisfazem melhor aos requisitos energéticos da superfície do agregado.

- Adesão mecânica - é influenciada pelas propriedades dos agregados, como a textura superficial, porosidade, absorção, área superficial e granulometria. Uma textura superficial rugosa deve promover um intertravamento entre a superfície dos agregados e o CAP. Se o agregado é muito poroso, ele absorve quantidade suficiente de CAP para formar uma conexão mecânica. Por outro lado, sendo muito poroso, ele pode absorver CAP em grandes quantidades e o filme de CAP se torna fino, facilitando a penetração de água. No entanto, certo grau de absorção pode existir, resultando em intertravamento mecânico e espessura de filme adequado,

produzindo assim um potencial mínimo para prevenir o dano por umidade (FURLAN *et al.*, 2004; RIBEIRO, 2011). As constatações realizadas por estes pesquisadores indicam que o melhor desempenho do pavimento pode ser proporcionado quando se utilizam agregados de natureza básica e/ou com a incorporação de aditivos ao CAP que: a) reduzam a oxidação, a qual produz compostos carbonílicos que possuem baixa interação com os agregados. Compostos carbonílicos provocam aumento da viscosidade e da energia de superfície, o que dificulta o recobrimento eficiente dos agregados pelo CAP; b) aumentem a interação CAP/agregados, como a incorporação, ao CAP, de compostos nitrogenados básicos e fenóis.

2.1.3 Ligante asfáltico modificado

Diversos aditivos têm sido colocados no CAP para melhorar o desempenho do ligante no pavimento, direta ou indiretamente. Neste último caso, por exemplo, a diminuição da temperatura de trabalhabilidade do CAP traz uma série de vantagens, como a diminuição da oxidação e da perda de voláteis. Concepa e Lapav (2007) apresentaram, em seu projeto de pesquisa, uma série de aditivos que podem ser usados, no CAP, para diminuir as temperaturas utilizadas para o aquecimento, na construção do pavimento. Exemplos são o Sasobit®, Asphamin®, Evotherm™ e Warm-Foam®, aditivos de misturas mornas que atuam de forma peculiar e proporcionam uma menor temperatura de trabalhabilidade.

O desempenho do CAP também tem sido melhorado pela adição de polímeros, os quais aumentam as propriedades de elasticidade e rigidez. Polímeros são moléculas relativamente grandes, de massas molares elevadas, da ordem de 10^3 a 10^6 , em cuja estrutura são encontradas unidades químicas repetidas, definidas como meros. São materiais viscoelásticos e dependentes do tempo e da temperatura, e suas propriedades são afetadas pela massa molar, estrutura química e distribuição da cristalinidade (MANO, 2001). Pesquisas vêm sendo desenvolvidas desde 1969 (LU e ISACSSON, 2000), mostrando que modificação do CAP, por polímeros, é uma solução para suprir algumas deficiências e melhorar propriedades como suscetibilidade térmica, resistência à deformação permanente e às trincas térmicas (AIREY, 2003). Segundo Pizzorno (2010), a adição de polímeros possibilita elevação da coesão do CAP, redução da suscetibilidade térmica, redução da viscosidade à temperatura de mistura e de aplicação, além de melhoria da adesividade e redução do envelhecimento ou oxidação dos CAP.

A utilização de polímeros ao CAP no Brasil teve início em 1968, com o uso do látex SBR (DNER, 1998; AMARAL, 2000). Em 1969 foram pavimentados trechos com CAP contendo látex nas ruas internas da Petroflex, e, na década de 70, estudou-se a aplicação de

asfalto epóxi na Ponte Rio-Niterói e na Via Dutra. Em 1982, na Ponte Rio-Niterói, foi utilizada lama asfáltica com SBR. Em 1984, foi utilizado asfalto modificado por SBR nas juntas de dilatação do Aeroporto Santos Dumont e nas pistas auxiliares do Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro. Em 1990, um trecho experimental foi realizado na Rua Leopoldo Bulhões, no Rio de Janeiro, com SBS e etileno acetato de vinila (EVA) e, em 1992, outro trecho com SBS na rodovia dos Bandeirantes. Em 1993 e em 1994, foram construídos trechos com SBS, em Pernambuco, na PE-74 e na PE-75, respectivamente. Em 1995, utilizaram-se asfaltos modificados, por SBS, no autódromo de Interlagos e Jacarepaguá. Em 1996, foi utilizado asfalto modificado, por SBS, na reforma do autódromo Nelson Piquet, no Rio de Janeiro. A companhia Ipiranga, desde 1997, comercializa cimentos asfálticos modificados por SBS (LUCENA, 2005). A Petrobras comercializa CAP modificado, por SBS e SBR, desde 1998.

A adição de polímero ao CAP, no entanto, pode gerar separação de fases durante a estocagem, sendo necessária constante agitação. Quando o SBS, por exemplo, é misturado ao CAP, a fase elastomérica do SBS absorve os maltenos (fração óleo) e adquire nove vezes o volume inicial. O polímero compete, portanto, com os asfaltenos pela fase maltênica, já que ambos têm forte interação com a mesma, que, se em quantidade insuficiente, na presença do SBS, pode provocar a separação de fases (AIREY, 2003). Alguns estudiosos têm utilizado outros aditivos para suprir a diminuição da fase maltênica proporcionada por polímeros. Faxina (2006) utilizou óleo de xisto e verificou melhorias na compatibilidade de CAP modificado com borracha de pneu moído.

Outro aditivo que vem sendo ultimamente testado, pelo grupo de ligantes do Laboratório de Mecânica de Pavimentos da Universidade Federal do Ceará (UFC), é o líquido da casca da castanha de caju - LCC, o qual é um produto de fonte natural, renovável e biodegradável. A utilização do LCC em CAP proporciona diminuição da sua viscosidade, o que permite se trabalhar empregando-se temperaturas mais baixas, com conseqüente economia de energia, além de menor emissão de substâncias voláteis. Outra função importante proporcionada pelo LCC é a de compatibilização CAP/polímero, que pode não se dar quando se adiciona polímero ao CAP. Rodrigues (2010) realizou um estudo para verificar a separação de fases da mistura CAP/SBS, e avaliou o potencial do LCC como agente compatibilizante. Verificou que, para um conteúdo de até 3% de SBS, não houve separação de fases, mesmo sem o LCC. Contudo, com 4 e 4,5% de SBS houve separação de fases, a qual foi reduzida pela presença de LCC. Fernandes (2011) verificou que a presença de LCC em mistura CAP/poli(ácido fosfórico) melhora a compatibilidade, reduzindo a separação de fases. Ribeiro (2011), ao utilizar LCC como agente modificador do CAP, constatou que o mesmo agiu como

melhorador de adesividade, o que significa que o LCC pode reduzir os danos causados pela umidade. Além do mais, a menor viscosidade do CAP proporcionada pela presença do LCC melhora o recobrimento dos agregados, provavelmente, por diminuir a tensão superficial (ou energia de superfície) devido sua natureza surfactante.

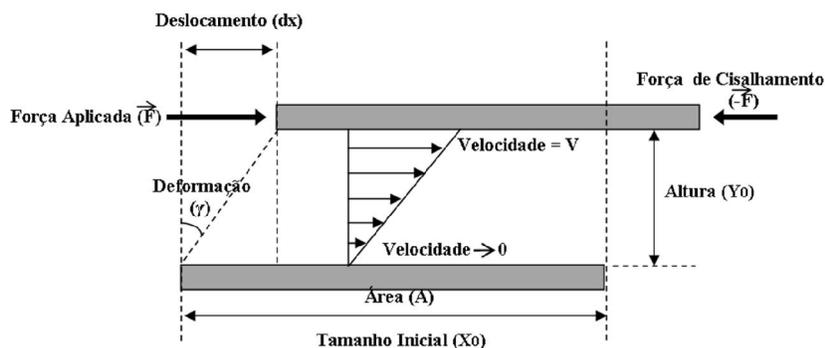
2.2 Fundamentos de reologia

A reologia é a ciência que estuda o fluxo e deformação da matéria. A etimologia da palavra tem origem grega, *rheo* = deformação e *logia* = ciência ou estudo (MACHADO, 2002). A reologia descreve o comportamento de materiais como polímeros, resinas poliméricas, tintas e colas, entre muitos outros materiais que apresentam comportamento viscoelástico (GUZMÁN, 2010). Antes da abordagem sobre reologia de ligantes asfálticos, será feita, a seguir, uma discussão sobre reologia de forma geral, incluindo alguns conceitos imprescindíveis para o entendimento do comportamento reológico do CAP.

2.2.1 Sólidos ideais, fluidos ideais e materiais viscoelásticos

Segundo Machado (2002), a deformação da matéria pode ser de dois tipos: a deformação espontânea e reversível, chamada de elasticidade e a deformação irreversível, conhecida como fluxo ou escoamento. A figura 2.9 mostra uma ilustração para esboçar os conceitos envolvidos e as relações matemáticas.

Figura 2.9 - Comportamento de um fluido quando submetido à tensão.



Fonte: Feito pelo autor.

Em que:

$$\text{Tensão: } \tau = F/A \quad \text{Equação 2.1}$$

$$\text{Deformação: } \gamma = dx/Y_0 \quad \text{Equação 2.2}$$

$$\text{Taxa de cisalhamento: } \dot{\gamma} = d\gamma/dt = V/Y_0 \quad \text{Equação 2.3}$$

Considera-se, por exemplo, o trabalho realizado por uma força constante (F) em um corpo deformável contido entre duas placas paralelas de área A , separadas por uma distância Y_0 – as placas delimitam o sistema de interesse. A força é aplicada na placa superior e promove uma velocidade (V), constante, em relação à placa inferior, a qual é mantida fixa. A tensão (τ) é a força aplicada por unidade de área, portanto, tem unidade equivalente a pressão. Quando a tensão é aplicada (equação 2.1) por meio de uma força (\vec{F}), pode gerar: a deformação (γ), que é a razão entre o deslocamento horizontal (dx) e a altura do corpo (Y_0) (equação 2.2); a velocidade (V) no sentido da força e tensão aplicada; o gradiente de velocidade ou taxa de deformação, ou ainda taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), que é a razão entre a deformação e o tempo ou entre a velocidade e a altura das camadas do fluido (equação 2.3). No experimento abordado, três hipóteses são possíveis. A primeira hipótese corresponde a um dos extremos do comportamento. O material deforma (γ) enquanto a tensão é aplicada e, após a remoção da tensão, retorna à posição original. Neste caso, o material não continua se deformando porque não há tempo suficiente para as moléculas realizarem os movimentos mais simples, ou seja, os de relaxação, consequentemente, a tensão é armazenada como energia potencial. Este comportamento é típico de um sólido perfeitamente elástico ou ideal, ou ainda de um sólido Hookeano, ou seja, que obedece a lei de Hooke. Para estes sólidos, há uma razão linear e constante entre a tensão e a deformação (equação 2.4), semelhantemente ao comportamento de uma mola. A constante (k) é chamada de módulo de cisalhamento complexo (G^*) e representa a resistência que a estrutura molecular do material oferece à deformação pela ação da tensão:

$$\tau = k \cdot \gamma \quad \text{Equação 2.4}$$

A segunda hipótese refere-se ao outro extremo do comportamento. De maneira completamente oposta ao caso anterior, nenhuma energia é armazenada durante a aplicação da tensão. O material deforma-se, continuamente, enquanto a tensão é aplicada e permanece deformando-se, mesmo após a remoção da tensão (Equação 2.5). Para esses materiais, a constante de proporcionalidade corresponde à razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento.

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}, \text{ em que } k = \eta \quad \text{Equação 2.5}$$

Este é o comportamento típico de fluidos ideais ou fluidos Newtonianos, ou seja, que obedecem à lei de Newton. Neste caso, a constante de proporcionalidade é chamada de viscosidade (η) – resistência de um fluido a qualquer mudança posicional do seu elemento volumétrico (MACHADO, 2002). Algumas vezes, os fluidos ideais são chamados de fluidos puramente viscosos. O trabalho realizado em um corpo perfeitamente elástico, sólido ideal ou

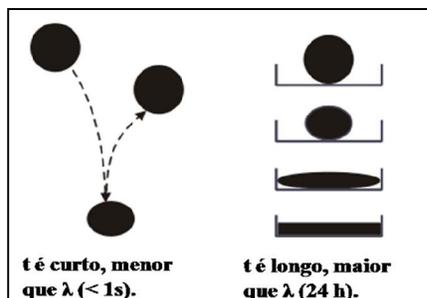
Hookeano é completamente recuperável e o trabalho realizado durante o escoamento de um fluido ideal ou Newtoniano é completamente dissipado na forma de calor e não é mecanicamente recuperável. A elasticidade, portanto, corresponde à energia mecanicamente recuperável enquanto o fluxo viscoso corresponde à energia mecânica convertida em calor. Na terceira hipótese, o comportamento é híbrido, ou seja, o corpo no qual se aplica a tensão tem ambos os comportamentos, de sólido elástico e de fluido viscoso. Portanto, uma parcela do trabalho é mecanicamente recuperada após a remoção da tensão e outra parcela é perdida durante o escoamento na forma de calor. Os corpos reais, em sua maioria, não são nem sólidos ideais nem fluidos ideais. Um sólido ideal pode, inclusive, ser forçado a fluir, se for aplicada uma força suficiente para isto, como no caso da moldagem de chapas de aço, na estampagem de peças automotivas (SCHRAMM, 2006).

Outro aspecto relevante a considerar neste tipo de experimento é o seu tempo de duração. Está escrito na bíblia que tudo flui, até montanhas, se você esperar tempo suficiente (SCHRAMM, 2006). O que distingue o comportamento dos materiais é o tempo de observação da ocorrência da deformação (FAXINA, 2006). A estrutura do líquido não armazena a tensão porque as moléculas se movimentam e adquirem um estado de menor energia potencial antes mesmo de se terminar o experimento. Estas considerações são expressas, matematicamente, pelo número de Deborah (De) (equação 2.6), a razão entre o tempo de relaxação (λ) e o tempo do experimento (t). Os sólidos elásticos possuem tempo de relaxação muito longo e, conseqüentemente, De tendendo ao infinito, e os líquidos viscosos possuem tempo de relaxação e De tendendo a zero. Para materiais viscoelásticos, De encontra-se entre zero e infinito.

$$De = \frac{\lambda}{t} \quad \text{Equação 2.6}$$

Outro caso interessante, no que diz respeito ao tempo de experimento, é o comportamento de um tipo de borracha de silicone conhecida como “*silly putty*” (Figura 2.10).

Figura 2.10 - Comportamento do material sob diferentes tempos de experimento.



Fonte: Figura adaptada de FAXINA (2006).

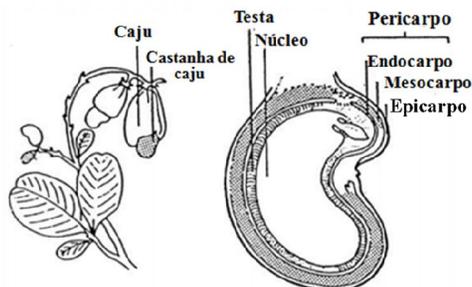
Se o material é jogado contra o chão, ele retorna imediatamente, comportando-se como um sólido elástico. Isto ocorre porque o tempo do experimento é muito pequeno e menor do que o tempo de relaxação. Contudo, se deixado em repouso em um recipiente, ele escoia como um líquido e toma a forma do recipiente, por ser o tempo do experimento maior do que o tempo de relaxação (Figura 2.10).

O CAP é um material viscoelástico a temperatura ambiente, tendo pronunciadas propriedades de sólido elástico a baixas temperaturas e de líquido viscoso a altas temperaturas. O comportamento do CAP é dependente do tempo do experimento e da temperatura. Um grande tempo de experimento, a uma menor temperatura, produz o mesmo efeito de um experimento realizado em um curto período de tempo e a uma maior temperatura. Isto é chamado de equivalência tempo-temperatura.

2.3 O Cajueiro, o caju e a castanha: aspectos gerais

O cajueiro (*anacardium occidentale L.*) é uma planta tropical, originária do Brasil, e encontra-se dispersa em quase todo o seu território. A maior produção concentra-se na região nordeste, sendo os estados do Ceará, Piauí, Rio Grande do Norte e Bahia os principais produtores (EMBRAPA, 2003). O verdadeiro fruto do cajueiro é a castanha, que é constituída, basicamente, de três partes: a casca (pericarpo), a película e a amêndoa. Esta última é o produto de maior valor agregado (LIMA *et al.*, 2006) (Figura 2.11). A casca, por sua vez, é formada pelo epicarpo - camada mais externa, pelo mesocarpo - camada alveolada intermediária que contém o líquido da casca da castanha de caju (LCC), e pelo endocarpo - camada fibrosa que oferece maior resistência mecânica à amêndoa (FERRAZ *et al.*, 2005) (Figura 2.11). O caju é considerado biologicamente como pseudofruto por não ser gerado pelo desenvolvimento do ovário após a fecundação, como acontece com a castanha (GIL, 2009).

Figura 2.11 - Representação da árvore do caju, da castanha e sua estrutura.



Fonte: Adaptado de TYMAN (1996).

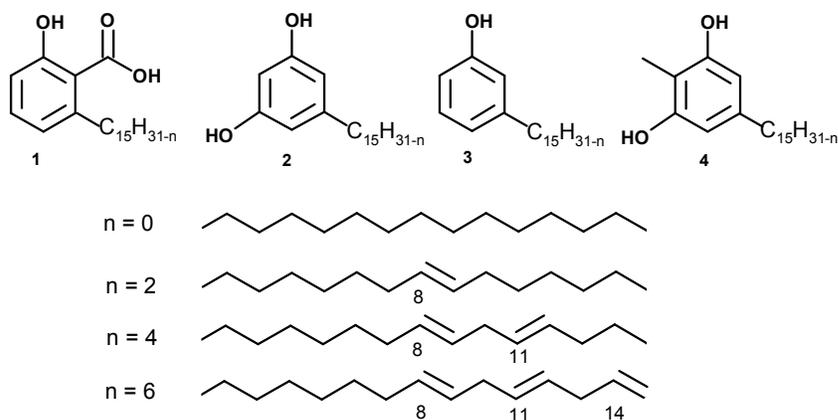
2.3.1 Líquido da casca da castanha de caju - LCC

O líquido da casca da castanha de caju (LCC) é a única fonte natural de fenóis com longa cadeia insaturada. É um material renovável, obtido como subproduto da indústria do caju, e apresentando-se, fisicamente, como um líquido viscoso, marrom avermelhado e cáustico (SANTOS *et al.*, 1999; LIMA *et al.*, 2008). O LCC pode ser obtido por método térmico, quando a castanha é submetida a aquecimento para remoção da amêndoa (180-190°C), na indústria, ou por pirólise à vácuo; por método mecânico, através de prensagem; e por extração com solventes, em extrator Soxlet e com dióxido de carbono supercrítico. Em consequência do método de extração, o LCC é conhecido como LCC natural, obtido a temperaturas brandas, o qual contém ácido anacárdico em maior quantidade, e como LCC técnico, quando submetido a altas temperaturas na indústria, o que proporciona a conversão do ácido anacárdico em cardanol e dióxido de carbono (SUBBARAO *et al.*, 2011).

2.3.2 Composição do líquido da casca da castanha de caju - LCC

Os constituintes do LCC são derivados fenólicos substituídos com uma cadeia alquílica lateral, a qual pode apresentar uma, duas, três ou nenhuma insaturação (figura 2.12). Os principais componentes são ácido anacárdico (1), 60-65%; cardol (2), 15-20%; cardanol (3), 10%; e traços de 2-metilcardol (4) (Figura 2.12). No LCC técnico, o cardanol apresenta-se em maior quantidade (60-65%), seguido do cardol (15-20%), material polimérico (10%) e traços de 2-metilcardol (KUMAR *et al.*, 2002).

Figura 2.12 - Principais componentes do LCC.



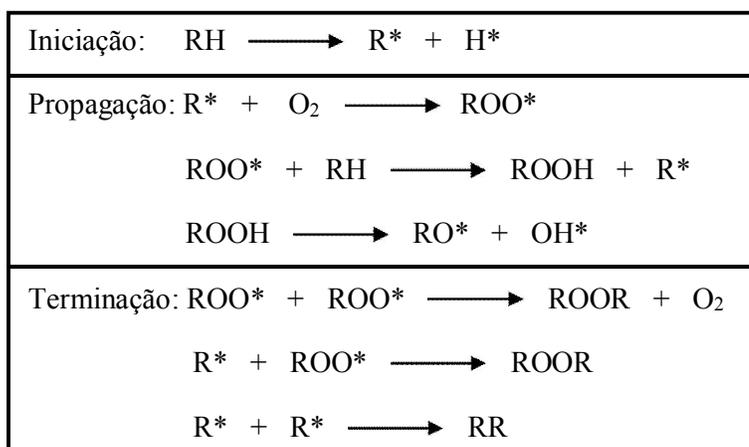
Atualmente, o mercado nacional e, já há algum tempo, o mercado internacional vêm tentando agregar valor ao LCC, por ser uma fonte rica em derivados fenólicos, precursores em

várias reações de síntese, e por ser um subproduto da indústria e fonte renovável. O cardanol, por se apresentar em maior quantidade no LCC técnico, devido ao processo de torrefação, desperta maior interesse econômico. O cardol apresenta maior toxicidade (KUBO *et al.*, 1993; KUMAR *et al.*, 2002). O cardanol tem sido utilizado como material de partida para tintas, vernizes, resinas e revestimentos (TYMAN, 1980).

2.3.3 Antioxidantes e propriedades antioxidantes do cardanol

Um antioxidante é “qualquer substância que, presente em baixas concentrações quando comparada a do substrato oxidável, atrasa ou inibe a oxidação do substrato de maneira eficaz” (SIES e STAHL, 1995). A oxidação, por sua vez, é provocada geralmente pela formação de radicais livres ou de substâncias que, ao reagirem com o oxigênio atmosférico, adquirem número ímpar de elétrons de valência. A espécie com número ímpar de elétrons torna-se extremamente reativa e induz processos oxidativos, adicionais, em cadeia ou que se repetem ao longo do tempo. Segundo Dantas (2005) *apud* Schrepfer e Stansky (1981), durante a auto-oxidação de hidrocarbonetos, radicais peróxidos - que fazem parte da cadeia de propagação - são formados. O mecanismo compreende três etapas: iniciação, propagação e terminação (Figura 2.13).

Figura 2.13 - Etapas da auto-oxidação



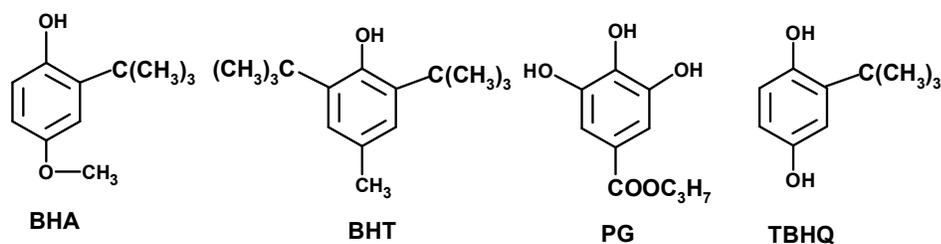
A etapa inicial compreende a formação de um radical livre quando o hidrogênio é retirado do carbono α -metilênico no ponto insaturado da molécula (RH). O radical livre resultante (R^*) é muito susceptível ao ataque do oxigênio atmosférico e forma um radical livre peróxido (ROO^*) bastante reativo. Estes são fortes iniciadores e promotores de oxidação

posterior, tornando a oxidação um processo “autoperpetuado”, e dando origem a uma reação em cadeia (Figura 2.13) (DANTAS, 2005).

Um bom antioxidante deve interceptar de forma eficiente as espécies com número ímpar de elétrons, formadas durante a oxidação. Arilaminas e fenóis substituídos possuem esta propriedade, e funcionam como antioxidantes quebradores de cadeia, ou seja, inibem os radicais livres na etapa de propagação do processo oxidativo (DANTAS, 2000). Funcionam, assim, como antioxidantes preventivos, interceptando a etapa de iniciação do processo oxidativo, pela doação de um hidrogênio, e adquirindo número ímpar de elétrons. Conseguem, entretanto, estabilizar-se por ressonância através da deslocalização do elétron desemparelhado pelo anel aromático. Agem, além disto, como quelantes para metais. Estes, auxiliam na etapa de iniciação (RAMALHO, 2006).

Dentre os monofenóis disponíveis comercialmente, apresentam ótima atividade antioxidante os que possuem um grupo alquil na posição orto e outro grupo alquil terciário. Monofenóis com grupos de elétrons livres na hidroxila nas posições orto e para são mais eficientes do que aqueles que têm estes grupos na posição meta (DANTAS, 2005). Exemplos de oxidantes deste tipo são o butil-hidroxi-anisol (BHA), o butil-hidroxi-tolueno (BHT), o propil galato (PG) e t-butil-hidroquinona (TBHQ) (Figura 2.14), muito utilizados em combustíveis e na indústria alimentícia (DANTAS, 2000 e RAMALHO, 2006).

Figura 2.14 - Principais antioxidantes utilizados na indústria química e de alimentos.



Dantas (2000) realizou a alquilação do cardanol com cloreto de t-butila, formando o 2,4,6-tri-t-butil(pentadecilfenol), mas não o testou experimentalmente. Contudo, em um estudo teórico, verificou que o 2,4,6-tri-t-butil(pentadecilfenol) seria melhor do que o antioxidante comercial butil-hidroxi-tolueno (BHT). Posteriormente, Dantas (2005), realizou a alquilação e a nitração de β-naftol - produto sintético - e cardanol, para potencializar o efeito antioxidante. Os derivados foram testados em gasolina, e o melhor resultado encontrado foi para o derivado de cardanol. Oliveira (2007) investigou a resistência à oxidação de vários derivados do cardanol. Rodrigues Filho (2010) fez um estudo para verificar a propriedade antioxidante do cardanol hidrogenado em biodiesel e verificou que o cardanol mostrou-se um antioxidante

melhor do que o butil-hidroxi-tolueno. Rodrigues (2006) constatou que o LCC é melhor antioxidante do que o cardol, o qual, por sua vez, é melhor antioxidante do que o cardanol. A estrutura molecular do cardol contribui para que ele seja melhor antioxidante do que o cardanol, pelo fato de possuir duas hidroxilas, que são grupos doadores de elétrons, enquanto o cardanol possui apenas uma. Contudo, como já mencionado anteriormente, o cardol apresenta toxicidade e o cardanol está presente em maior quantidade no LCC técnico. Além do mais, o cardanol pode ser funcionalizado de maneira a melhorar seu potencial como antioxidante.

2.4 Métodos úteis de caracterização do CAP

Todas as propriedades físicas do CAP variam de acordo com a temperatura. Em temperaturas muito baixas as moléculas não possuem energia cinética suficiente para se mover umas em relação às outras, ficando sua viscosidade muito elevada, e o CAP se comporta como um sólido. O aumento gradual da temperatura proporciona energia cinética suficiente para ocorrer o movimento molecular, conseqüentemente, a altas temperaturas, o CAP se comporta como um líquido. Devido a esta dependência, as propriedades medidas do CAP são especificadas em relação à temperatura do ensaio e, algumas vezes, a outras variáveis também, como o tempo, por exemplo (BERNUCCI, 2010).

As propriedades reológicas dos ligantes asfálticos podem ser separadas em duas categorias: propriedades reológicas fundamentais e propriedades reológicas empíricas (FAXINA, 2006). Historicamente o ligante asfáltico tem sido caracterizado por meio de medidas simples de características físicas, pela facilidade de execução no campo (ensaios empíricos). Exemplos são ensaios de penetração, ponto de amolecimento, viscosidade (absoluta ou cinemática), viscosidade *Saybolt Furo*, ductibilidade e retorno elástico. O ligante é testado em condições padronizadas e os resultados são usados para se determinar se o material satisfaz os critérios das especificações (FAXINA, 2006; BALADI *et al.*, 2011).

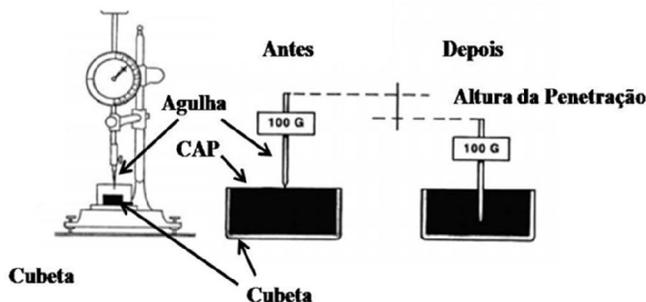
2.4.1 Ensaios empíricos

2.4.1.1 Penetração

A Figura 2.15 mostra uma ilustração do penetrômetro utilizado no ensaio de penetração, e da cubeta utilizada, mostrando a situação antes e a situação depois do experimento. No ensaio de penetração, é medida a consistência do CAP, contido em uma cubeta

de alumínio de 5,5 cm de altura e 3,5 cm de diâmetro, pela aplicação de uma carga total de 100 gramas, sobre uma agulha padronizada, durante 5 segundos. O ensaio é realizado à temperatura de 25°C, embora possa ser realizado em outras temperaturas (ASTM D5-06).

Figura 2.15 - Ilustração do instrumental utilizado na determinação da penetração.

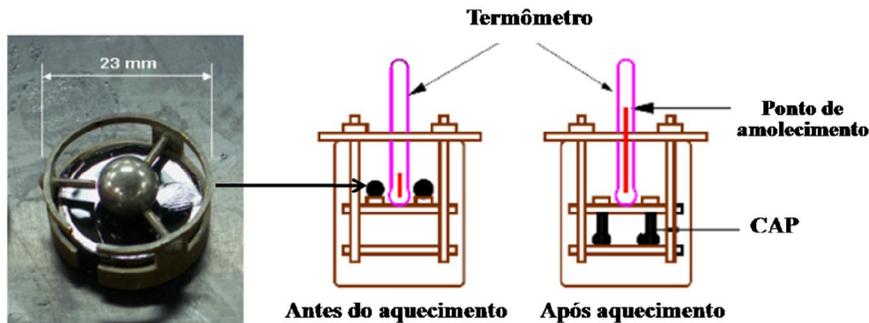


Fonte: Figura adaptada de LUCENA (2005).

2.4.1.2 Ponto de amolecimento

O ponto de amolecimento (PA) é a temperatura na qual o CAP amolece, passando de sólido para líquido, quando submetido à variação de temperatura, embora não tenha ponto de fusão definido. Quando o CAP possui alta rigidez, o valor do PA também é alto. No ensaio de PA, é medida a consistência do CAP sob a ação do calor e de uma pequena carga aplicada por uma esfera metálica, em condições padronizadas (Figura 2.16).

Figura 2.16 - Ilustração do instrumental utilizado na determinação do PA.



Fonte: Figura adaptada de ITHNIN (2008).

O ensaio consiste em preencher um anel com o ligante, sob aquecimento constante, e verificar a temperatura na qual o peso da esfera é suficiente para deslocar o ligante da posição original até o limite inferior, delimitado por um suporte contido em um béquer com água ou

glicerina. Este ensaio também é conhecido como método do anel e bola. A Figura 2.16 mostra uma ilustração do aparato utilizado na obtenção do ponto de amolecimento. (ASTM D36-12).

2.4.1.3 Suscetibilidade térmica

Um dos critérios mais utilizados de classificação do CAP é a avaliação de sua suscetibilidade térmica (BERNUCCI *et al.*, 2010), ou seja, a maior ou menor facilidade com que o CAP muda de consistência quando submetido à variação de temperatura. É uma propriedade importante porque se o CAP for muito susceptível a variação de temperatura sua aplicação é indesejável. O ideal é que o CAP apresente pequenas variações de propriedades mecânicas quando submetido à variação de temperatura. Várias equações têm sido criadas para se definir como o CAP muda de consistência com a variação da temperatura (SHELL, 2003). Uma dessas maneiras consiste em se calcular a penetração e o ponto de amolecimento em duas temperaturas diferentes, contudo, a maioria dos CAP tem valores de penetração na temperatura do ponto de amolecimento de 800x0,1 mm (SHELL, 2003 *apud* PFEIFFER e VAN DORMAAL, 1936). É necessário, portanto, se calcular a penetração em apenas uma temperatura, a 25°C, por exemplo, e se utilizar o valor de penetração de 800x0,1 mm para a temperatura do ponto de amolecimento medida. A suscetibilidade térmica pode ser encontrada aplicando-se estes valores na equação do índice de penetração (IP) de Pfeiffer e Van Dormaal (Equação 2.7). A Agência Nacional de Petróleo (ANP) estabelece os limites de -1,5 a 1,0 para a suscetibilidade térmica de CAP de uso rodoviário. O valor zero significa suscetibilidade adequada, e valores abaixo de -1,5 indicam CAP muito susceptíveis, ou que variam muito de consistência com a temperatura (LUCENA, 2005). Valores acima de 1,0 indicam que o CAP está muito oxidado.

$$IP = \frac{500 \log(P) + 20 PA - 1951}{120 - 50 \log(P) + PA} \quad \text{Equação 2.7}$$

Muitos autores têm registrado que a penetração na temperatura do ponto de amolecimento pode diferir significativamente de 800(0,1 mm), principalmente no caso de CAP com altos valores de PA, como, por exemplo, quando modificado com polímeros. Portanto, é mais conveniente medir a penetração em outra temperatura, além da medida a 25°C, para cálculo da suscetibilidade térmica (BERNUCCI, 2010).

2.4.2 Programa SHRP e Superpave

Em 1987, em um congresso nos Estados Unidos, foi dado início ao programa SHRP (*Strategic Highway Research Program*), com duração de 5 anos e fundo de \$150 milhões, dedicado a melhorar o desempenho das estradas e instalações necessárias à construção do pavimento. O programa resultou de uma parceria entre AASHTO (*American Association of State Highway and Transportation Officials*), TRB (*Transportation Research Board*), FHWA (*Federal Highway Administration*) e algumas indústrias. Do total de recursos empregados no programa, aproximadamente um terço (\$50 milhões) foi dedicado ao programa Superpave (*Superior Performing Asphalt Pavements*). O objetivo do programa SHRP era identificar e definir propriedades do ligante asfáltico, dos agregados e das misturas de asfalto quente, as quais influenciam no desempenho do pavimento. Objetivava, também, desenvolver métodos de testes para especificações baseadas no desempenho real do pavimento (HARMAN *et al.*, 1999; ROBERTS *et al.*, 2002), como, por exemplo, medidas da resistência do CAP à deformação, quando aplicado em rodovias de alto ou baixo volume de tráfego.

O desempenho do ligante baseado no programa Superpave foi estudado considerando-se as seguintes características: demanda do tráfego, clima, estrutura do pavimento e confiabilidade. O programa garante o bom desempenho do pavimento, com especificações que determinam os limites para deformação permanente, trincas por fadiga e trincas térmicas. Deformações permanentes surgem, na superfície do pavimento, alterando a forma regular e uniforme do mesmo. Podem ocorrer com a aplicação de carga sobre o CAP, ou quando ele se torna fluido ao ser submetido a altas temperaturas. Trincas térmicas são fendas ou rachaduras que surgem em virtude da alta rigidez do ligante asfáltico, e ocorrem a baixas temperaturas. Ambos os limites de temperatura do CAP são designados pelo PG e são obtidos em reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR). Trincas por fadigas são, também, rachaduras que surgem no pavimento, em virtude do alto volume de tráfego ou da alta carga dos veículos. O programa Superpave estabeleceu testes para medir o real desempenho do ligante, como alternativa aos tradicionais ensaios empíricos e, determinar, desta forma, sua resistência a fatores externos que provocam a deterioração do ligante. As normas estabelecidas pelo programa foram nomeadas de AASHTO (KENNEDY *et al.*, 1994; ROBERTS *et al.*, 2002).

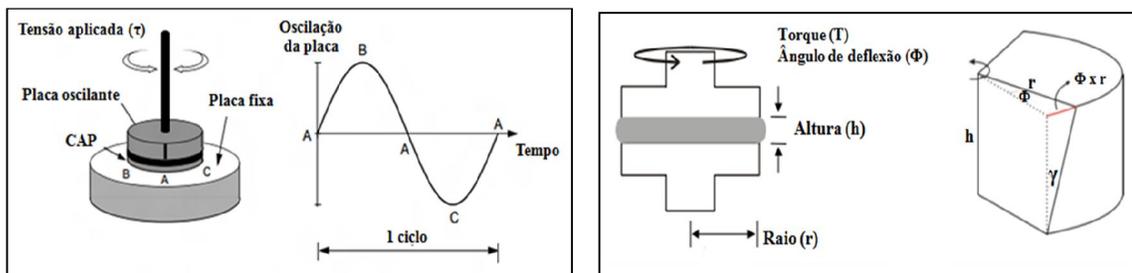
Para simular o clima, são usadas três faixas de temperaturas (alta, intermediária e baixa). O tráfego é simulado pela taxa de carregamento ou frequência. O envelhecimento acontece em duas etapas: a primeira, em estufa de filme fino rotativo (*Rolling Thin Film Oven Test-RTFOT*), a qual simula condições que equivalem à oxidação durante a usinagem, na construção do

pavimento; e a segunda, em vaso de envelhecimento sob pressão (*Pressure-Aging Vessel - PAV*), que equivale ao envelhecimento (oxidação) durante a vida útil do pavimento, em serviço de 5 a 10 anos (ROBERTS *et al.*, 2002).

2.4.3 Ensaios em reômetro de cisalhamento dinâmico - DSR

Muitos pesquisadores têm investigado propriedades reológicas de materiais em equipamentos que operam com carregamento dinâmico. Em um reômetro de cisalhamento dinâmico (*Dynamic Shear Rheometer - DSR*), por exemplo, é aplicada uma tensão ou deformação senoidal, e monitorada a resposta como deformação ou tensão, respectivamente (FAXINA, 2006). O equipamento DSR é composto por duas placas paralelas, uma fixa e uma oscilante. A amostra de asfalto é colocada entre as duas placas e submetida a cargas cisalhantes. A figura 2.17 fornece uma visualização e melhor compreensão de como é aplicada a tensão senoidal, e de outros detalhes considerados na obtenção dos parâmetros reológicos por meio da operação do DSR. Em seguida, são mostradas algumas relações matemáticas utilizadas na geração desses parâmetros.

Figura 2.17 - Princípio de operação do DSR: tensão senoidal aplicada e relações matemáticas.



Fonte: Figura adaptada de JAVID (2011) e Lucena (2005).

Equações:

$$\tau = \frac{2T}{\pi r^3} \quad (2.8); \quad \gamma = \frac{\Phi r}{h} \quad (2.9); \quad G^* = \frac{\tau_{\text{máx}}}{\gamma_{\text{máx}}} \quad (2.10); \quad \delta = \frac{\Delta t}{t} \times 360 \quad (2.11)$$

Em que:

τ = tensão;

T = torque;

r = raio da placa;

γ = deformação;

Φ = deflexão;

h = altura da amostra;

G^* = módulo complexo;

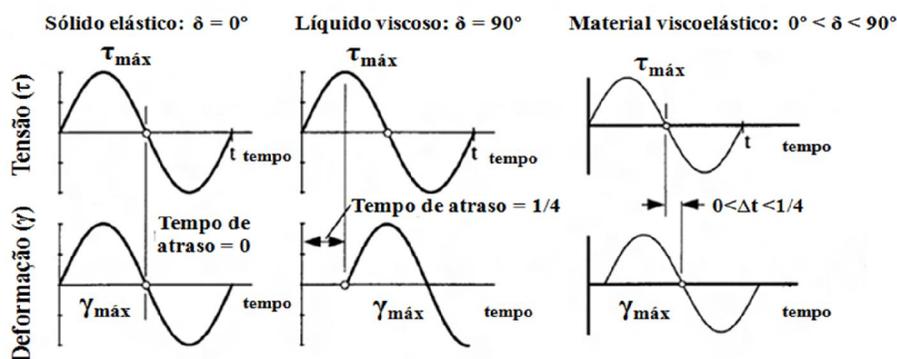
δ = ângulo de fase;

Δt = tempo de atraso;

t = tempo do ciclo.

Se o material de análise é um sólido elástico, a deformação medida encontra-se em fase com a tensão oscilante aplicada (Figura 2.18). Em outro extremo, se o material é um líquido viscoso, a deformação é defasada da tensão de um valor correspondente a 1/4 (90°). A defasagem em graus é relacionada ao tempo de atraso da deformação e é representada pela letra grega δ (delta). Para um material viscoelástico, a defasagem está dentro do intervalo de 0° a 90°, ou seja, entre a defasagem de um sólido elástico (0°) e a de um líquido viscoso (90°).

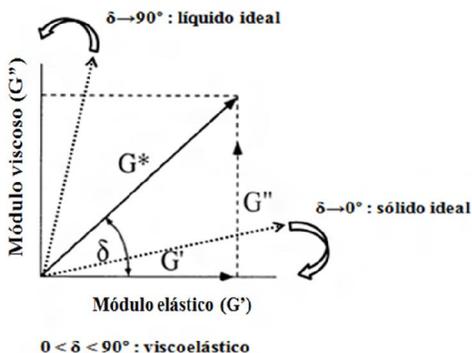
Figura 2.18 - Diferenças entre as respostas dos diferentes materiais quando submetidos à tensão oscilatória.



Fonte: Figura adaptada de KENNEDY (1994).

O módulo complexo (G^* , equação 2.10) é a rigidez do material e representa a resistência à deformação quando pulsos repetidos de tensão cisalhantes são aplicados, correspondendo à contribuição das duas componentes, a elástica ou recuperável (G') e a viscosa ou não recuperável (G''). O G^* também equivale à razão entre a tensão (σ) cisalhante e a deformação (γ) cisalhante. Quando o ângulo de fase (δ) é zero, o material contém apenas a contribuição elástica, ou módulo elástico (G'), e, quando o ângulo de fase vale 90°, existe apenas a contribuição viscosa, ou módulo viscoso (G''), também chamado de módulo de perda ou de dissipação. Materiais viscoelásticos tem valores de δ que oscilam entre estes dois extremos (Figura 2.19). As relações geométricas entre estes parâmetros, G^* , δ , G' e G'' são:

Figura 2.19 - Relação geométrica entre G^* , G' , G'' e δ .



Relações:

$$G'' = G^* \cdot \sin \delta \quad \text{Equação 2.12}$$

$$G' = G^* \cdot \cos \delta \quad \text{Equação 2.13}$$

$$(G^*)^2 = (G')^2 + (G'')^2 \quad \text{Equação 2.14}$$

2.4.3.1 Considerações sobre parâmetros reológicos obtidos em DSR

A discussão, neste tópico, limitar-se-á a um breve resumo desses parâmetros, incluindo as informações que os mesmos proporcionam a respeito da natureza do CAP. Os ensaios realizados em DSR foram:

a) Varredura de frequência (*frequency sweep*) - fornece os parâmetros reológicos (G^* , G' , G'' e δ) em função da frequência de carregamento.

A variação do módulo complexo (G^*) fornece informação sobre o desempenho do CAP, pois representa o quanto o mesmo possui de rigidez. De outra forma, representa o balanço entre as duas componentes, elástica (G') e viscosa (G''). Se um determinado CAP é mais rígido do que outro, isto indica que ele tem maior componente elástica do que o outro CAP. Se a rigidez aumenta em função da frequência, por exemplo, isto implica que a elasticidade também aumenta com o aumento da frequência. Isso pode ser associado ao desempenho do CAP no campo. Altas frequências correspondem a vias de alto tráfego. Além disto, existe a equivalência tempo-temperatura, em que maior frequência (menor tempo) equivale a baixas temperaturas, e menor frequência (maior tempo) equivale a menor temperatura.

O ângulo de fase (δ), como já foi discutido, é a defasagem de tempo entre a tensão aplicada e a deformação obtida, convertida em graus. Os materiais viscoelásticos, como o CAP, têm ângulo de fase variando no intervalo de 0° - 90° . Quanto menor é o ângulo, maior é o comportamento elástico, já que menor ângulo equivale a menor defasagem e a menor tempo de resposta, indicando que a senóide da deformação está mais próxima da senóide da tensão.

b) Grau de desempenho (*performance grade, PG*) a altas temperaturas - fornece a máxima temperatura em que o CAP resiste a deformação permanente.

Como parâmetro para o controle de deformações permanentes, pesquisadores do programa SHRP (1994) consideraram o fenômeno de cargas cíclicas (oscilatórias), em que, a cada ciclo, é realizado um trabalho para deformar a superfície asfáltica. Parte do trabalho é recuperada e parte é dissipada como deformação permanente e calor. Um trabalho de dissipação reduzida resulta num melhor desempenho quanto à resistência à deformação permanente. O trabalho é inversamente proporcional a $G^*/\sin \delta$ (LUCENA, 2005) (de acordo com a equação 2.15).

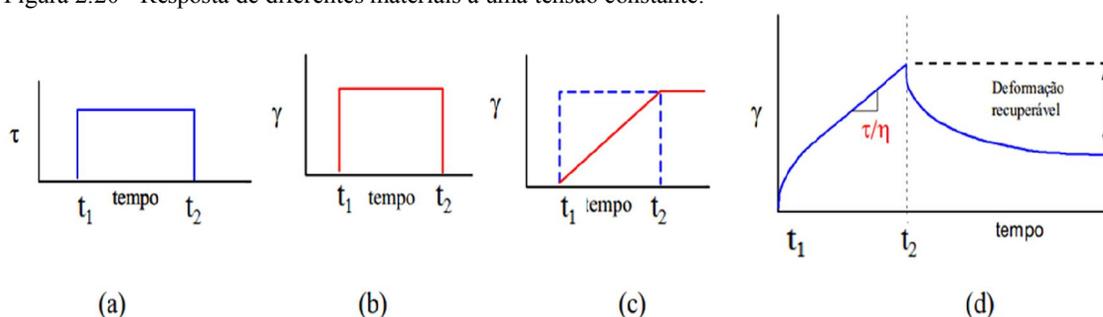
$$W_c = \frac{\pi \tau_0^2}{G^*/\sin \delta} \quad \text{Equação 2.15}$$

Em que τ_0 é a tensão aplicada durante o ciclo de carregamento. O valor selecionado pelo programa SHRP, como parâmetro, foi a primeira temperatura na qual o valor de $G^*/\sin \delta > 1,0$ kPa, de acordo com a norma ASTM D6373.

2.4.4 Ensaio em reômetro de fluência em viga

No ensaio de carregamento estático é aplicada uma tensão constante ao material e a sua deformação é monitorada em função do tempo, tanto durante a etapa de deformação, equivalente a $t_1 - t_2$, quanto no retardo, em que $t > t_2$ (MONTEIRO, 2004), onde t_1 é o tempo de aplicação da tensão, t_2 é o tempo de remoção da tensão e t é o tempo que decorre após a remoção da tensão. A deformação sofrida é característica da estrutura molecular de cada material, ou seja, cada um responde de maneira peculiar, desta forma é possível classificar os materiais em sólidos elásticos, em líquidos viscosos e em viscoelásticos (Figura 2.20).

Figura 2.20 - Resposta de diferentes materiais a uma tensão constante.



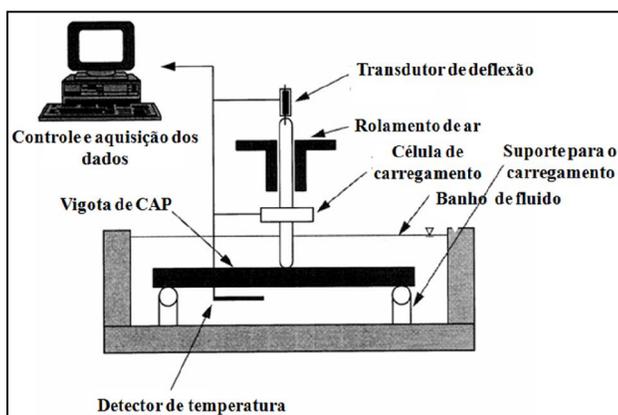
Fonte: Figura extraída de MONTEIRO (2004).

Em (a), na Figura 2.20, pode-se observar a representação da tensão aplicada em função do tempo. Um sólido elástico tem o comportamento mostrado em (b). Nele a deformação inicia-se imediatamente com a aplicação da tensão, permanecendo constante durante todo o tempo de aplicação, e termina imediatamente após a remoção da tensão. Para um líquido viscoso (c), a deformação também se inicia imediatamente, mas não de forma constante. A deformação cresce linearmente com o tempo e, após a remoção da tensão, permanece constante. Em materiais viscoelásticos (d), categoria na qual se incluí a maioria dos materiais, a deformação cresce de forma variável, com o tempo, enquanto a tensão é aplicada, e diminui após a remoção da tensão. O comportamento é híbrido entre o de um sólido elástico e de um líquido viscoso.

O reômetro de fluência em viga (*Bending Beam Rheometer - BBR*) é utilizado em um ensaio de caracterização do CAP baseado no comportamento dos diferentes tipos de materiais, como mostrado na Figura 2.20. O equipamento aplica uma tensão constante e mede os

parâmetros de rigidez estática (S) e relaxação (m). Os parâmetros obtidos por este equipamento possibilitam se determinar a temperatura mínima na qual o CAP resiste sem que ocorram trincas térmicas. A Figura 2.21 mostra uma ilustração de como o equipamento opera para a obtenção dos parâmetros S e m .

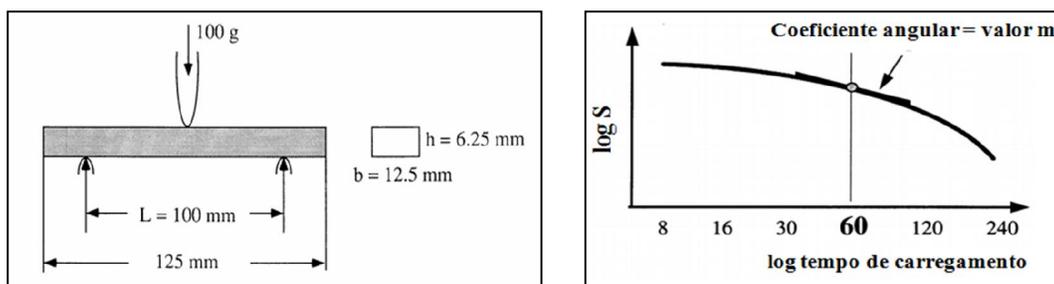
Figura 2.21 - Ilustração da operação de um BBR.



Fonte: Adaptado de KENNEDY (1994).

Durante o ensaio, a plataforma (ou célula) de carregamento e a vigota estão submersas em um banho gelado. O banho de líquido (metanol) mantém constante a temperatura do ensaio e, ao mesmo tempo, fornece fluatibilidade para a vigota não sofrer deflexão em virtude de sua massa. A vigota é colocada em um suporte de 100 mm de comprimento e sofre um carregamento constante de 100 g. A deflexão na vigota é medida por um período de 240 segundos (Figura 2.22).

Figura 2.22 - Obtenção dos parâmetros S e m .



Fonte: Adaptado de KENNEDY (2011).

A rigidez estática (S) e a deflexão (δ) são calculadas de acordo com as equações:

$$S_t = \frac{PL^3}{4bh^3\delta_t} = \frac{908,3P}{\delta_t} \quad (2.16); \quad \delta_t = \frac{PL^3}{48S_t I} \quad (2.17)$$

Em que:

δ_t = deflexão no tempo t; I = momento de inércia ($1/12bh^3$);

L = distância máxima do suporte (mm); b = largura da vigota (mm);

S_t = rigidez estática no tempo t (Pa) P = carregamento constante.

O programa do equipamento calcula o parâmetro m baseado nos valores de $\log S$ versus \log do tempo de carregamento (t), sendo a derivada no ponto em que t vale 60s (Figura 2.22), de acordo com a norma ASTM D6648-08. O ensaio é repetido em várias temperaturas. O PG será o valor da temperatura que satisfaça à condição de $S < 300$ MPa e $m > 0,3$ Mpa/s, subtraindo da temperatura encontrada o valor de -10°C .

2.4.4.1 Considerações sobre parâmetros reológicos obtidos em BBR

O teste do grau de desempenho a baixas temperaturas, ou seja, a mínima temperatura a que o CAP pode ser submetido sem que ocorram trincas térmicas, é realizado em reômetro de fluência em viga, como abordado no tópico 2.2.1.1. A norma ASTM D6648 estabelece as condições do ensaio. A temperatura seleciona é a que satisfaz os limites dos dois parâmetros S e m . Ligantes que têm baixa rigidez estática ($S < 300$ MPa) não trincam em clima frio e ligantes que têm maiores valores de m ($m > 0,3$ MPa.s) são mais eficientes na dissipação das tensões. Estas são formadas durante a contração do ligante quando a temperatura cai abruptamente. Portanto, ligantes com altos valores de m resistem melhor a formação de trincas e fissuras térmicas (LUCENA, 2005). Ligantes modificados por polímeros possuem rigidez maior do que a desejada, entretanto eles podem resistir ao trincamento devido à sua capacidade de se deformarem sem se romperem, a baixas temperaturas.

2.4.5 Viscosimetria e propriedades relacionadas

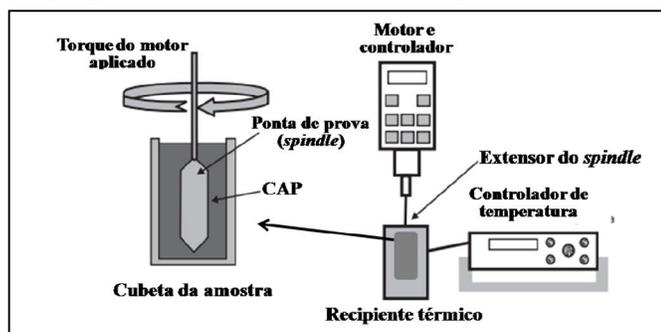
Embora o CAP corresponda a apenas 4-5%, em massa, da mistura do concreto asfáltico (JAVID e RAHIM, 2011), ele é vital para garantir o bom desempenho do pavimento, o que reforça a importância do seu estudo para serem determinadas as condições adequadas de sua aplicação, como, por exemplo, estudos de viscosidade. Esta, certamente, é uma das propriedades reológicas mais conhecidas por pessoas de censo comum. Embora muitos não saibam definir bem o que é, têm, pelo menos, uma noção intuitiva. Quando se pergunta a alguém, por exemplo, qual líquido, água ou mel, é mais viscoso, a resposta correta é imediata.

Várias definições, usando termos diferentes, são encontradas na literatura para conceituar viscosidade. Como definida no subcapítulo anterior, viscosidade é a resistência de um fluido a qualquer mudança posicional do seu elemento volumétrico. Muitos autores a definem como a resistência ao escoamento. Segundo Guzmán (2010), o termo viscosidade tem vários significados, dependendo do contexto em que está sendo usado. A viscosidade é dita dinâmica ou absoluta quando se refere a líquidos Newtonianos, para os quais ela independe da taxa de cisalhamento. Contudo, quando se trata de materiais não Newtonianos, como polímeros e alguns tipos de CAP modificados, em que a viscosidade depende da taxa de cisalhamento, fala-se de viscosidade aparente, ou seja, a viscosidade em determinada taxa de cisalhamento.

2.4.5.1 Viscosidade em viscosímetro rotacional Brookfield

O viscosímetro rotacional *Brookfield* é o equipamento utilizado para se obter a viscosidade dinâmica ou absoluta. Deve ser usado para experimentos com ligante asfáltico, em temperaturas elevadas. A viscosidade é medida através do torque necessário para girar uma ponta de prova, o *spindle*, imersa em uma amostra de ligante aquecida, de maneira a manter a velocidade de rotação constante (Figura 2.23). Este tipo de viscosímetro é indicado para ensaios com asfalto, principalmente quando se trabalha com asfaltos modificados por polímeros, já que os viscosímetros capilares podem apresentar ineficiência, devido à possibilidade de ocorrer entupimento do aparelho e inibição do fluxo do ligante asfáltico.

Figura 2.23 - Princípio de operação do viscosímetro rotacional *Brookfield*.



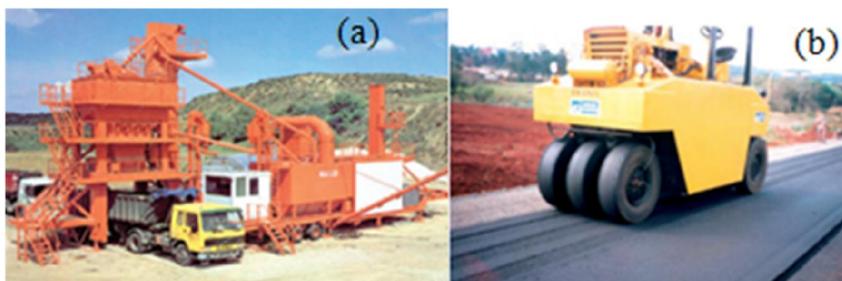
Fonte: Adaptado de BERNUCCI *et al.*, (2010).

2.4.5.1.1 Temperatura de Usinagem e Compactação

A determinação da viscosidade do CAP é importante porque há valores adequados desta variável que garantem o recobrimento eficiente dos agregados durante a usinagem ou

mistura, garantindo, ainda, que, durante o processo de compactação (Figura 2.24), não ocorra deformação permanente, o que comprometeria o pavimento. O objetivo das usinas de asfalto é proporcionar, de forma adequada, a mistura de frações de agregados com o ligante asfáltico (CAP), em proporções predeterminadas no projeto de dosagem, para produzir uma massa homogênea de acordo com as especificações e critérios adotados (BERNUCCI *et al.*, 2010).

Figura 2.24 - Foto de uma usina asfáltica (a) e de uma operação de compactação (b).



Fonte: Adaptado de BERNUCCI *et al.*, (2010).

A compactação é a operação de densificação do concreto asfáltico. Ela aumenta a estabilidade da mistura asfáltica, reduz seu volume de vazios (V_v), proporciona uma superfície suave e desempenada, e aumenta sua vida útil (BERNUCCI *et al.*, 2010). A Figura 2.24 mostra duas imagens, a da direita corresponde a um tipo de usina, e a da esquerda a uma imagem da compactação, em campo.

As temperaturas necessárias para que o CAP atinja a viscosidade adequada não podem ser muito altas (Tabela 2.1), caso contrário, o ligante asfáltico estará susceptível à oxidação. Isso alteraria sua estrutura coloidal e, conseqüentemente, aumentaria a rigidez do CAP, diminuindo sua vida útil, além de provocar a emissão de substâncias voláteis, o que pode comprometer a integridade física dos operários.

Tabela 2.1 - Temperatura de estocagem e de usinagem de ligante 50/70 e modificado com SBS.

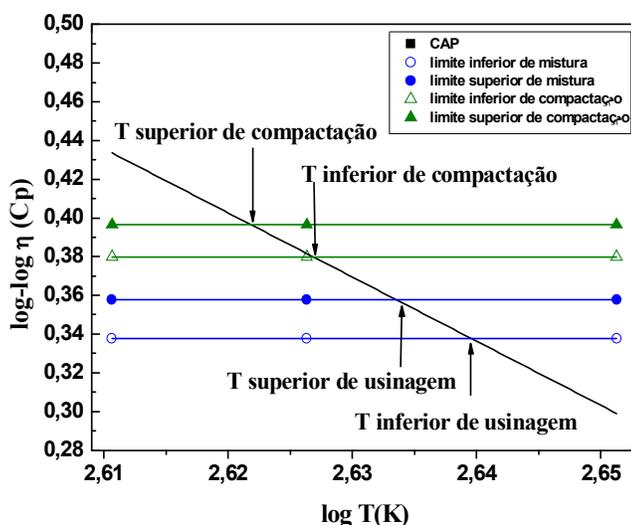
Tipo de ligante	Temperatura de estocagem do ligante, máxima, °C	Temperatura de usinagem, °C	
		Ligante	Agregado
CAP - 50/70	160	150-155	160-165
CAP + SBS (45-70/55)	170	160-165	170-175
CAP + SBS (45-70/60)	175	165-170	175-180
CAP + SBS (45-70/70)	180	170-175	180-185
CAP + borracha de pneu (15%)	185	170-180	180-185

Fonte: Extraído de BERNUCCI *et al.*, (2010).

Os valores de viscosidade são padronizados para garantir a adequada construção do pavimento e sempre objetiva-se conseguir isso em temperaturas mais baixas, pois além de não provocar o envelhecimento, implica em economia de energia necessária para tornar o ligante fluido. Segundo Casola *et al.*, (2010), a viscosidade necessária para a usinagem ou mistura é de $0,17 \pm 0,02$ Pa.s (170 ± 20 cP) e para a compactação é de $0,28 \pm 0,03$ Pa.s (280 ± 30 cP) para CAP de comportamento Newtoniano. Para CAP de comportamento pseudoplástico a faixa de usinagem é de $0,75 \pm 0,05$ Pa.s (750 ± 50 cP) e $1,4 \pm 0,01$ Pa.s (1400 ± 10 cP) para compactação.

Para se determinar a temperatura em que um ligante tem a viscosidade adequada mede-se a viscosidade do ligante a diferentes temperaturas, normalmente na faixa de 135 a 175°C, então plota-se um gráfico log.log de viscosidade versus log da temperatura absoluta e log.log do valor de viscosidade. Então, seleciona-se o valor de temperatura onde as retas se cruzam. O gráfico da Figura 2.25 mostra um exemplo.

Figura 2.25 - Exemplo do modelo de gráfico utilizado na determinação da TUC.



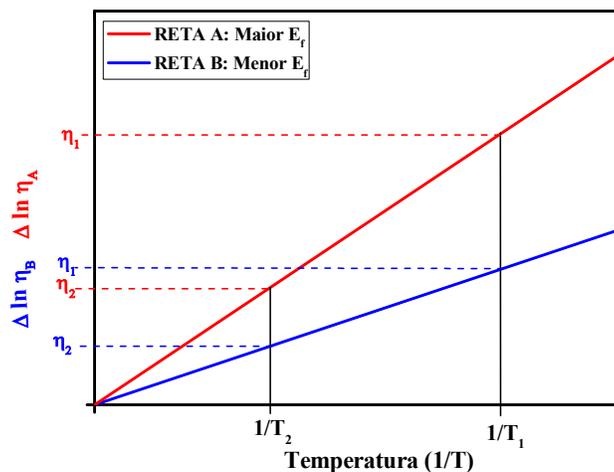
2.4.5.1.2 Energia de Ativação de Fluxo - E_f

Outro parâmetro que pode ser obtido dos valores de viscosidade é a energia de ativação de fluxo (E_f), a energia necessária para vencer a barreira de energia potencial que impede o deslocamento das partículas a partir de um ponto de equilíbrio para outro, durante o cisalhamento da amostra (RODRIGUES *et al.*, 2006 *apud* VINAGRADOV e MALKIN, 1980), de acordo com a equação de Arrhenius (Equação 2.18) (COE e CUI, 2003).

$$\eta = A \cdot e^{(E_f/RT)} \quad \text{ou} \quad \ln \eta = \ln A + E_f/RT \quad \text{Equação 2.18}$$

Plotando-se $\ln \eta$ versus $1/T$, obtém-se uma linha reta em que o coeficiente angular (α) equivale a E_f/R , e a E_f pode ser encontrada multiplicando-se α por R , a constante universal dos gases (8,314J/K.mol) (COE e CUI, 2003). O valor de energia de ativação de fluxo, encontrado por este método, pode ser relacionado à suscetibilidade térmica do CAP, já que, a inclinação da reta, obtida da plotagem da equação 2.18, é uma medida do quanto a viscosidade do CAP muda com a variação da temperatura. A análise do gráfico da Figura 2.26, por exemplo, mostra que $\Delta \ln \eta_A > \Delta \ln \eta_B$. A reta em vermelho tem maior inclinação (maior $\Delta \ln \eta$) e, portanto, corresponde a uma maior E_f , enquanto a reta azul tem uma menor inclinação (menor $\Delta \ln \eta$), correspondendo a uma menor E_f . Um alto valor de E_f indica, assim, que o CAP é mais susceptível ao calor. Como se pode observar no gráfico, uma maior E_f implica numa maior variação de consistência em termos de viscosidade, para uma mesma mudança de temperatura. Um menor valor de E_f implica, por outro lado, numa menor mudança de consistência, para uma mesma mudança de temperatura, resultando, portanto, numa menor suscetibilidade ao calor.

Figura 2.26 - Gráfico de duas possíveis E_f , de acordo com a equação de Arrhenius.



2.4.6 Métodos cromatográficos

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária, enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais destes componentes

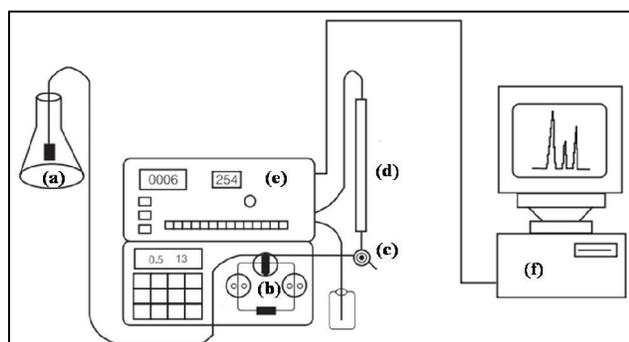
(CANEVAROLO, 2007). Quando a fase estacionária é colocada em um tubo cilíndrico, a técnica é denominada cromatografia em coluna e, quando é depositada em uma superfície plana, é denominada cromatografia planar.

A cromatografia pode ser dividida em vários tipos, a depender de vários aspectos como a forma física do sistema cromatográfico, a fase móvel empregada, a fase estacionária e o modo de separação. Neste trabalho, foi utilizada a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), a Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e a Cromatografia Fina com Detector de Ionização por Chama (TLC-FID).

2.4.6.1 Cromatografia líquida de alta eficiência - HPLC

Na cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), são utilizadas colunas metálicas, e a fase móvel é pressurizada com o auxílio de bombas de alta pressão, para permitir uma vazão mais rápida, constante e reprodutível desta fase. A Figura 2.27 mostra uma ilustração de um sistema cromatográfico do tipo HPLC. Basicamente, o equipamento dispõe de um reservatório da fase móvel com filtro (a), um sistema de bombeamento de alta pressão (b), uma válvula de injeção (c), uma coluna com a fase estacionária (d), um detector (e) - UV ou fluorescência, por exemplo - e um sistema de registro de dados (f).

Figura 2.27 - Ilustração do equipamento utilizado em HPLC.



Fonte: Extraído de DEGANI *et al.*, (1998).

Embora tenha surgido como uma técnica de separação, atualmente, com as vantagens que apresenta, passou a ter grande importância como técnica analítica qualitativa e quantitativa (GIACOMINI, 2006). Possui inúmeras vantagens em relação aos outros métodos existentes: rapidez, precisão, reprodutibilidade, simplicidade, sensibilidade, menor exposição a agentes externos e separação eficiente (GIACOMINI, 2006 *apud* COLLINS, 1995).

2.4.6.2 Cromatografia de permeação em gel - GPC

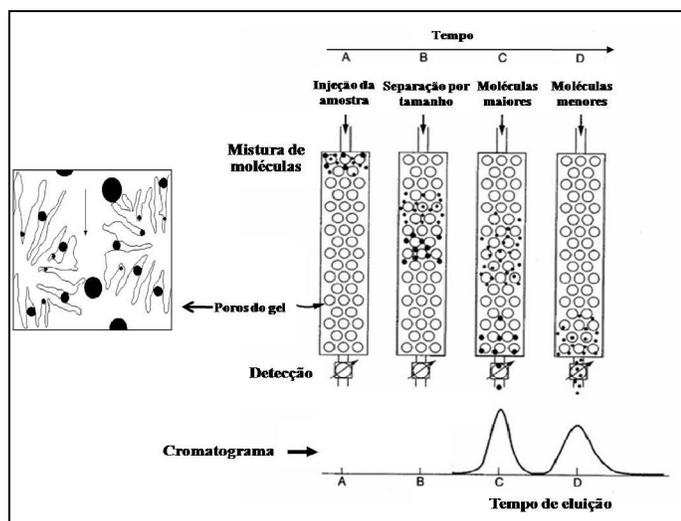
A cromatografia de permeação em gel (GPC), ou cromatografia de exclusão por tamanho, é uma técnica de fracionamento de moléculas com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa em solução (CANEVAROLO, 2007). O volume hidrodinâmico é o volume ocupado pela molécula no solvente e depende do solvente, da temperatura e do tamanho da molécula. Embora as distribuições moleculares sejam contínuas, as frações obtidas são discretas, e quanto maior é o número de frações mais a distribuição aproxima-se do real.

Na obtenção das massas molares, podem ser feitas diferentes considerações. A massa molar numérica média (M_n), em que se leva mais em consideração o número de moléculas (Equação 2.19), é a razão entre a massa molar de todas as cadeias das moléculas i , determinada pelo produto $N_i M_i$, e o número de cadeias (N_i). Na massa molar ponderal média (M_w), leva-se mais em consideração a massa das moléculas que contribuem mais para a determinação da massa molar (Equação 2.20), ou seja, as frações de uma dada massa molar contribuem de forma ponderada para o cálculo da média. No caso da massa molar Z (M_z), este efeito tem ainda maior peso para a determinação da massa molar total (Equação 2.21). A soma de todos os produtos $N_i M_i$ é a massa de todas as massas molares (w_i) do sistema.

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2.19); \quad M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2.20); \quad M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad (2.21)$$

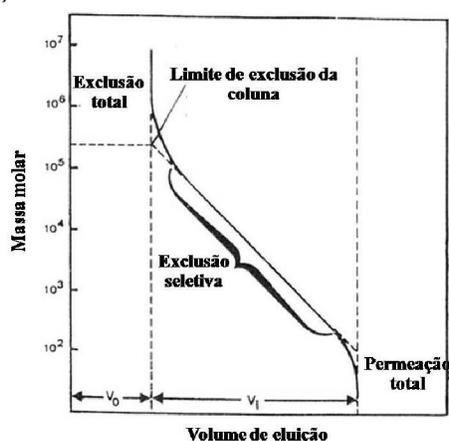
O equipamento de GPC possui o mesmo princípio de funcionamento do HPLC. A principal diferença é o tipo de coluna. A Figura 2.28 ilustra como é feita a separação na coluna.

Figura 2.28 - Mecanismo de eluição por GPC.



Na GPC, as moléculas são separadas de acordo com os tamanhos moleculares. A coluna de GPC é constituída por um gel, o qual apresenta porosidade variando dentro de uma faixa. É formado, geralmente, por esferas de poliestireno copolimerizado com divinilbenzeno, e contém ligações cruzadas. As moléculas maiores não permeiam os pequenos poros e são eluídas, na coluna, em primeiro lugar, enquanto que as moléculas menores percorrem um caminho maior, permeando os poros e sendo eluídas por último (CANEVAROLO, 2007). Para determinar a massa molar por GPC, uma série de padrões com diferentes massas molares é utilizada. Com isto, é construída uma curva de calibração (Figura 2.29).

Figura 2.29 - Curva de calibração teórica.



Moléculas muito pequenas têm permeação total e demoram para serem eluídas, enquanto que moléculas muito grandes são totalmente excluídas dos poros e são rapidamente eluídas. A região de quantificação na curva de calibração deve ser feita com padrões de tamanhos intermediários, tendo como referência a porosidade da coluna (Figura 2.29).

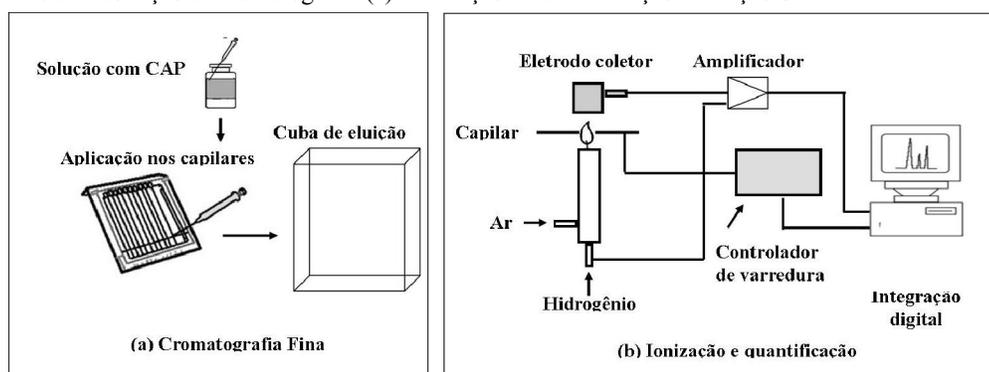
A técnica de GPC pode ser utilizada para acompanhar o envelhecimento do ligante asfáltico. Como foi abordado anteriormente, com o envelhecimento, as moléculas de resinas se convertem em asfaltenos e as moléculas de aromáticos se convertem em resinas. O envelhecimento aumenta o número de moléculas de asfaltenos ou a massa molar de uma dada fração do ligante. A prevenção do envelhecimento, pelo uso de aditivos antioxidantes, pode ser acompanhada por GPC, através da medida da variação de massa molar.

2.4.6.3 Cromatografia em camada fina com detector de ionização por chama - TLF FID

A Cromatografia em camada fina com detector de ionização por chama (*thin layer chromatography and flame ionization detection, TLC - FID*) consiste em se aplicar uma alíquota

de uma solução do CAP em capilares porosos de sílica (Figura 2.30-a). As frações que constituem o CAP, denominadas saturadas, aromáticas, resinas e asfaltenos (Fração SARA) são eluídas, nos capilares, com velocidades diferentes, utilizando-se solventes ou combinações destes, de diferentes polaridades, contidos numa cuba. Desta forma, é possível separar a fração SARA porque os componentes desta fração também possuem diferentes polaridades. Um suporte com os capilares é colocado sob a ação de uma chama de hidrogênio, onde os constituintes do CAP, contido nos capilares, são ionizados, para que o equipamento faça sua detecção e quantificação (Figura 2.30-b).

Figura 2.30 - Ilustração da cromatografia (a) e detecção na determinação da fração SARA.



Fonte: Feito pelo autor.

Esta técnica pode ser útil no estudo de processos oxidativos do ligante. Como o envelhecimento oxidativo provoca a conversão de resinas em asfaltenos e de saturados em resinas, é possível acompanhar como se modificam estas frações.

A quantificação da fração SARA é muito utilizada na determinação da natureza SOL-GEL do ligante. Por meio da Equação 2.22, calcula-se o índice de instabilidade coloidal (I_c). Quando o I_c é superior a 0,5, o CAP tem estrutura do tipo GEL. Se I_c for menor que 0,5, tem estrutura do tipo SOL.

$$I_c = \frac{(\text{Aromáticos} + \text{Resinas})}{(\text{Saturados} + \text{Asfaltenos})} \quad \text{Equação 2.22}$$

2.4.7 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho (IV) é uma técnica experimental rápida, que pode dar evidências para a presença de vários grupos funcionais. Como todas as formas de espectroscopia, depende da interação das moléculas, ou átomos, com a radiação eletromagnética. Esta faz com que as ligações covalentes entre átomos e grupos de átomos

vibrem com a amplitude aumentada (SOLOMONS e FRYHLE, 2005) quando entram em ressonância com a radiação externa. Em suas vibrações, as ligações covalentes comportam-se como se fossem molas minúsculas conectando os átomos. Quando os átomos vibram, o fazem apenas em determinadas frequências, como se as ligações estivessem sintonizadas. Em função disto, os átomos ligados covalentemente têm níveis de energia vibracionais específicos, isto é os níveis são quantizados. O tipo de vibração é, portanto, característico de cada grupo funcional, uma vez que a frequência de absorção depende da natureza do grupo funcional, ou seja, dos tipos de átomos ligados, de suas massas e da força da ligação que une esses átomos.

Para que haja absorção da radiação de um sistema no infravermelho, é necessário que aconteça uma variação periódica do dipolo elétrico, o que ocorre durante um movimento vibracional. As frequências em que as moléculas vibram estão associadas intimamente aos movimentos dos átomos na molécula. Os átomos na molécula podem mover-se em relação aos demais átomos, variando os comprimentos das ligações ou movendo-se em relação ao plano. As frequências em que as moléculas vibram são denominadas frequências normais de vibração. As frequências ativas no infravermelho são as frequências normais de vibração associadas à mudança do momento de dipolo da molécula (SOUSA, 2005).

Um espectrômetro de infravermelho opera comparando a intensidade do feixe de radiação que atravessa a amostra com aquela que é emitida na ausência da amostra. Isto permite calcular-se o quanto de radiação a amostra absorve ou transmite. Um gráfico de absorbância (A), ou de transmitância (T), em função do número de onda ($\bar{\nu}$) pode ser obtido. O número de onda é proporcional à frequência e é o inverso do comprimento de onda.

A espectroscopia no infravermelho que possui o recurso chamado de transformada de *fourrier* permite a obtenção de um único espectro de uma só vez, de maneira muito rápida. Isto é possível porque o equipamento possui um conjunto de fotodiodos ou um dispositivo sensível à carga, o qual decompõe o espectro em seus correspondentes comprimentos de onda e os direciona para um dos elementos do detector. Na análise de *fourrier*, é realizado um procedimento em que uma curva é decomposta na soma dos termos seno e cosseno, chamada série de *fourrier*. Desta forma, a absorbância, em qualquer comprimento de onda, pode ser expressa por uma soma infinita de ondas seno e cosseno (HARRIS, 2008).

Além da identificação de grupos funcionais, a espectroscopia no infravermelho possibilita também a análise quantitativa, sendo válida a lei de *Beer*, ou seja, a intensidade de absorção depende, além de caminho ótico e da natureza da amostra, da concentração da espécie, de acordo com a equação 2.23.

$$A = l \cdot \epsilon \cdot c$$

Equação 2.23

Em que:

- A é a absorvância;
- l é o caminho ótico (cm);
- ϵ é a absorvidade molar da amostra ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e
- c é a concentração ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

É comum se encontrar a interação da radiação infravermelha, com uma amostra, expressa em transmitância (T), além da absorvância, sendo válidas as seguintes relações:

$$A = \frac{I}{I_0} \quad (2.24); \quad T = \log \frac{1}{A} = -\log A \quad (2.25)$$

O processo de envelhecimento do ligante asfáltico provoca o surgimento de novos grupos funcionais como carbonílicos e sulfóxidos. Quando o envelhecimento é aumentado, a concentração destes grupos também aumenta na amostra do ligante. A espectroscopia no infravermelho é uma ferramenta útil para acompanhar o surgimento e o aumento destes grupos, e possibilita selecionar-se um aditivo específico que atue de maneira a prevenir o aumento oxidativo, ou seja, a escolha de antioxidantes adequados.

2.4.8 Análises térmicas

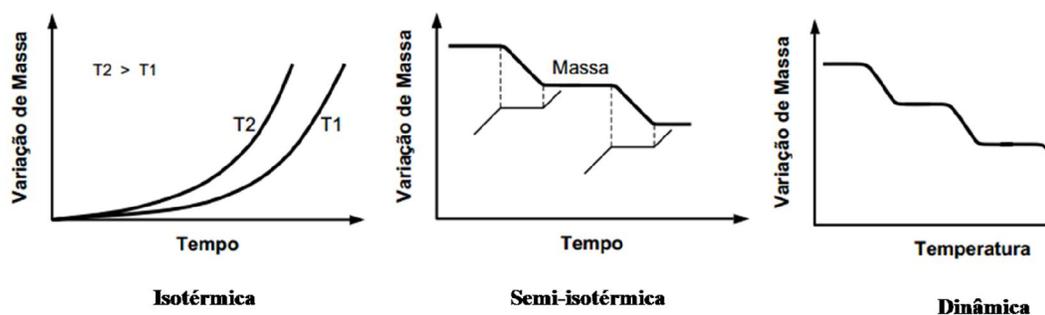
A análise térmica é definida, pelo ICTA (*International confederation for thermal analysis*), como um conjunto de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância, e/ou de seus produtos de reação, é medida em função da temperatura, enquanto esta substância é submetida a uma programação controlada de aquecimento, e sob uma atmosfera específica (MATUDA, 2004). As áreas de aplicação da análise térmica incluem os seguintes estudos: decomposição térmica; determinação de umidade, de voláteis, de resíduos e de teor de cinzas; oxidação térmica; cinética de reação de cura e cristalização; diagrama de fases; determinação de calor específico; determinação de temperatura de transição vítrea; e de ponto de fusão (MOTHÉ, 2009).

Neste estudo, foram realizadas as técnicas termoanalíticas de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). No estudo de ligantes asfálticos, a TG tem sido aplicada para a determinação de resíduos da decomposição, e para a determinação de parâmetros cinéticos como a energia de ativação (E_a). A DCS tem sido aplicada para a determinação de temperaturas de transições vítreas e de frações cristalizáveis.

2.4.8.1 Termogravimetria - TG

A termogravimetria (TG) conceitua-se como o estudo da variação de massa de uma amostra resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou de uma transformação química (degradação, decomposição, oxidação), em função do tempo ou da temperatura. É um processo contínuo, que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material como função da temperatura e/ou tempo (MOTHÉ, 2009). A TG pode ser dividida em isotérmica, semi-isotérmica e dinâmica, a depender da forma de aquecimento (Figura 2.31).

Figura 2.31 - Tipos de TG de acordo com as formas de aquecimento.



Fonte: Extraído de RIBEIRO (2011).

- Isotérmica - a massa da amostra é registrada em função do tempo, a uma temperatura constante.
- Semi-isotérmica - a amostra é aquecida à massa constante, a cada série de aumento de temperatura.
- Dinâmica - a amostra é aquecida em um ambiente onde a variação da temperatura é pré-determinada, preferencialmente de forma linear.

Na sua aplicação ao estudo de ligantes asfálticos, a TG pode ser usada para se determinar a fração de resíduos e parâmetros cinéticos, como a energia de ativação (E_a), os quais são um indicativo da resistência destes materiais à degradação. Um Ligante asfáltico de referência é utilizado, e um ligante modificado é comparado ao de referência. Diversos modelos matemáticos podem ser usados na determinação dos parâmetros cinéticos. No modelo de Ozawa – Flynn-Wall (FWO), por exemplo, a energia de ativação é diretamente relacionada ao coeficiente angular da reta obtida do gráfico de $\log \beta$ versus $1/T$, em que β é a taxa de aquecimento (LEIVA, 2005; MARCONCINI e OLIVEIRA, 2007; MOTHÉ, 2009; BIANCHI *et al.*, 2010). É recomendável que se utilize, pelo menos, três taxas de aquecimento diferentes.

2.4.8.2 Calorimetria exploratória diferencial - DSC

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica termoanalítica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, 1980). Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica (MOTHÉ, 2009). A técnica de DSC pode prover informações sobre temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperatura e tempo de cristalização, calor específico, pureza da amostra, estabilidade térmica, cinética de reação e outros.

No gráfico gerado da análise por DSC, a mudança da linha base significa uma mudança de fase, especialmente da T_g do material. A temperatura de transição vítrea corresponde ao valor médio da faixa de temperatura, na qual as cadeias da fase amorfa adquirem mobilidade. Em temperaturas abaixo da T_g , o material está no estado vítreo, não tendo energia interna suficiente para o deslocamento de uma cadeia em relação à outra por mudanças conformacionais (CANEVAROLO, 2007; RIBEIRO, 2011).

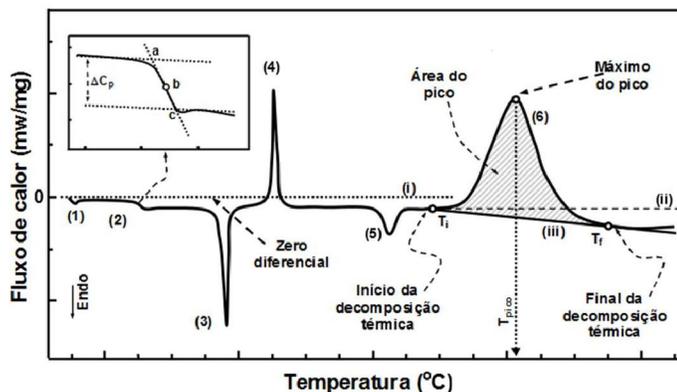
No equipamento de DSC, é medida a variação de temperatura de uma amostra em relação a um material de referência. A diferença de temperatura (ΔT) é dada pela diferença entre a temperatura da amostra (T_A) e a temperatura do material de referência (T_R), conforme pode ser visto na Equação 2.26. O material de referência não deve apresentar absorção ou liberação de calor, sendo considerado termicamente inerte.

$$\Delta T = T_A - T_R \quad \text{Equação 2.26}$$

Existem dois princípios de funcionamento dos equipamentos de DSC: com fluxo de calor e de compensação de potência. O arranjo mais simples é encontrado em DSC com fluxo de calor, no qual a amostra e o material de referência, depositados em seus respectivos suportes de amostra, são posicionados sobre um disco termoeletrico e aquecidos em uma única câmara de aquecimento. Já o DSC de compensação de potência consiste em um arranjo, no qual o material de referência e a amostra são mantidos em condições isotérmicas, ou seja, na mesma temperatura, em duas câmaras de aquecimento separadas (RIBEIRO, 2011). Assim, se a amostra sofre alteração de temperatura promovida por eventos endotérmicos ou exotérmicos, os termopares detectam a diferença de temperatura e o equipamento, automaticamente, modifica a potência de entrada de um dos fornos, de maneira que a temperatura de ambos os

fornos se igualem (CANEVAROLO, 2007). A Figura 2.32 mostra alguns exemplos de eventos que podem ser detectados no ensaio de DSC.

Figura 2.32 - Possíveis eventos em DSR.



Fonte: Extraído de Araújo (2009).

O evento (1) corresponde ao início do aquecimento e não está associado à amostra. De maneira geral, ocorre com qualquer célula DSC e é atribuído ao período de estabilização do sistema às custas da potência enviada para aquecer o forno. A alteração em relação ao zero diferencial (linha de base esperada) varia, em intensidade, dependendo da razão de aquecimento empregada e das condições da célula. Em (2), está ilustrada uma tênue mudança da linha de base no sentido endotérmico. É detectada, por exemplo, quando ocorre a transição vítrea. Em (3) um pico endotérmico, quando estreito, é atribuído ao processo de fusão da amostra. O evento exotérmico (4), com pico estreito, pode ser devido à recristalização da amostra; em alguns casos o processo pode ocorrer logo após a fusão. Quando o evento (3) está associado a um processo de desidratação, o evento (4) pode corresponder à transição cristalina, porém, para uma precisa interpretação do fenômeno, a curva DSC deve ser comparada às curvas TG/DTG. Neste caso, pode-se verificar se o evento térmico indicado na curva DSC está ou não associado à perda de massa. O evento (5), endotérmico, é característico da transição cristalina (pico estreito) ou então do início do processo de decomposição térmica, que se inicia com absorção de energia, para que ocorram rompimentos de ligações químicas e volatilização do composto químico formado. O evento (6) é típico de processos oxidativos ou de processos térmicos associados a várias etapas de decomposição térmica, que ocorrem simultânea e favoravelmente com liberação de calor (ARAUJO, 2009).

O emprego de DSC, no estudo de ligantes asfálticos, é útil na identificação da transição vítrea e de frações cristalizáveis. O ideal é que o CAP apresente transição vítrea em temperaturas muito baixas. Isto indica que o material se torna vítreo e quebradiço também em

temperaturas baixas. Quanto a frações cristalizáveis, estas tornam o CAP termicamente vulnerável. Valores aceitáveis de frações cristalizáveis são inferiores a 6%.

2.4.9 Ensaios mecânicos de caracterização das misturas asfálticas

2.4.1.1 Dosagem da mistura asfáltica

Como mencionado no início do capítulo, o asfalto é composto não só pelo ligante (CAP). Este representa a menor porcentagem do asfalto. A maior porção consiste de agregados de vários tamanhos granulométricos como, por exemplo: 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; filer, material mineral, pulverizado bem fino, funcionando como o “material de enchimento”. (FURLAN, 2006 e GRANDE *et al.*, 2009).

Para simular o revestimento asfáltico, moldam-se, em laboratório, corpos de prova (CP) - blocos cilíndricos com a mistura de agregados e o ligante. Primeiramente, determina-se a porcentagem de CAP ou teor ótimo ou de projeto, necessária para que a mistura tenha volume de vazios de 4%, que representam a realidade do revestimento após sua construção. Este volume de vazios é o necessário para que não ocorra exsudação do ligante, e é o mínimo para que o asfalto não absorva grande quantidade de água, o que provocaria sua deterioração. Para se determinar o teor de projeto, pelo método superpave, é realizada a dosagem com grupos de três corpos de prova: um grupo contendo uma porcentagem do CAP escolhida arbitrariamente, ou seja, um teor apenas estimado; um grupo com um teor estimado de +0,5% de ligante; um grupo com um teor estimado de -0,5% de ligante; e um grupo com um teor estimado de + 1% de ligante (BERNUCCI *et al.*, 2010). Caso não seja encontrado o Vv desejado, realizam-se outras dosagens com valores maiores, menores ou intermediários de porcentagens do CAP, testadas previamente.

A compactação dos CP é realizada no compactador giratório superpave (CGS), o qual realiza a compactação por amassamento, ou no compactador *Marshall*, mais utilizado no Brasil, o qual faz a compactação por impacto (BERNUCCI *et al.*, 2010). Acredita-se que a dosagem *Marshall* requer o uso de um teor de ligante maior do que o necessário (VASCONCELOS, 2004). A Figura 2.33(a) mostra a mistura do ligante com agregados, para moldagem dos corpos de prova, e a 2.33(b) mostra o CGS utilizado na moldagem.

Figura 2.33 - Compactador giratório superpave - CGS.



Fonte: Adaptado de Fernandes (2011).

É importante ressaltar que os CP são compactados no CGS para três esforços de compactação: $N_{inicial}$, $N_{projeto}$ e $N_{máximo}$, de acordo com o tipo de tráfego desejado, onde N é o número de giros que o compactador aplica no momento da compactação realizando o amassamento. A partir dos valores de $N_{inicial}$, $N_{projeto}$ e $N_{máximo}$, e do V_v determinado para o $N_{projeto}$, estima-se o número de giros necessários para se obter um outro V_v na mesma dosagem.

2.4.9.2 Ensaio de resistência ao dano por umidade induzido: Lottman modificado

O ensaio *Lottman* modificado é o teste para verificação da suscetibilidade à umidade de misturas asfálticas mais utilizado no Brasil, e de uso disseminado internacionalmente. Normatizado pela AASHTO T 283, o ensaio é amplamente empregado para avaliar o potencial de deslocamento, da película de CAP de uma mistura asfáltica a quente (RIBEIRO, 2011). Para a realização deste ensaio, moldam-se, no mínimo, seis CP com 1200 g de mistura asfáltica, com V_v entre 6 e 8%. Para corpos de prova moldados de acordo com o método superpave, acompanham-se as alturas dos CP, desta maneira, estima-se o número de giros necessários para a obtenção do V_v entre 6 e 8%, compactados no teor de projeto. Os CP são divididos em dois grupos de três. Um grupo, denominado de grupo condicionado, é submetido à saturação a vácuo, a uma pressão entre 250-650mmHg, por 5 a 10 minutos, de modo a alcançar um grau de saturação entre 55 e 80% de água nos vazios. Em seguida, os CP deste grupo são submetidos a um ciclo de congelamento a -18°C , e a um ciclo de aquecimento a 60°C , em banho-maria, por 24h. Retiram-se os CP do banho-maria, para imersão em um banho a 25°C , por um período de 2 ± 1 h. Realiza-se o ensaio de RT (DNER-ME138/1994) para o outro grupo, cujos CP 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. Valores de RRT aceitáveis são os superiores a 70%, ou seja, 30% de perda de adesividade (RIBEIRO, 2011).

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Cimento asfáltico de petróleo

Neste trabalho foi utilizado o cimento asfáltico de petróleo proveniente do campo Fazenda Alegre no Estado do Espírito Santo, com grau de penetração 50/70. Suas especificações, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), estão exibidas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Especificações do CAP 50/70, segundo a ANP.

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 <i>Saybolt Furol</i> a 135°C	E 102	141 min	225	S
Viscosidade <i>Brookfield</i> 135°C SP21 20 RPM	D 4402	274 min	446	cP
Viscosidade <i>Brookfield</i> 150°C SP21	D 4402	112 min	215	cP
Viscosidade <i>Brookfield</i> 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 - Ductibilidade 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	*NESP	N/A

Notas: *NESP = Não espuma.

3.1.2 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.

3.1.3 Agregados

Foram utilizados agregados graníticos, provenientes da pedreira MFT de Itaitinga - CE, localizada aproximadamente a 30 km da cidade de Fortaleza-CE. Foram utilizadas britas de 3/4” e de 3/8” como agregado graúdo, e pó de pedra como agregado miúdo.

3.2 Métodos

3.2.1 Isolamento do cardanol e cardol a partir do LCC técnico

3.2.1.1 Método I

O procedimento foi adaptado do método de Kumar *et al.*, (2002) e consistiu em se pesar 100 gramas do LCC técnico e misturá-los com metanol (320 mL) e hidróxido de amônio (200 mL). Em seguida, submeteu-se a mistura à agitação, por 15 minutos, à temperatura ambiente, em um béquer de 500 mL. A mistura foi transferida para um funil de separação de 2000 mL e a fração de cardanol foi extraída com 200 mL de n-hexano, fazendo-se quatro repetições. A camada orgânica, fase superior composta de cardanol, foi lavada com HCl 5% (100 mL) seguido por água destilada (100 mL). Carvão ativo (10 g) foi adicionado à camada orgânica, que foi agitada por 10 minutos e filtrada com papel de filtro *Whatman* 40 ou algodão. O filtrado foi seco com sulfato de sódio anidro e concentrado em rotoevaporador *Fisaton*. A solução de amônia metanólica, fase inferior, foi misturada com solução de 200 mL de acetato de etila/hexano (80/20%) e transferida para um funil de separação. Após a separação de fases, a fase inferior foi descartada e, à fase superior foram adicionados, novamente, 200 mL de acetato de etila/hexano (80/20%). A camada orgânica resultante, fração de cardol, foi lavada com HCl 5% (100 mL) seguido por água destilada (100 mL), seco com sulfato de sódio anidro e concentrada.

3.2.1.2 Método II

O procedimento foi adaptado do método de Suwanprasop *et al.*, (2004) e consistiu em pesar 60 gramas do LCC técnico, em balão de fundo redondo (500 mL), e solubilizá-los em 200 mL de metanol. Em seguida foram adicionados 18,0 mL de formaldeído (40%) e 2,7 mL de bis(2-aminoetil)amina (dietilenotriamina) ou etilenodiamina. A mistura foi aquecida até ebulição, sob refluxo, por duas horas. Após resfriamento, a fase superior líquida foi separada em um funil de decantação de 500 mL, da fase inferior e sólida. Esta, constituía-se de material polimerizado. Foram adicionados á camada líquida, 40 mL de água e 100 mL de éter de petróleo. Após a separação de fases, foi descartada a inferior e coletada a superior, composta por cardanol.

3.2.1.3 Método III

O método III consiste em separar os compostos fenólicos do LCC por cromatografia em coluna de vidro. Foram pesados 5,0 g de LCC e misturados a 10,0 g de sílica 200-300mesh, utilizada como fase estacionária. Como fase móvel, foram utilizados n-hexano, acetato de etila, metanol e uma combinação destes (Tabela 3.2). As frações coletadas foram analisadas por cromatografia em camada delgada, e as frações iguais foram juntadas em uma única porção.

Tabela 3.2 - Solventes e misturas usados na cromatografia em coluna.

Fração	Solventes (s) e proporção (%)
1 ^a	Hexano/Acetato (90:10)
2 ^a	Hexano/Acetato (40:60)
3 ^a	Hexano/Acetato (20:80)
4 ^a	Metanol (100)

3.2.3 Preparação do CAP modificado

a) CAP Modificado com Cardanol e LCC

A mistura de CAP com cardanol foi feita adicionando-se 2% deste aditivo ao CAP. A mistura de CAP com LCC foi obtida pela adição de, também, 2% de LCC ao CAP. Utilizou-se um misturador de alto cisalhamento *Silverson L4R* (Figura 3.1), à temperatura de 160°C e numa rotação de 1000 rpm, durante uma hora, para preparação dos CAP modificados.

O cardanol, utilizado na mistura, foi extraído do LCC técnico por dois métodos distintos. O cardanol obtido pelo método I, descrito no item 3.2.1.1, foi chamado de cardanol I, e a sua mistura com o CAP foi denominada de CAP2C-I. O cardanol obtido pelo método II, descrito no item 3.2.1.2, foi chamado de cardanol II, e a sua mistura com o CAP foi denominada de CAP2C-II. A mistura de LCC com o CAP foi chamada de CAP2LCC.

b) CAP Modificado com SBS

A mistura de CAP com 3% de SBS foi realizada em um misturador de alto cisalhamento *SilversonL4R*, à temperatura de 160°C e rotação de 1500 rpm, durante duas horas.

Figura 3.1 - Misturador *Silverson L4R* de alto cisalhamento.



c) CAP Modificado com cardanol e SBS

A mistura de CAP com 3% de SBS e com 2% de cardanol-I foi chamada de CAP3SBS2C. A mistura de CAP com 3% de SBS e com 2% de cardanol-II foi chamada de CAP3SBS2C-II. Ambas foram realizadas em um misturador de alto cisalhamento *SilversonL4R*, à temperatura de 160°C, durante duas horas. Primeiramente, foi adicionado o copolímero SBS, com a temperatura estabilizada em 160°C. Após vinte minutos de agitação, foi adicionado, lentamente, o cardanol. O tempo total de mistura foi de duas horas.

3.2.4 Envelhecimento oxidativo simulado

3.2.4.1 Envelhecimento em estufa de filme fino rotativo

CAP virgem e modificado foram submetidos ao processo de envelhecimento simulado em estufa RTFOT *Despatech*, em condições semelhantes às do processo de usinagem (Figura 3.2), segundo a norma ASTM D2872 - 04.

Figura 3.2 - Vista frontal da estufa RTFOT (à esquerda) e disco giratório interior (à direita).



Em recipientes de vidro, padronizados, foram pesados 35 g de CAP, e deixados em repouso por uma hora. Em seguida, os recipientes foram colocados no disco giratório da estufa. As amostras foram submetidas a fluxo de ar 4,0 mL de ar durante 85 minutos, na temperatura de 163°C e, posteriormente, foram retiradas e armazenadas para análise.

3.2.4.2 Envelhecimento simulado em vaso de envelhecimento sob pressão

CAP virgem e modificado foram submetidos a envelhecimento simulado, em condições climáticas correspondentes à faixa de 5 a 10 anos do pavimento em serviço. Utilizou-se um vaso de envelhecimento sob pressão (*Pressure Aging Vessel - PAV*), do fabricante *Prentex*, modelo 9300 (Figura 3.3), segundo a norma ASTM D6521 - 08.

Figura 3.3 - Estufa PAV: vista frontal (à direita) e superior (centro) e pratos suporte (à esquerda).



O ensaio em estufa PAV deve ser precedido do ensaio em RTFOT, pois, antes de ser aplicado no pavimento, o ligante é misturado com os agregados, e o envelhecimento ocorrido na mistura do CAP com os agregados é simulado pela estufa RTFOT.

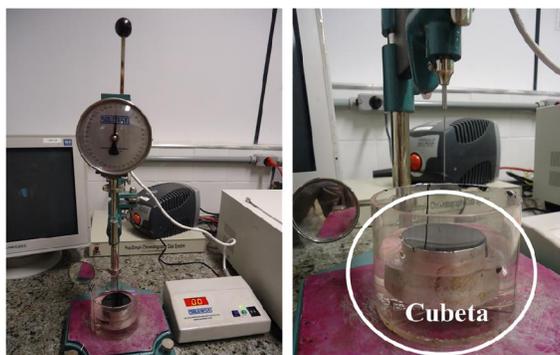
As amostras (50g) foram colocadas nos pratos (Figura 3.3) e submetidas ao envelhecimento, à temperatura de 100°C e à pressão de 2,20 MPa de ar sintético, durante vinte horas. Posteriormente, as amostras foram armazenadas para análise.

3.2.5 Ensaios Empíricos

3.2.5.1 Penetração

A penetração (PEN) mede a consistência do ligante asfáltico, devido à aplicação de uma carga. O ensaio consiste em medir a profundidade, em décimos de milímetro, que uma agulha padronizada penetra em, aproximadamente, 100 g do CAP, suportados em uma cubeta de alumínio, sob a aplicação de uma carga total de 100 g, à temperatura de 25°C (ABNT NBR 6576-98; ASTM D5-06, Penetrômetro *SOLOTEST*). Em cada ensaio, três medidas individuais de penetração são realizadas, e é retirada a média dos três valores. A margem de variação das medidas é especificada pelas normas. A Figura 3.4 mostra a imagem do penetrômetro e da cubeta utilizados no ensaio de penetração.

Figura 3.4 - Imagem do penetrômetro (à esquerda) e da cubeta suporte do CAP (à direita).



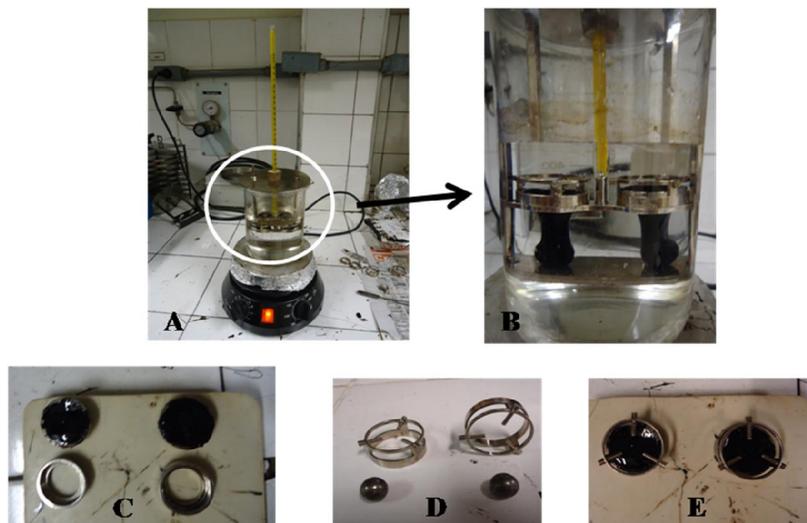
Quanto maior é a dureza do CAP, menor é o seu valor de penetração. Atualmente, o cimento asfáltico é caracterizado, no Brasil, pela variação máxima e mínima do valor de penetração. O CAP 50/70, por exemplo, tem o valor de penetração variando dentro do intervalo de 50x0,1mm a 70x0,1mm.

3.2.5.2 Ponto de amolecimento

O CAP não possui ponto de fusão bem definido já que amolece, lentamente, numa larga faixa de temperatura. Por esta razão, foi desenvolvido um método de determinação do ponto de amolecimento (PA), que corresponde à temperatura na qual o CAP amolece em condições padronizadas (ABNT NBR 6560 - 00; ASTM D36-12). O PA é conhecido como método do anel e bola.

A Figura 3.5 mostra o instrumental utilizado na determinação do ponto de amolecimento.

Figura 3.5 - Instrumental do PA (A e B): suporte para o CAP (C); anéis e esferas (C); CAP, suporte e anel (E).



Neste ensaio, uma bola de aço, de dimensões e peso especificados, (D) é colocada no centro de uma amostra de CAP que está confinada dentro de um anel metálico (C) padronizado. Todo o conjunto é colocado dentro de um banho de água ou glicerina num béquer (A e B). O banho é aquecido a uma taxa controlada de 5°C/minuto. Quando o CAP amolece o suficiente para não mais suportar o peso da bola, esta e o CAP 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. Para que o ensaio seja válido, a norma regulamenta a máxima diferença dos PA encontrados para as duas amostras. Caso a diferença de PA entre as duas amostras seja maior do que o limite especificado pela norma ASTM D36-12, o ensaio deve ser repetido. Este limite varia de acordo com o tipo de CAP utilizado.

3.2.6 Análise térmica

3.2.6.1 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas das amostras de CAP, virgem e modificados, foram obtidas através do sistema *Shimadzu* TGA-50 (Figura 3.6). Os experimentos foram realizados

em atmosfera oxidativa, com fluxo de ar de 50mL/min, temperaturas na faixa de 25°C a 600°C, e taxas de aquecimento de 10°C/min. A massa das amostras era de, aproximadamente, 10 mg.

Figura 3.6 - Sistema *Shimadzu* utilizado na análise termogravimétrica.



3.2.6.1 Calorimetria exploratória diferencial - DSC

As amostras de CAP virgem e modificados foram analisadas, utilizando-se um sistema *Shimadzu* DSC-50 (Figura 3.7), sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. As amostras - aproximadamente 10 mg - foram esfriadas até -90°C e em seguida aquecidas. O aquecimento, realizado a uma taxa de 5°C/min, foi feito até as amostras alcançarem a temperatura de 500°C.

Figura 3.7 - Sistema *Shimadzu* utilizado na análise por DSC.



3.2.7 Espectroscopia na região do infravermelho

3.2.7.1 Caracterização do cardanol, cardol e LCC

O cardanol, cardol e LCC foram caracterizados em espectrômetro *Shimadzu*, modelo *IR Prestige-21* (Figura 3.8), na região de 4000-400 cm⁻¹, 32 escaneamentos, resolução 16 cm⁻¹,

em placas de KBr (cristais), e em célula desmontável para líquidos. Aproximadamente, uma gota dos líquidos foi colocada, de forma homogênea, em uma placa de KBr, sendo, em seguida, realizadas as medidas. O ensaio em branco foi feito com a célula montada sem nenhum analito.

Figura 3.8 - Espectrômetro *Shimadzu IR Prestige-21*.



3.2.7.2 Estudo do envelhecimento oxidativo do CAP e mistura CAP/aditivo

A avaliação do envelhecimento oxidativo das amostras de CAP virgem e modificado foi feita através de análises dos espectros obtidos em espectrômetro *Shimadzu*, modelo *IR Prestige - 21* (Figura 3.8), na região de $4000-800\text{ cm}^{-1}$, 32 escaneamentos, resolução 16 cm^{-1} , em placas de NaCl (cristais), e em célula selada desmontável para líquidos voláteis ou soluções de líquidos voláteis. Foram utilizados, na célula, dois espaçadores de alumínio de 0,5 mm, juntos. Foi pesado 0,5 g da amostra, sendo diluído em, aproximadamente, 8,0 mL de dissulfeto de carbono (CS_2). A solução foi transferida para um balão de 10 mL e, em seguida, o volume foi completado. Uma alíquota de 1,0 mL da solução das amostras foi retirada, com uma seringa, e transferida para a célula, até preenchimento da cavidade da mesma.

3.2.8 Separação dos asfaltenos em CAP virgem e modificado com cardanol - II

A extração dos asfaltenos das amostras de CAP virgem e CAP2C-II, antes e após envelhecimento em RTFOT, foi realizada através de um método adaptado da norma IP-143 e ASTM 6560-12, do *Institute of Petroleum of London*, que descreve a metodologia para quantificação destas frações pesadas em petróleo. O método, para a extração, consistiu em misturar 5,0 g das amostras com o solvente n-pentano, na razão 1:40, o qual tem a função de solubilizar os maltenos. A solução foi agitada, por uma hora, em um agitador de bancada, Quimis. Em seguida, foi suspensa a agitação, e a solução filtrada em filtro *Whatman 1*. O sólido retido no filtro foi submetido a lavagens sucessivas com n-pentano, para remover quaisquer

traços de maltenos. Após algumas lavagens, o n-pentano foi substituído por tolueno, para a extração dos asfaltenos, ficando estes solúveis no tolueno. Em seguida, os asfaltenos foram concentrados em rotovaporador (KARACAN *et al.*, 1999).

3.2.9 Métodos cromatográficos

3.2.9.1 Cromatografia líquida de alta eficiência: caracterização do LCC e seus constituintes cardanol e cardol

A análise do LCC e do cardanol obtido do LCC pelos métodos de extração I, II e III (Seção 3.2.1.) e do cardol obtido pelos métodos I e III (Seção 3.2.1.), foi realizada em um sistema HPLC da *Shimadzu*, constituído de uma bomba modelo LC-10AD, funcionando isocraticamente com um detector UV-VIS, ambos da *Shimadzu*. Foi utilizada uma coluna *Supelcosil* LC-18 (4 mm x 150 mm). Empregou-se uma mistura de acetonitrila/água/ácido acético (80:20:1) como fase móvel, um fluxo de 1,0 mL/min, e um comprimento de onda de 280 nm. As amostras foram preparadas por diluição de 25 mg das amostras de LCC, cardanol e cardol em 5,0 mL da fase móvel utilizada. Em seguida, foram filtradas em filtros *millipore*. Aliquotas de 25 µL foram injetadas.

3.2.9.2 Cromatografia de permeação em gel - GPC: variação da massa molar

As medidas de massas molares foram realizadas para amostras de CAP, virgem e modificado, antes e após RTFOT, e para amostras de asfaltenos extraídos do CAP virgem e do modificado com cardanol II, antes e após RTFOT. Para isto, utilizou-se um sistema cromatográfico tipo HPLC da *Shimadzu*, constituído de uma bomba modelo LC-10AD, funcionando isocraticamente com um detector UV-VIS, ambos da *Shimadzu*. As amostras e os padrões foram injetados em alíquotas de 20 µL. Foi empregada uma coluna *Phenomenex*, do tipo *Phenogel* LINEAR/MIXED 5U 10⁴R, com 7,8 x 300 mm, e empacotadas com o copolímero estireno-divinilbenzeno (SDVB). A fase móvel empregada foi o tetrahydrofurano (THF), e o fluxo foi de 1 mL/min. As soluções das amostras foram preparadas na concentração de 1% (0,1 g em 10 mL), e diluídas para uma concentração final de 0,1%. A curva de calibração, para a determinação da massa molar dos picos, foi construída utilizando-se padrões de poliestireno (*Shodex-Showa denko*), com as seguintes concentrações: c = 0,10% (Mw = 1,13 x

10^3 g.mol^{-1} ; $M_w = 2,96 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_w = 2,85 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_w = 5,65 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_w = 2,16 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$).

3.2.9.3 Cromatografia em camada fina com detector de ionização por chama (TLC-FID): fração SARA

As frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) foram determinadas em equipamento *IATROSCAN MK-6* (Figura 3.9), com sistema de detecção FID, fluxos de H_2 e ar, de 160 mL/min e 2 mL/min, respectivamente, sensibilidade de 50 mV e velocidade de varredura de 30 s/rod.

Figura 3.9 - Equipamento *Iatroscan* utilizado na quantificação SARA.



Foram preparadas soluções, a 1% m/v, das amostras de CAP, virgem e modificado, antes e após RTFOT. Aliquotas de 1 μL foram aplicadas em dez (10) *rods* (*capilares*) de quartzo revestidos por fina camada de sílica, por meio de seringa. Em seguida, o suporte contendo os *rods* foi colocado, sequencialmente, em três cubas contendo fases móveis de polaridades crescentes. A primeira continha n-hexano, a segunda tolueno e a terceira diclorometano:metanol (5%). Em ambas as cubas, foram colocados 60 mL de solvente. 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 a 150°C, para completa evaporação dos solventes. Posteriormente as frações foram quantificadas no equipamento *Iatroscan*.

3.2.10 Ensaio viscosimétrico

A viscosidade absoluta foi determinada em um viscosímetro rotacional *Brookfield*, modelo DVII+ (Figura 3.10), acoplado a um controlador de temperatura *Thermosel*, de acordo com a norma ASTM D4402-06. Foram pesados 8,0 g das amostras de CAP, virgem e

modificado, antes e após RTFOT, e em seguida foram colocadas numa cubeta metálica cilíndrica. As viscosidades foram medidas nas temperaturas de 135, 150 e 175 °C, velocidades cisalhantes de 20, 30, 40, 50 e 60 RPM, utilizando o *spindle 21* para CAP virgem e modificados com cardanol e LCC, e o *spindle 27* para CAP modificado com SBS.

Figura 3.10 - Viscosímetro rotacional *Brookfield*, à esquerda, e *spindles*, à direita.



As medidas obtidas no ensaio viscosimétrico foram utilizadas para analisar a viscosidade, e o comportamento de fluxo, como também utilizadas na determinação dos parâmetros temperatura de usinagem e compactação (TUC), e da energia de ativação de fluxo (E_f). Para encontrar a TUC, plotou-se um gráfico de $\log\text{-}\log \eta$ (viscosidade) versus $\log T$ (K), e verificou-se a temperatura na qual a curva de viscosidade cruzava as faixas de $0,17 \pm 0,02$ Pa.s (170 ± 20 cP) para a usinagem, e de $0,28 \pm 0,03$ Pa.s (280 ± 30 cP) para a compactação, no caso de CAP de comportamento Newtoniano. Para CAP de comportamento pseudoplástico, a faixa é de $0,75 \pm 0,05$ Pa.s (750 ± 50 cP) para a usinagem, e de $1,4 \pm 0,01$ Pa.s (1400 ± 10 cP) para a compactação (CASOLA *et al.*, 2010). Já a E_f corresponde ao coeficiente angular da reta de $\ln \eta$ versus $1/T$ (K).

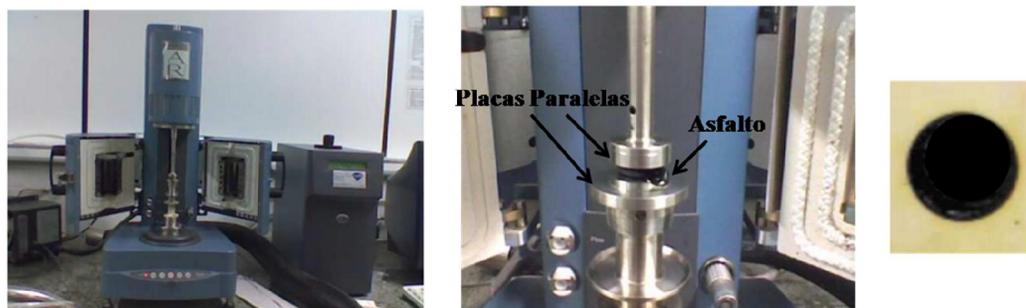
3.2.11 Ensaio em reômetro de cisalhamento dinâmico - DSR

3.2.11.1 Parâmetros reológicos em varredura de frequência

Os parâmetros reológicos módulo complexo (G^*) e ângulo de fase (δ) foram obtidos em uma varredura de frequência de 0,1 a 100 Hz, nas temperaturas de 45°C, 60°C, 75°C e 90°C, em Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) *TA Instruments -AR 2000* (Figura 3.11). Em um molde de silicone, foi preparado um corpo de prova das amostras - aproximadamente 1 mm

de espessura e 25 mm de diâmetro - e testado em geometrias de placas paralelas com diâmetro de 25mm (Figura 3.11). As curvas mestras, parâmetros reológicos em função da frequência, foram construídas na temperatura de referência de 60°C.

Figura 3.11 - DSR (à esquerda), placas paralelas (centro) e molde de silicone com CAP (à direita).



3.2.11.2 Estabilidade a estocagem

O ensaio de estabilidade à estocagem foi realizado da forma indicada na norma ASTM D5892-00, mas com uma adaptação. Ao invés de se utilizar o ponto de amolecimento para medida da compatibilidade, fez-se uma varredura de frequência em Reômetro de cisalhamento dinâmico. Em tubos de alumínio - 21,25 mm de diâmetro e 123,18 mm de altura - foram pesados 50 g de CAP virgem e modificado. Os tubos foram armazenados, verticalmente, em estufa Químis, modelo Q317M, à temperatura de 163°C, durante 48 horas. Após o aquecimento, os tubos foram armazenados em refrigerador, à temperatura de -6,7 °C. Para análise da compatibilidade das misturas CAP/aditivo, os tubos foram cortados em três partes. As partes superiores e inferiores foram aquecidas para se tornarem fluidas. Foram formados corpos de prova de 25 mm de diâmetro, em molde de silicone, com 1 mm de espessura, para análise em DSR, na varredura de frequência de 0,1-100 Hz, à temperatura de 60°C. As partes centrais foram descartadas.

3.2.11.3 Grau de desempenho a altas temperaturas

O grau de desempenho (PG) a altas temperaturas - a máxima temperatura em que o ligante pode ser submetido sem que ocorra deformação permanente - foi determinado em DSR, de acordo com a norma ASTM D6373-07. O ensaio consiste em formar um corpo de prova, em molde de silicone de 25 mm de diâmetro e 1mm de espessura, e submetê-lo a um ensaio de

varredura de tensão na frequência de 10 rad/s, nas temperaturas de 46, 52, 58, 64, 70, 76 e 82°C. O valor do PG é a temperatura na qual o parâmetro $G^*/\text{sen } \delta \geq 1,0$ kPa para amostras não envelhecidas.

3.2.11.4 Ensaio em reômetro de fluência em viga - BBR

O reômetro de fluência em viga (*Bending Beam Rheometer - BBR*) (Figura 3.12) foi utilizado para determinar o grau de desempenho (PG) a baixas temperaturas - a mínima temperatura em que o ligante pode ser submetido sem que ocorram trincas térmicas - de acordo com a norma ASTM D6648-08. O PG é dado pelo programa do equipamento, e corresponde à temperatura na qual a rigidez estática (S) é menor do que 300 Mpa, e a derivada (m), em um gráfico de $\log S$ versus $\log t$, no ponto onde t vale 60 segundos, é maior do que 0,3 (ver gráfico no subcapítulo 2.4.4.). Para satisfazer estes dois parâmetros, cumulativamente, o ensaio é realizado em várias temperaturas, de acordo com a norma ASTM D6648-08.

Figura 3.12 - Imagem do Reômetro de fluência em viga - BBR.



3.2.12 Ensaios mecânicos

3.2.12.1 Dosagem das misturas asfálticas

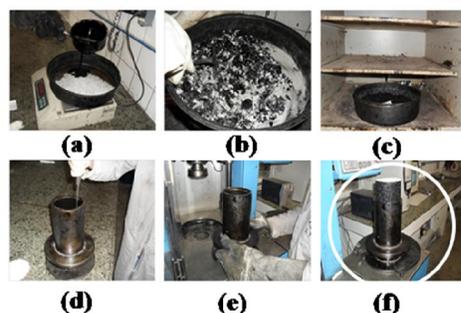
Os agregados, utilizados na confecção dos CP, foram fracionados em peneiras de diferentes aberturas: 3/4, 1/2, 3/8, 4, 10, 40, 80, 200. Após fracionamento, os agregados retidos em cada peneira foram pesados (Tabela 3.3) e misturados com o CAP em seis porcentagens diferentes do mesmo: 4,5; 5,0; 5,2; 5,3; 5,5 e 6,0%. A massa total de cada corpo de prova foi de 1200 gramas. Em cada porcentagem de ligante utilizado foi determinado o volume de vazios (BERNUCCI *et al.*, 2010). O volume de vazios deve ser de $4,0 \pm 0,4$ %.

Tabela 3.3 - Porcentagem de agregados e suas granulometrias, utilizados na mistura.

Abertura (mm)	Nº da Peneira	Passante	Tipo de Agregado
19,10	3/4	100	Graúdo
12,70	1/2	88,5	
9,50	3/8	94	
4,80	4	69,9	
2,00	10	79,4	Miúdo
0,42	40	83,9	
0,18	80	93	
0,074	200	95,4	
-	Fundo	95,9	

Para a compactação dos corpos de prova do CAP2C-II, foi utilizado um compactador giratório superpave (CGS), da marca *Troxler*® (Figura 3.13). 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 com a metodologia superpave (SHRP, 1994). 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. A Figura 3.13 mostra os passos utilizados durante a fabricação e a compactação das amostras, conforme a metodologia superpave: (a) pesagem do CAP, (b) mistura de CAP e agregados, (c) envelhecimento a curto prazo, por duas horas em estufa, na temperatura de compactação, (d) introdução da mistura asfáltica no molde cilíndrico, (e) adaptação do molde contendo a mistura no compactador giratório superpave, e (f) extração do CP após compactação.

Figura 3.13 - Compactador giratório superpave - CGS.



Fonte: Adaptado de Fernandes (2011).

De acordo com a metodologia superpave (SHRP, 1994) 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 $N_{máximo}$), e, através das mesmas, se estimar a massa específica da mistura asfáltica. Em seguida, deve-se 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 $N_{máximo}$. Por fim, deve-se determinar a massa específica aparente corrigida em relação à massa específica máxima medida para cada número de giros, e se efetuar os cálculos referentes às propriedades volumétricas, tendo como referência as propriedades de projeto especificadas na metodologia superpave (SHRP, 1994 e BERNUCCI *et al.*, 2010).

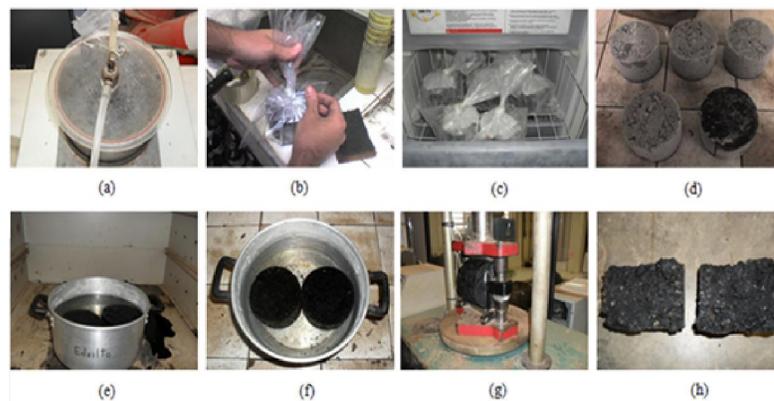
3.2.12.2 Resistência ao dano por umidade induzida: ensaio Lottman modificado

A metodologia utilizada para o ensaio de adesividade da amostra de CAP2C-II foi realizada conforme procedimento descrito pela AASHTO T 283/99. Moldaram-se corpos de prova com volume de vazios entre 6 e 8% no teor de ligante de projeto, ou seja, o teor ótimo encontrado na dosagem. Em seguida, os corpos de prova foram separados em dois grupos, condicionados e não condicionados, com, no mínimo, três CP em cada grupo. Realizou-se o ensaio de resistência à tração (RT), em prensa *Marshall*, com velocidade de 0,8 mm/s, para os corpos de prova referentes ao grupo não condicionado. O condicionamento dos outros corpos de prova foi realizado a baixa pressão (-250 a -650 mmHg), no equipamento *Rice* (Figura 3.14, a), de maneira a se 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). Este último foi determinado no processo de dosagem superpave, como descrito por Bernucci *et al.* (2010). Os corpos de prova foram cobertos com um filme plástico. Os mesmos foram inseridos em sacos plásticos vedados, contendo 10 mL de água destilada (Figura 3.14 b), e submetidos a um ciclo de congelamento a -18°C , por um período de 16 h (Figura 3.14 c). Após a retirada do filme e do saco plástico (Figura 3.14 d), foram submetidos a um ciclo de aquecimento, em banho-maria, a 60°C , por um período de 24 ± 1 h (Figura 3.14 e). 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 (Figura 3.14 f). Realizou-se o ensaio de RT para os corpos de prova logo após todo o ciclo de condicionamento (Figuras 3.14 g e h), e, por fim, determinou-se a razão entre a resistência à tração (RRT), cujo valor corresponde à razão entre o valor de

RT para o grupo condicionado e aquele referente ao grupo não condicionado. A Figura 3.14 mostra estas etapas, conforme procedimento descrito na AASHTO T 283/99.

Figura 3.14 - Etapas do ensaio de *Lottman* modificado.



Fonte: Adaptado de Fernandes (2011).

CAPÍTULO IV

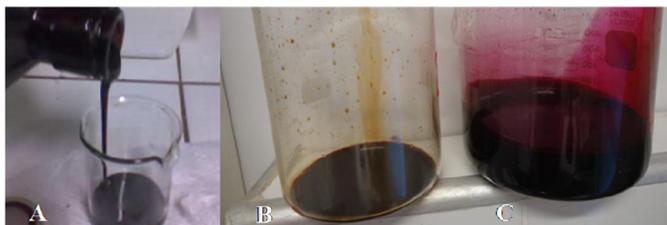
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Extração do cardanol e cardol

4.1.1 Método I - extração líquido-líquido com hexano-acetato de etila.

A Figura 4.1 mostra a imagem dos compostos, extraídos pelo método I (KUMAR *et al.*, 2002), após rotoevaporação do solvente. As amostras exibidas são de LCC técnico (A), cardol (B) e cardanol (C). O LCC de partida, o cardanol e o cardol, extraídos do LCC pelo método I, apresentam evidente distinção de cor entre si (Figura 4.1). O LCC tem cor marrom escuro, quase preto, o cardanol tem cor vinho e o cardol tem cor marrom claro. O rendimento, em massa, do cardanol e do cardol foi de 65% e 7%, respectivamente.

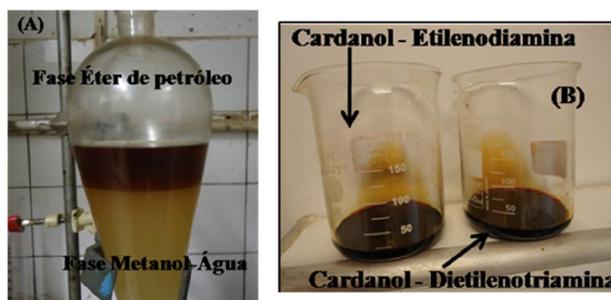
Figura 4.1 - Imagem do LCC (A) cardol (B) e cardanol (C).



4.1.2 Método II - reação do LCC com aminas e formaldeído

A Figura 4.2 mostra a imagem do cardanol durante e após a extração pelo método II, que consiste na reação do LCC com etilenodiamina, ou dietilenotriamina, e formaldeído (SUWANPRASOP *et al.*, 2004), seguida de extração líquido-líquido com éter de petróleo-água.

Figura 4.2 - Imagem do cardanol durante o processo de extração (A) a após extração (B).



Por este método, o cardanol foi extraído na fase éter de petróleo. A fase inferior, de cor amarelo claro, é a fase metanol-água (A). Tanto o cardanol extraído com etilenotriamina, quanto aquele extraído com dietilenotriamina apresentam cor amarela (B) e rendimento de aproximadamente 37%.

4.1.3 Método III - coluna cromatográfica

A Figura 4.3 mostra a imagem da coluna cromatográfica, durante a extração dos constituintes do LCC pelo método II, e a imagem das frações coletadas. Foram obtidas quatro frações, as quais estão descritas na Tabela 4.1.

Figura 4.3 - Coluna cromatográfica utilizada na separação dos componentes do LCC e frações obtidas.

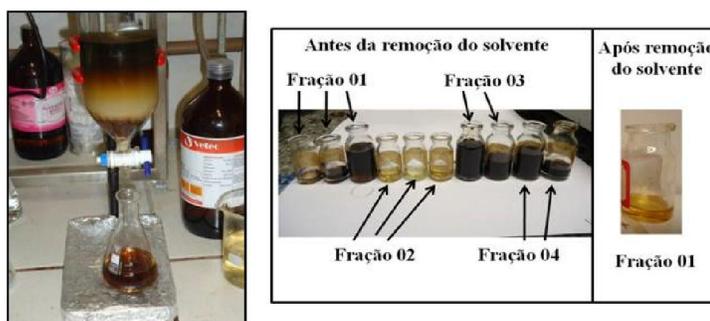


Tabela 4.1 - Solventes e misturas usados na cromatografia em coluna.

Fração	Solventes (s) e proporção (%)	Cor	Constituição
1 ^a	hexano/acetato (90:10)	amarelo escuro	cardanol/polímero
2 ^a	hexano/acetato (40:60)	amarelo claro	cardanol
3 ^a	hexano/acetato (20:80)	marrom	cardol
4 ^a	etanol	preto	polímero

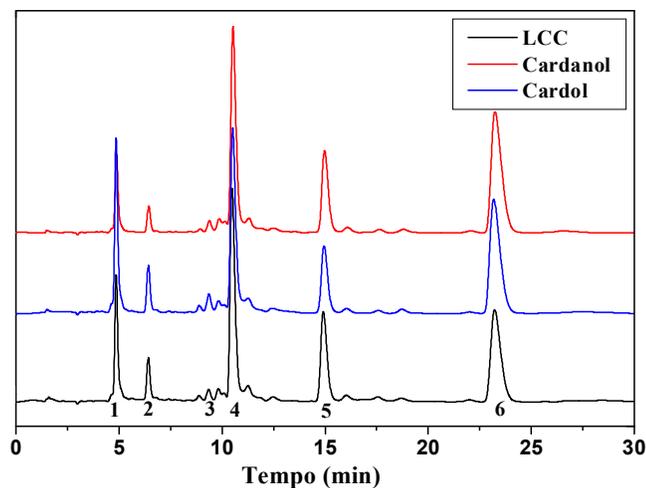
A primeira fração de cardanol tem cor amarelo escuro, que pode ser devido à presença de traços de material polimerizado. A segunda fração, também de cardanol, tem cor amarelo claro, que pode ser graças à sua maior pureza. A terceira fração tem cor marrom, sendo composta por cardol, e a quarta fração, de cor preta, é composta de material polimerizado. A identificação destas substâncias foi baseada nos cromatogramas obtidos da análise de HPLC, em espectroscopia na região do Infravermelho e em resultados de outros autores (KUMAR, *et al.*, 2002; RISFAHERI, 2009; OLIVEIRA, 2007; RODRIGUES FILHO, 2010).

4.2 Caracterização do cardanol, cardol e LCC

4.2.1. Cromatografia líquida de alta eficiência - HPLC

A Figura 4.4 mostra os cromatogramas do LCC técnico, assim como do cardanol e do cardol extraídos do LCC técnico, pelo método I. Os picos 1, 2 e 3 são referentes ao cardol, enquanto que os picos 4, 5 e 6 são relativos ao cardanol (KUMAR *et al.*, 2002). Os compostos com uma dupla ligação na cadeia lateral são eluídos em primeiro lugar (monoenos), seguidos dos compostos com duas duplas (dienos), e, por último, dos de três duplas (trienos) (RISFAHERI *et al.*, 2009). A análise do cromatograma, da Figura 4.4, mostra que o método I, de separação dos componentes fenólicos do LCC (cardanol e cardol), não foi eficiente, pois, apresenta os picos de ambos os constituintes cardanol e cardol. Contudo, pela diferença de cor (Figura 4.1), observa-se que foram obtidas frações de composições diferentes, com diferentes percentuais dos dois componentes, e com composição também diferente daquela do LCC de partida.

Figura 4.4 - Cromatogramas do LCC técnico, cardanol e cardol obtidos pelo método I.

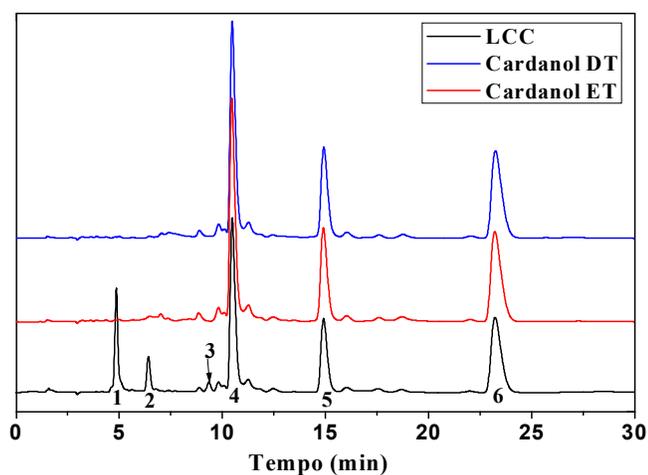


Embora Kumar *et al.* (2002), tenham afirmado que o método I seja eficiente para purificar os compostos fenólicos do LCC técnico, o que não foi constatado neste trabalho, outros autores têm relatado a dificuldade em purificar os compostos fenólicos por esse método. Oliveira (2007) relatou que o cardanol, obtido pelo método de Kumar, *et al.*, (2002) apresenta traços de cardol e de 2-metilcardol, e que o método foi melhorado, por Piyali (2004), com mais uma etapa, o qual utilizou coluna cromatográfica e obteve rendimento de 80,7% de cardanol. Rodrigues Filho (2010) acrescentou uma fase no processo, publicado por Kumar, de separação

do cardanol do LCC. Utilizou cromatografia em coluna, na segunda etapa, para conseguir cardanol em maior concentração.

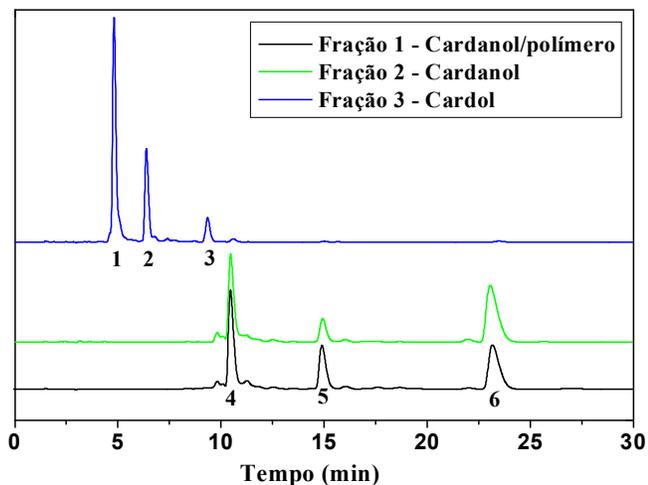
A Figura 4.5 mostra o cromatograma do LCC de partida e do cardanol obtido pelo método II, utilizando-se diferentes aminas. Observa-se que os picos 1, 2 e 3 não aparecem no cardanol extraído depois da reação com dietilenotriamina (cardanol DT) e com etilenodiamina (cardanol ET). Pequenos picos não identificados podem ser de derivados oligomerizados e polimerizados. Quanto ao cardol, não foi possível sua obtenção, já que o mesmo reage com as aminas e formaldeído.

Figura 4.5 - Cromatograma do LCC e cardanol extraído do LCC pelo método II.



A Figura 4.6 mostra os cromatogramas das frações obtidas pelo método III. A quarta fração obtida por cromatografia em coluna de vidro, composta de material polimerizado, não foi injetada para análise de HPLC, devido à insolubilidade desta fração na fase móvel utilizada.

Figura 4.6 - Cromatograma (HPLC) das frações obtidas em coluna cromatográfica de vidro.



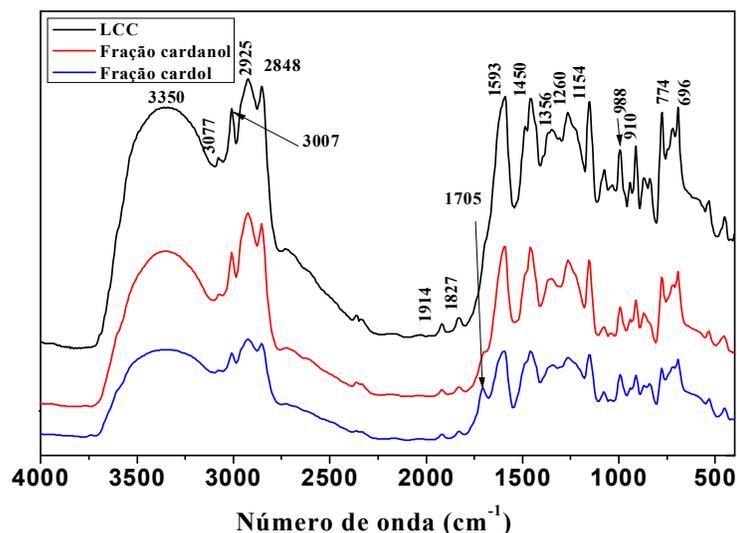
Como já mencionado anteriormente, os picos 1, 2 e 3 são de cardol, enquanto que os picos 4, 5 e 6 são de cardanol. Destaca-se ainda que, na análise por HPLC, não foi possível distinguir as frações 1 e 2 de cardanol obtido em coluna cromatográfica de vidro, as quais apresentaram cores distintas - amarelo escuro e claro, respectivamente – contudo, com a mesma sequência de picos. A cor mais escura da fração 1 deve ser devida a oligômeros do cardanol.

É possível concluir, baseando-se no cromatograma da Figura 4.6, que o método III de extração, utilizado neste trabalho, foi útil na separação dos componentes do LCC. Uma grande desvantagem desta técnica é seu baixo rendimento e a grande quantidade de material utilizado, o que torna inviável seu emprego em larga escala, limitando-a a fins acadêmicos e de pesquisa. Uma análise genérica permite concluir que os métodos II e III foram mais eficientes, em separar o cardanol do LCC, do que o método I. Todavia, o método III proporciona rendimento muito pequeno, requerendo maior custo e tempo, quando comparado ao método II. Portanto, o método II é mais útil para esta finalidade, porém, só é viável quando se objetiva obter apenas o cardanol, já que o cardol reage com a amina e o formaldeído utilizados na extração.

4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 4.7 mostra os espectros FTIR do LCC, do cardanol e do cardol obtidos do LCC, pelo método I, e a Tabela 4.2, mais abaixo, mostra os valores das bandas de absorção com as respectivas atribuições (BHUNIA *et al.*, 1999).

Figura 4.7 - Espectros FTIR do LCC e frações cardanol e cardol obtidas do LCC pelo método I.



Os espectros obtidos do LCC e do cardanol não apresentam nenhuma diferença nas bandas de absorção. A região de bandas harmônicas, de 2000 a 1667 cm^{-1} , mostrou uma absorção, em 1705, apenas para o cardol. Bandas nesta região aparecem acompanhadas de dobramentos (-CH) na região de 900-600 cm^{-1} . A banda em 1705 só foi visualizada pela técnica de infravermelho, utilizando-se janelas de KBr (cristais) e colocando-se uma gota espessa da substância em análise sobre a janela. Na região de 900 a 600 cm^{-1} , há uma série de sobreposições de bandas de dobramentos -CH do anel aromático e de cadeia alquílica lateral. Além do mais, os compostos cardanol e cardol têm diferentes números de ligações duplas na cadeia lateral e essas duplas, em número e posições diferentes, geram dificuldades na sua identificação. Como há divergências quanto a isto na literatura, vários artigos de periódicos (DANTAS, 2005; FRANÇA, 2007; OLIVEIRA, 2007; RODRIGUES FILHO, 2010) e livros (BARBOSA, 2007; LAMPMAN *et al.*, 2010) foram consultados, para se descrever as bandas desta região.

Tabela 4.2 - Número de onda das absorções do LCC, cardanol, cardol, e suas atribuições.

Número de onda	Atribuição	Descrição
3350	ν -OH	ligação de hidrogênio
3077	ν -CH	sp^2
3007	ν -CH	sp^2
2925	ν_{as} -CH ₂	sp^3 cadeia alifática
2848	ν_{s} -CH ₂	sp^3 cadeia alifática
1914, 1827, 1705	ν -C=C	harmônicas ou bandas de combinação
1593	ν -C=C	sp^2 do anel aromático
1450	δ_{s} -CH ₂ ; δ_{ass} -CH ₃	cadeia lateral
1355	γ -OH	anel aromático
1260	δ -CO	CO do fenol
1154	ν -CO	CO do fenol
988	γ -CH	sp^2 monossustituído
910	γ -CH	sp^2 monossustituído
774	δ -CH	3 H Ar adjacentes
696	γ -CH	sp^2 , cis-1,2-dissustituído

Legenda: (ν_{s}) estiramento simétrico, (ν_{as}) estiramento assimétrico, (γ) deformação angular fora do plano, (δ) deformação angular no plano.

A Figura 4.8 mostra os espectros de infravermelho do cardanol ET e do cardanol DT, extraídos do LCC pelo método II, e a Tabela 4.3, logo depois, mostra as atribuições das bandas de absorção. A diferença de intensidade nas bandas pode ser devida à diferença de massa usada na obtenção dos espectros e, portanto, não está relacionada à estrutura molecular dos compostos, uma vez que as bandas de ambos têm números de onda equivalentes. Assim como nos resultados obtidos por HPLC, os espectros indicam que se trata do mesmo composto.

Figura 4.8 - Espectro FTIR do cardanol extraído do LCC pelo método II.

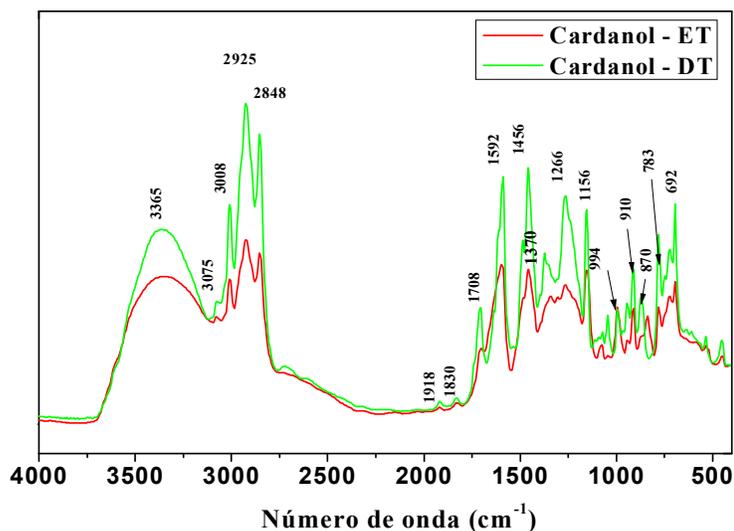


Tabela 4.3 - Número de onda das absorções do cardanol extraído pelo método II.

Número de onda	Atribuição	Descrição
3365	ν -OH	Ligação de hidrogênio
3075	ν -CH	sp^2
3008	ν -CH	sp^2
2925	ν_{as} -CH ₂	sp^3 cadeia alifática
2848	ν_s -CH ₂	sp^3 cadeia alifática
1918, 1830, 1708	ν -C=C	Harmônicas ou bandas de combinação
1592	ν -C=C	sp^2 do anel aromático
1456	δ_s -CH ₂ , δ_{ass} -CH ₃	Cadeia lateral
1370	γ -OH	Anel aromático
1266	δ -CO	CO do fenol
1156	ν -CO	CO do fenol
994	γ -CH	sp^2 monossustituído
910	γ -CH	sp^2 monossustituído
783	δ -CH	3 H arom. Adjacentes
692	γ -CH	sp^2 , cis-1,2-dissubstituído

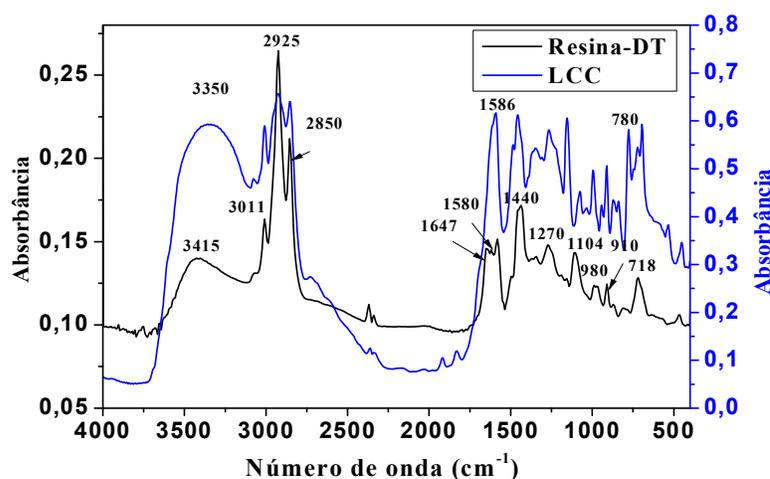
O produto obtido da reação entre LCC, formaldeído e amina, além do cardanol de maior concentração, é um polímero, a fenalcamina, ou base de *mannich* (Figura 4.9), um tipo de resina fenólica (PATHAK e RAO, 2006). A resina I é a fenalcamina obtida quando se utiliza dietilenotriamina, e a resina II aquela produzida quando se usa etilenodiamina. A resina I tem aspecto mais particulado do que a resina II, provavelmente, devido às suas cadeias poliméricas serem menores. Esta diferença pode surgir em função da quantidade de metanol utilizado como solvente. Suwanprasop *et al.* (2004) utilizaram 200 mL de metanol, enquanto que, neste trabalho, utilizou-se 200 mL para a produção da resina 01 e 150 mL para a da resina 02.

Figura 4.9 - Imagem das resinas obtidas da reação entre LCC, formaldeído e aminas.



A Figura 4.10 mostra os espectros de infravermelho da resina obtida quando se utilizou dietilenotriamina, além do espectro do LCC. Observa-se que a polimerização ocorre no anel aromático, pois, a banda em 780 cm^{-1} , do espectro do LCC, que corresponde a três hidrogênios adjacentes no anel aromático, não existe no espectro da resina. No LCC, a banda em 1586 cm^{-1} , atribuída à ligação -C=C- do anel aromático, sobrepõe-se à banda -C=C- da cadeia lateral, devido esta última ser de menor intensidade. Contudo, -C=C- da cadeia lateral aparece na resina em 1647 cm^{-1} como um “ombro” da banda a 1580 cm^{-1} . A banda em 3350 cm^{-1} , de estiramento -OH em ligações de hidrogênio, é diminuída no caso da resina. Estes grupamentos devem ter menos interação na resina, devido à polimerização diminuir a mobilidade molecular.

Figura 4.10 - Espectros FTIR do LCC e fenalcaminas.

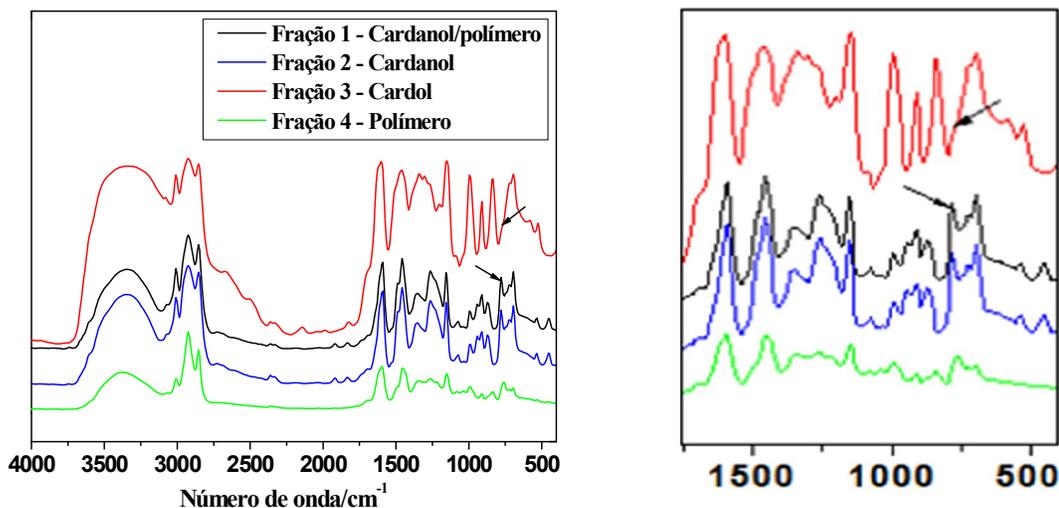


As bandas características das ligações contendo nitrogênio são, em geral, bandas fracas, ficando conjugadas com as bandas já existentes do cardanol (SOUZA *et al.*, 2007). Outros trabalhos têm constatado que este tipo de reação, entre LCC, aminas e formaldeído, ocorre no anel aromático (PATHAK e RAO, 2006; SOUZA *et al.*, 2007).

A Figura 4.11 mostra os espectros de FTIR das quatro frações obtidas por coluna cromatográfica (método III). As diferenças entre cardanol e LCC são imperceptíveis, no

entanto, é possível observar a ausência de uma banda em 780, para o cardol, a qual é identificada no LCC e no cardanol. Esta banda corresponde a dobramentos $-CH$ de três hidrogênios adjacentes em anel aromático, como mencionado anteriormente (Tabela 4.3).

Figura 4.11 - Espectros FTIR das quatro frações obtidas por cromatografia em coluna.



4.3 Ensaios do CAP virgem e modificado antes e após envelhecimento.

4.3.1 Ensaios empíricos: penetração.

A Tabela 4.4 mostra os resultados de medidas de penetração antes e após o envelhecimento das amostras em RTFOT, bem como os valores da penetração retida.

Tabela 4.4 - Valores de penetração para amostras antes do envelhecimento em RTFOT.

Amostra	Penetração antes do RTFOT (0,1 mm)	Penetração após RTFOT (0,1 mm)	Penetração Retida (%)
CAP	67	27	40
CAP2C-I	88	49	56
CAP2LCC	87	46	53
CAP3SBS	54	31	57

a) Penetração antes do envelhecimento em RTFOT

CAP2C-I e CAP2LCC apresentaram maiores valores de penetração em relação ao CAP virgem, como esperado, pois, devido à natureza aromática dos aditivos, estes aumentaram o caráter “SOL” do CAP, o que o tornou mais “mole”. Isto se deve ao fato de que as moléculas mais polares, como as que constituem os asfaltenos, as quais são responsáveis pelo

endurecimento do CAP, pelo aumento da sua viscosidade e da sua rigidez, ficam mais dispersas. Um efeito contrário ao verificado no CAP2C-I e no CAP2LCC foi obtido para a amostra com o polímero SBS, ou seja, esta apresentou menor valor de penetração do que o CAP virgem. O SBS, por ser um polímero, e, conseqüentemente, um material viscoelástico, aumenta a consistência do CAP, resultando em maiores valores de penetração.

b) Penetração após envelhecimento em RTFOT

As amostras aditivadas apresentaram penetração maior do que o CAP virgem. Isso indica que o CAP virgem é mais rígido do que as demais amostras. Pode-se dizer, ainda, que o CAP, após RTFOT, oferece maior resistência à mudança de consistência, pela aplicação de uma carga, do que as demais amostras. Esta evidência é um indicativo de mais rápido envelhecimento do CAP virgem.

c) Penetração retida

A maior variação de penetração com o envelhecimento foi observada para o CAP sem aditivo, o qual reteve 40% do valor inicial, sendo o valor mínimo aceitável para o CAP 50/70, de 56%. CAP com cardanol I e com SBS apresentam valor aceitável, 56% e 57%, respectivamente. CAP com LCC exibe um valor um pouco abaixo do valor mínimo aceitável, contudo, esta especificação é para o CAP de penetração na faixa de 50 a 70 (0,1 mm), quando virgem, e CAP com cardanol e LCC possuem penetração superior a 80 (0,1 mm).

4.3.2 Ensaios empíricos: ponto de amolecimento

A Tabela 4.5 mostra os valores de PA para CAP virgem e modificado, antes e após envelhecimento em RTFOT, bem como o aumento do PA.

Tabela 4.5 - Ponto de amolecimento do CAP virgem e modificado antes do envelhecimento em RTFOT.

Amostra	PA antes do RTFOT (°C)	PA após RTFOT (°C)	Aumento do PA (°C)
CAP	49	55	6
CAP2C-I	43	53	10
CAP2LCC	45	53	8
CAP3SBS	58	62	4

a) Ponto de amolecimento antes do envelhecimento em RTFOT

As amostras de CAP2C-I e CAP2LCC tornam-se fluidas em temperaturas inferiores a do CAP virgem. Isto também confirma, como no caso dos valores de penetração (Tabela 4.4),

o maior caráter “SOL” destas amostras. Por outro lado, CAP3SBS flui em temperaturas mais elevadas do que o CAP virgem (Tabela 4.5). Esta menor sensibilidade à temperatura é proporcionada pela presença do polímero SBS.

b) Ponto de amolecimento após envelhecimento em RTFOT

Após RTFOT, o comportamento do ponto de amolecimento permanece como antes. CAP2C-I e CAP2LCC amolecem mais facilmente do que CAP virgem (Tabela 4.5), na mesma temperatura (53°C). CAP3SBS amolece em temperatura superior à do CAP virgem.

c) Aumento do ponto de amolecimento

O CAP com polímero SBS apresenta maior valor de PA com relação ao CAP virgem, após RTFOT. Este resultado não era esperado já que a penetração foi maior do que a do CAP virgem (Tabela 4.4). Conclui-se que esta amostra, após RTFOT, é mais sensível à mudança de consistência quando submetida à carga (penetração) do que ao aquecimento (ponto de amolecimento). O aumento máximo do PA, com o envelhecimento RTFOT, deve ser de 8°C para o CAP com penetração na faixa de 50 a 70 (0,1 mm), segundo a ANP. Apenas o CAP modificado com cardanol I apresentou-se fora da faixa - aumento de 10°C. Contudo, o CAP modificado com cardanol teve penetração de 88 (0,1 mm) quando virgem, valor acima da faixa 50/70. Não há uma norma para o comportamento do CAP modificado com aditivos como cardanol e LCC, e este desvio de PA não pode ser considerado crítico.

4.3.3 Suscetibilidade térmica

Para o cálculo da suscetibilidade térmica, foram utilizados os valores de penetração e ponto de amolecimento na fórmula de Pfeiffer e Van Doormaal (1936), que fornece o índice de penetração (IP). O IP está diretamente relacionado à suscetibilidade térmica. O DNIT estabelece a faixa de -1,5 a 0,7 para CAP 50/70 de uso rodoviário (DNIT 095/2006). Os resultados de índice de penetração encontram-se na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - IP do CAP virgem e modificado, antes e após envelhecimento em RTFOT.

IP/AMOSTRA	CAP	CAP2C-I	CAP2LCC	CAP3SBS
Antes do RTFOT	-0,7	-1,8	-1,2	0,8
APÓS RTFOT	-1,3	-0,5	-0,7	0,3

a) Antes do envelhecimento em RTFOT

Antes do RTFOT, CAP modificados com cardanol I e com LCC são termicamente mais susceptíveis do que as demais amostras, ou seja, são mais susceptíveis a mudanças de consistência com o aumento de temperatura. Isto é bom, do ponto de vista prático, já que menos energia é necessária para levar esses materiais à viscosidade adequada, durante o processo de usinagem. A menor suscetibilidade foi obtida para CAP com SBS. O SBS aumenta a consistência do CAP, melhorando sua resistência à deformação permanente.

b) Após envelhecimento RTFOT

Após RTFOT, ambas as amostras de CAP2C-I e CAP2LCC tornaram-se termicamente menos susceptíveis do que o CAP virgem. Do ponto de vista prático isso é desejável já que, após envelhecimento em RTFOT, o qual simula o processo de usinagem, é preferível um CAP com maior resistência à deformação permanente, ou seja, que não sofra mudanças de consistência quando submetido a variações de temperatura. Já a amostra de CAP com SBS teve menor sensibilidade ao aumento de temperatura, tanto antes como após envelhecimento em RTFOT.

De maneira geral, todas as amostras após RTFOT possuem IP situados dentro da faixa aceitável do DNIT para CAP de uso rodoviário, sendo os melhores resultados encontrados para a amostra de CAP3SBS, depois para a de CAP2C-I, e, finalmente, para a de CAP2LCC.

4.3.4 Análises Térmicas

4.3.4.1 Análise termogravimétrica - ATG

O perfil de resistência à degradação térmica das amostras de CAP virgem e modificado, até o limite de 600°C, é mostrado na Figura 4.12. Em todas as análises observou-se a existência, principalmente, de quatro eventos de degradação, nomeados de eventos I, II, III e IV, com diferenças sutis entre ambos nas diferentes amostras. Os eventos I e II são atribuídos à fração maltênica, e os eventos III e IV à fração asfáltica (LUCENA *et al.*, 2004; FERNANDES, 2007). Para uma melhor comparação destes eventos, foram colocadas as derivadas em um único gráfico (Figura 4.13). A derivada é útil para visualização de eventos térmicos de degradação sobrepostos.

Figura 4.12 - Gráfico de perda de massa por ATG e derivada: a) CAP; b) CAP2C-I; c) CAP2LCC; d) CAP3SBS.

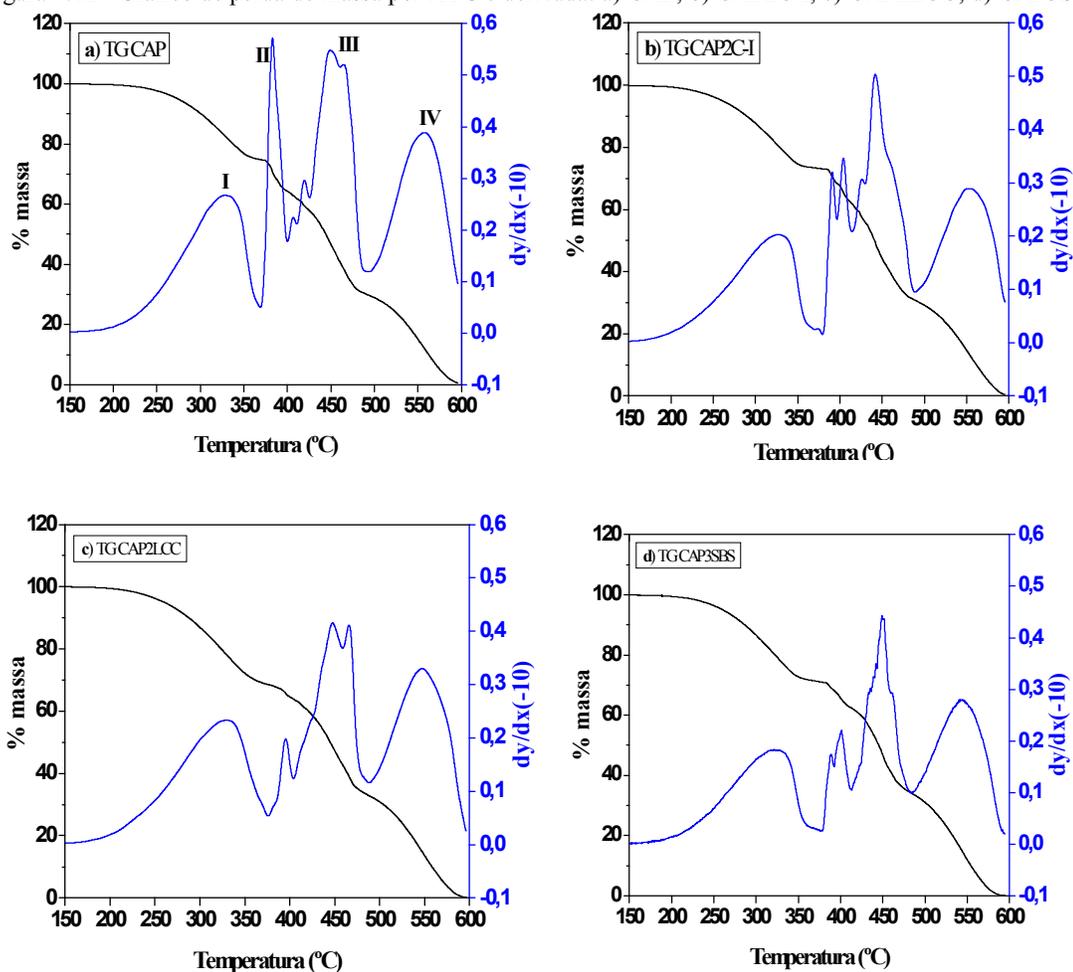
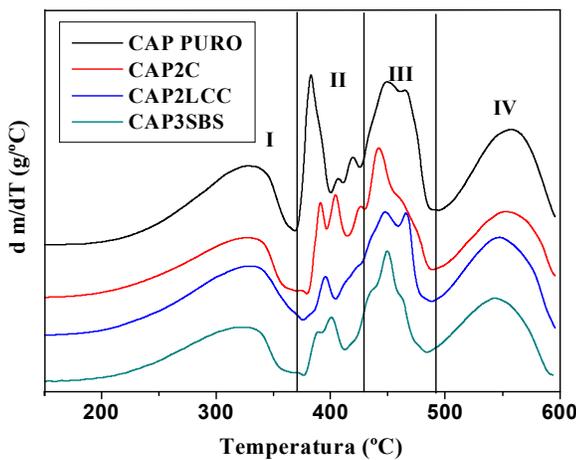


Figura 4.13 - Derivada da variação de massa versus temperatura, para CAP virgem e modificado.



É possível perceber, no gráfico de derivadas da Figura 4.13, que os eventos de decomposição II e III parecem menores, para todas as amostras com aditivos, com relação à

amostra de CAP sem aditivo (CAP virgem). Esta observação é constatada pelos valores de percentagem de degradação para as quatro etapas, dispostas na Tabela 4.7. Já os eventos I e IV são menores para o CAP em relação às demais amostras.

Tabela 4.7 - Percentagem de decomposição de cada evento e de resíduos.

Amostra	Percentagem de degradação do evento						Resíduos (%)
	I	II	III	IV	II + III	I + IV	
CAP	25,1	10,5	34,3	29,0	44,8	54,1	1,1
CAP2C-I	26,8	6,2	31,3	30,3	37,5	57,1	5,4
CAP2LCC	31,3	4,7	30,7	32,7	35,4	64,0	0,6
CAP3SBS	28,4	9,0	28,4	33,9	37,4	62,3	0,3

Nas temperaturas de até 600°C, a porcentagem de resíduos foi maior para a amostra de CAP modificado com cardanol obtido pelo método I. Contudo, temperaturas tão altas não têm relação com o desempenho do CAP no campo. Para a faixa de temperatura de trabalhabilidade, ambas as amostras têm o mesmo comportamento, uma vez que a menor temperatura de decomposição encontrada foi de 324°C (Tabela 4.8). Conseqüentemente, ambas as amostras possuem bom desempenho quanto à resistência a degradação, na faixa de temperatura correspondente à trabalhabilidade.

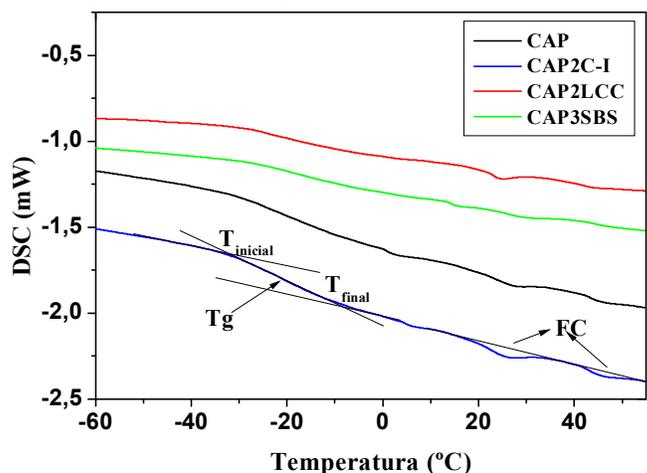
Tabela 4.8 - Temperatura máxima de decomposição (Td) dos eventos, e percentagem de resíduos a 600 °C

Amostra/Eventos	Td (°C)			
	1°	2°	3°	4°
CAP	330	383	449	557
CAP2C	327	403	441	553
CAP2LCC	329	395	447	547
CAP3SBS	324	401	450	544

4.3.4.2 Calorimetria exploratória diferencial - DSC

Segundo Benbouzid e Hafsi (2008), em um único experimento realizado por DSC é possível obter dois parâmetros: a) a temperatura de transição vítrea (Tg), atribuída aos aromáticos e saturados que não cristalizam; b) as frações cristalizáveis (FC), atribuídas aos n-alcenos que cristalizam. O gráfico da Figura 4.14 mostra as curvas de DSC obtidas para as amostras de ligante não envelhecidas. A Tg foi calculada pelo valor médio entre T_{final} (T_{andset}) – T_{inicial} (T_{onset}), ou seja, o ponto médio da variação da capacidade calorífica. Geralmente, a Tg situa-se na região de -60 a -10°C (BENBOUZID e HAFSI, 2008), a depender da natureza do ligante.

Figura 4.14 - Curvas DSC para amostras de ligante antes do envelhecimento em RTFOT.



A percentagem das frações cristalizáveis foi obtida de acordo com a Equação 4.1, considerando o valor da área da região identificada no gráfico da Figura 4.14, correspondente à variação de entalpia (ΔH_{ob}) de dissolução das moléculas parafínicas ou de n-alcenos. Já constante de 200 J/g corresponde a entalpia de fusão de n-alcenos, em que a cadeia possui 30 a 40 átomos de carbono (CLAUDY *et al.*, 1991; MASSON *et al.*, 2005; MOTHÉ, 2009).

$$Fc\% = (\Delta H_{obs} \times 100) / 200 \quad \text{Equação 4.1}$$

Sabe-se que os n-alcenos são responsáveis por tornar o ligante termicamente susceptível. Além do mais, estas moléculas proporcionam baixa adesão entre ligante-agregados, portanto, é desejável um menor teor de frações cristalizáveis. A Tabela 4.9 mostra, resumidamente, as frações cristalizáveis e a Tg para as amostras de ligante.

Tabela 4.9 - Tg e FC para amostras de ligante antes do envelhecimento em RTFOT.

Evento	CAP	CAP2C-I	CAP2LCC	CAP3SBS
Tg (°C)	-19	-21	-18	-15
ΔH_{ob} (mJ/g)	-69,9	-72,8	-42,5	-78,6
FC (%)	0,04	0,04	0,02	0,04

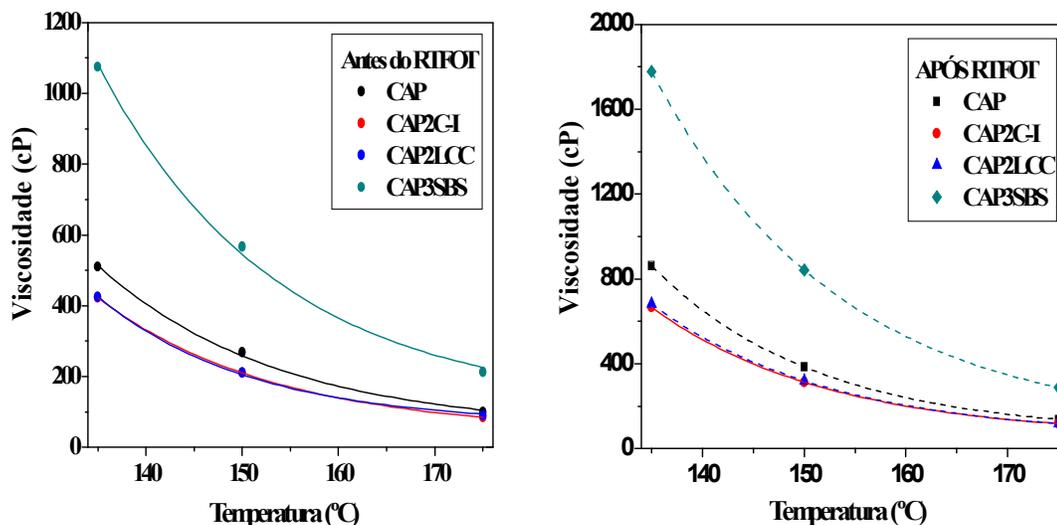
Valores de FC abaixo de 6% são considerados baixos, não acarretando trincas térmicas no pavimento em baixas temperaturas (BRULÉ *et al.*, 1992; LUCENA, 2005). Todas as amostras utilizadas neste estudo apresentaram valores aceitáveis de FC. Fernandes (2011) encontrou um evento de FC correspondente a 0,24% em CAP modificado com 2% de LCC. Neste trabalho, observou-se que a temperatura correspondente a Tg foi diminuída para o CAP com cardanol em relação ao CAP virgem. Já para a amostra de CAP com LCC e de CAP com

SBS houve aumento da temperatura correspondente a T_g . Contudo, todas se mostram adequadas para aplicação no campo, já que o maior valor de T_g , que foi de -15°C , é superior à temperatura encontrada na maioria das regiões brasileiras durante a maior parte do ano.

4.3.5 Viscosidade Brookfield e medidas

A dependência da viscosidade, dos diferentes CAP, com a temperatura está exibida nos gráficos da Figura 4.15. O comportamento das viscosidades das amostras é semelhante, antes e após RTFOT.

Figura 4.15 - Viscosidade versus temperatura das amostras de CAP, antes e após envelhecimento em RTFOT.

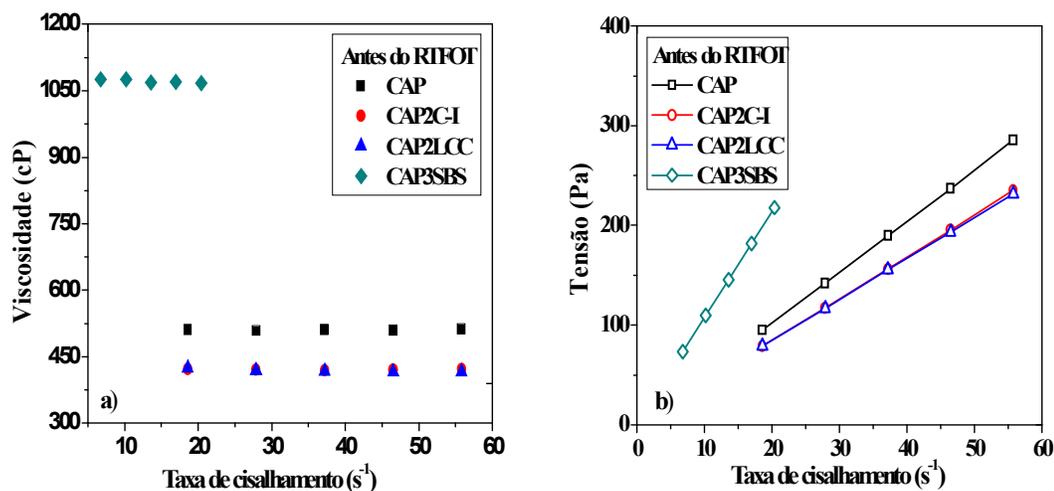


Os CAP modificados com “óleos” aromáticos, como o LCC e o cardanol, apresentaram menores valores de viscosidade com relação ao CAP virgem. Maiores viscosidades foram obtidas para as amostras de CAP modificadas com SBS. Cardanol influencia o comportamento da viscosidade do CAP de forma igual ao LCC, como pode ser visto pela sobreposição de suas curvas. Com o aumento da temperatura, há uma redução nas diferenças de viscosidades de todas as amostras (Figura 4.15), ou seja, as viscosidades tendem a se aproximar com o aumento da temperatura. Em termos práticos, o melhor resultado foi encontrado para CAP modificados por cardanol e por LCC já que suas baixas viscosidades implicariam em menor energia para levá-los à viscosidade adequada durante a construção do pavimento, no processo de usinagem e bombeamento do CAP.

4.3.5.1 Comportamento de fluxo

O comportamento de fluxo para as amostras não envelhecidas pode ser visto na curva de viscosidade – viscosidade versus taxa- e curva de fluxo - tensão versus taxa - da Figura 4.16. As curvas de viscosidade e de fluxo possuem mesma tendência, antes e após RTFOT, motivo pelo qual se optou por colocar apenas os gráficos para as amostras antes do RTFOT. Observa-se que as amostras de CAP, CAP2C-I e CAP2LCC apresentam comportamento típico de fluidos Newtonianos na faixa de temperatura em que as viscosidades foram medidas, ou seja, a viscosidade independe da taxa de cisalhamento e a tensão aumenta linearmente com a taxa de cisalhamento.

Figura 4.16 - Curva de viscosidade (a) e de fluxo (b) do CAP virgem e modificado, antes e após envelhecimento em RTFOT.



Embora as viscosidades de CAP3SBS sejam independentes da taxa de cisalhamento, na faixa de temperatura em que foram medidas, comportando-se estas amostras como fluidos Newtonianos, CAP modificado com SBS comporta-se como fluido pseudoplástico, quando é analisado em uma faixa maior de taxa. (LUCENA, 2005). Diversos autores relataram o comportamento de fluido Newtoniano para CAP virgem e de não-Newtoniano, do tipo pseudoplástico, para CAP modificado com polímeros. Para estes fluidos, a viscosidade diminui e a tensão aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. Uma melhor evidência do comportamento do fluxo destas amostras poderia ser obtida operando-se em uma faixa de taxa de cisalhamento mais abrangente, utilizando-se *spindles* de tamanhos diferentes, ou temperaturas mais baixas ou, ainda, uma combinação destes. Lucena (2005) e Bringel (2007) realizaram medidas de viscosidade numa maior faixa de temperatura, e obtiveram taxas de

cisalhamento mais baixas, com as quais foi possível uma melhor visualização do comportamento pseudoplástico do CAP modificado com SBS.

4.3.5.2 Efeito do envelhecimento

A Tabela 4.10 exibe os valores de viscosidade a 135°C, antes e após RTFOT, bem como a percentagem de variação (PV), calculada de acordo com a equação 4.2. Quanto maior a PV, maior é o envelhecimento.

Tabela 4.10 - Viscosidade a 135°C para CAP virgem e modificado e seus respectivos IE e PV, antes e após envelhecimento em RTFOT

Amostra	Viscosidade a 135°C		
	Antes RTFOT	Após RTFOT	PV (%)
CAP	510	855	67,6
CAP2C-I	420	663	57,9
CAP2LCC	416	679	63,2
CAP3SBS	1070	1763	64,8

$$PV = \frac{\text{viscosidade}_{\text{após RTFOT}} - \text{viscosidade}_{\text{antes RTFOT}}}{\text{viscosidade}_{\text{antes RTFOT}}} \times 100 \quad \text{Equação 4.2}$$

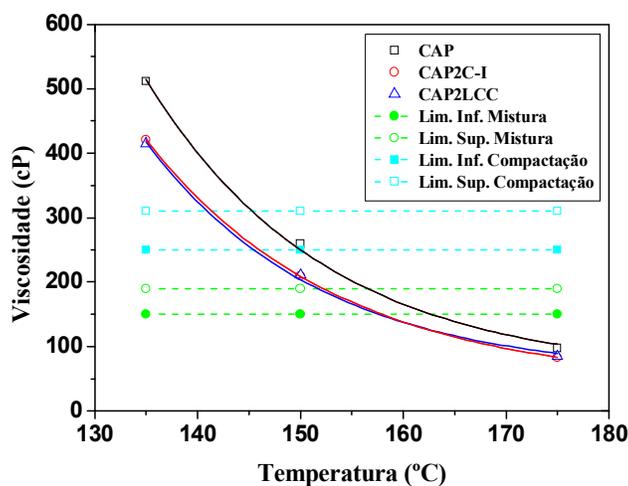
De acordo com os dados da Tabela 4.10, as amostras de CAP2C-I e CAP2LCC exibiram menores valores de PV. Isto indica que elas tiveram menor variação de viscosidade com o envelhecimento, ou que estas amostras envelheceram menos, já que o aumento de viscosidade implica em maior atrito entre as camadas moleculares durante o fluxo, o que pode ser causado por moléculas mais ramificadas, ou moléculas maiores e com maior interação entre si (mais polares), como os asfaltenos. A menor variação de viscosidade é devida ao efeito antioxidante do cardanol e do LCC. No entanto, uma maior variação de viscosidade - maior PV - foi observada para as amostras de CAP virgem, provavelmente, devido à maior quantidade de asfaltenos formados com o envelhecimento. Já a amostra de CAP3SBS teve menor variação de viscosidade do que a de CAP virgem, porém maior variação do que a de CAP2C-I e CAP2LCC.

4.3.5.3 Temperatura de usinagem e compactação - TUC

A Figura 4.17 exibe o gráfico utilizado no cálculo da temperatura de usinagem e compactação dos CAP. As viscosidades foram medidas nas temperaturas de 135, 150 e 175°C,

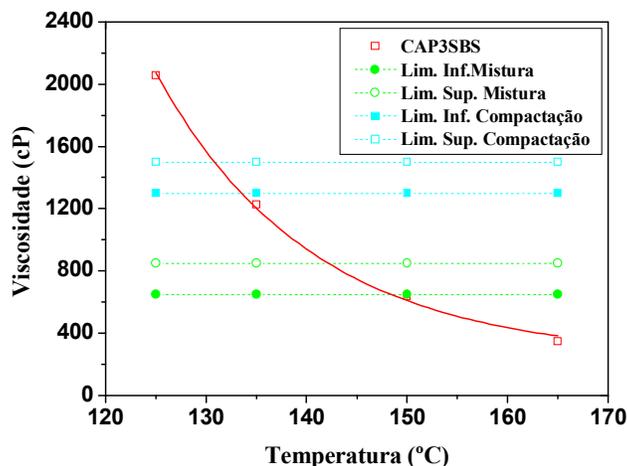
no *spindle* 21, e na rotação de 60 RPM, para amostras que apresentam comportamento de fluido newtoniano (CAP, CAP2C-I e CAP2LCC). A faixa de viscosidade para realização da mistura (usinagem) e compactação deste tipo de ligante, corresponde a $0,17 \pm 0,02$ Pa.s (170 ± 20 cP) e $0,28 \pm 0,03$ Pa.s (280 ± 30 cP), respectivamente. A rotação de 60 RPM foi selecionada para garantir que o torque estivesse entre 10 e 98%, como estabelece a norma ASTM D4402. A norma ASTM D2493-09 estabelece o procedimento para confecção destes gráficos, recomendando plotar-se a viscosidade em log-log e a temperatura em log. Contudo, não foi observada divergência dos valores de TUC, quando se utilizou escala logarítmica ou real, motivo pelo qual se optou por esta em detrimento daquela.

Figura 4.17 - Obtenção da TUC: fluidos newtonianos.



A Figura 4.18 mostra o gráfico utilizado no cálculo da TUC para amostras de CAP modificado com SBS, nas temperaturas de 125, 135, 150 e 175°C, no *spindle* 27 e na rotação de 60 RPM.

Figura 4.18 - Obtenção da TUC: fluidos não-Newtonianos.



A temperatura de usinagem e compactação para CAP modificado com polímeros deve ser determinada utilizando-se o método simplificado estabelecido por Bahia *et al.* (2001) e Khatri *et al.* (2001), o qual requer $1,4 \pm 0,1$ Pa.s (1400 ± 100 cP) para a compactação e $0,75 \pm 0,1$ Pa.s (750 ± 100 cP) para a usinagem. O *spindle 27* foi escolhido para garantir que o torque se situe entre 10 e 98%, conforme estabelece a norma ASTM D4402, e as temperaturas foram selecionadas de maneira que as viscosidades ultrapassassem os limites superiores e inferiores da faixa de TUC. A Tabela 4.11 mostra os valores extremos de TUC, bem como o valor médio.

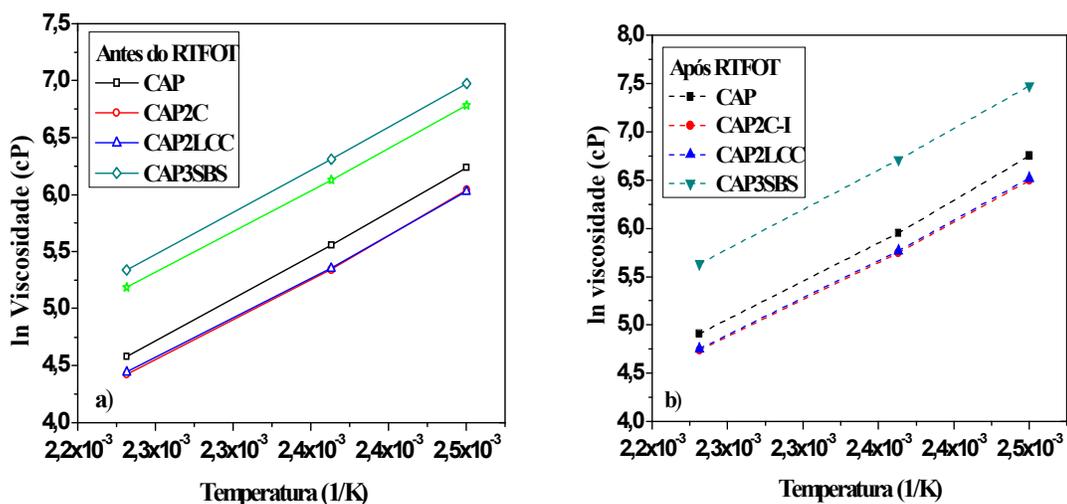
Tabela 4.11 - Valores de TUC encontrados para amostras de CAP virgem e modificado.

Amostra	Faixa de Mistura (°C)	Valor médio (°C)	Faixa de compactação (°C)	Valor médio (°C)
CAP	156-163	160	145-150	148
CAP2C-I	152-158	155	141-146	144
CAP2LCC	152-158	155	141-145	143
CAP3SBS	142-148	145	131-134	133

Todas as amostras modificadas apresentaram valores de TUC ligeiramente menores do que o do CAP virgem. Altos valores de TUC comprometem a saúde ocupacional dos trabalhadores porque provocam a emissão de substâncias voláteis, como também o envelhecimento do ligante. Os aditivos utilizados neste trabalho não comprometeram o ligante neste aspecto.

4.3.5.4 Energia de ativação de fluxo - E_f

A energia de ativação de fluxo para o CAP virgem e o modificado, antes e após envelhecimento em estufa RTFOT, foi calculada multiplicando-se o coeficiente angular das retas, obtido dos gráficos da Figura 4.19, pela constante universal dos gases ($R=8,314$ J/Kmol), de acordo com a equação de Arrhenius, conforme abordado no subcapítulo 2.4.5.1.2. Os valores de viscosidade utilizados na construção dos gráficos foram selecionados na rotação de 60 RPM para amostras não envelhecidas, e de 50 RPM para amostras envelhecidas em estufa RTFOT, porque apresentaram os maiores valores de torque, dentro da faixa aceitável, de acordo com a norma ASTM D4402 (10-98%), garantindo uma boa correlação linear até a segunda casa decimal ($R^2 = 0,99$). As energias de ativação de fluxo, encontradas para todas as amostras, estão mostradas na Tabela 4.12.

Figura 4.19 - Gráfico de $\ln \eta$ versus $1/T$ para amostras antes (a) e após (b) envelhecimento em RTFOT.Tabela 4.12 - E_f para amostras de CAP, antes e após envelhecimento em RTFOT.

Amostra/Etapa	CAP	CAP2C-I	CAP2LCC	CAP3SBS
E_f Antes do RTFOT (kJ/mol)	63	61	60	62
E_f Após RTFOT (kJ/mol)	70	67	67	70

Antes do envelhecimento em RTFOT, todas as amostras de CAP modificados exibiram E_f ligeiramente inferior ao do CAP virgem. Conseqüentemente, tais amostras têm suas viscosidades menos facilmente alteradas quando submetidas a variações de temperatura - menor inclinação da reta (Figura 4.19), e pode-se dizer que suas suscetibilidades térmicas são menores. Já após o envelhecimento em RTFOT, as amostras de CAP2C-I e CAP2LCC continuam tendo E_f menor do que a do CAP virgem, contudo CAP3SBS apresenta E_f igual à do CAP virgem, portanto, a mesma suscetibilidade deste.

Coe e Cui (2001) utilizaram a E_f como parâmetro para estimar a suscetibilidade térmica. Seus resultados estiveram na faixa de 44 a 90 kJ/mol. Quanto maior é a E_f , maior é a suscetibilidade térmica, uma vez que a inclinação da reta do gráfico de \ln da viscosidade versus temperatura é maior, o que indica uma maior variação de viscosidade. Estes autores afirmam que CAP modificado com polímeros possuem maior E_f devido ao maior entrelaçamento e interação que os polímeros possuem. Os valores de E_f para CAP envelhecido também são maiores, devido ao aumento da quantidade de asfaltenos, moléculas polares, que interagem mais intensamente, sendo, conseqüentemente, maior a temperatura necessária para se sobrepor o efeito das forças intermoleculares. Outros autores também têm utilizado este parâmetro para

analisar a suscetibilidade térmica de ligantes asfálticos (MAZE, 1996; PARTL e FRANCKEN, 1998; PELLINEN *et al.*, 2002).

4.3.5.5 Comparação da suscetibilidade térmica obtida por E_f e por IP

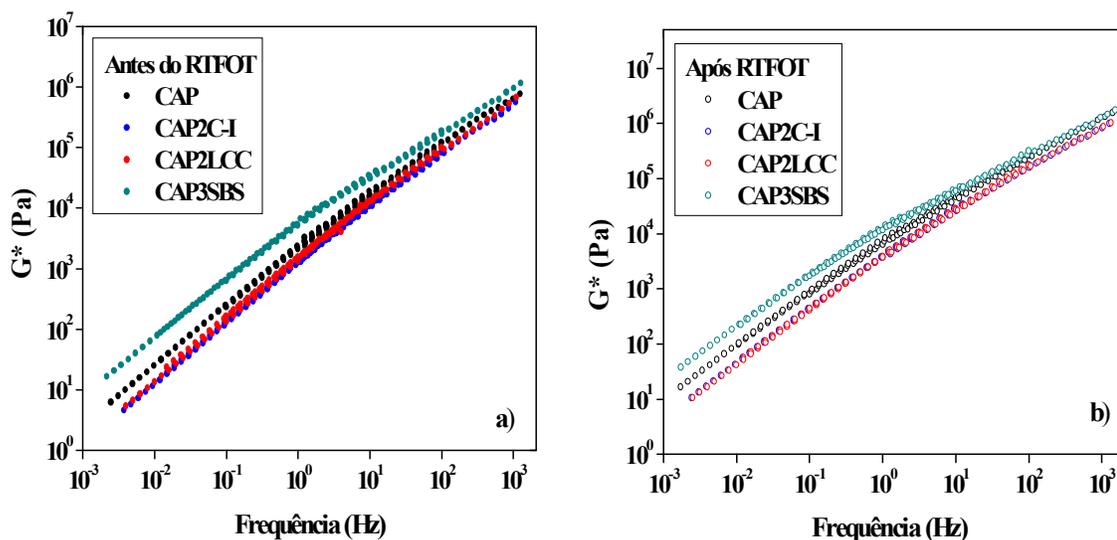
É sabido que a adição de polímeros aumenta a viscosidade e a elasticidade do ligante, tornando-o mais consistente e menos susceptível termicamente em temperaturas intermediárias (COI e CUI, 2001). Por outro lado, aditivos de natureza surfactante como LCC e seus derivados, aumentam a suscetibilidade em temperaturas intermediárias. De acordo com os resultados de índice de penetração (IP), apresentados no subcapítulo 4.3.3, SBS torna o CAP menos susceptível e LCC e cardanol tornam o CAP mais susceptível. Contudo, quando se mede a suscetibilidade por meio da viscosidade, e equação de Arrhenius, CAP3SBS tem suscetibilidade próxima a de CAP virgem. Já CAP2C-I e CAP2LCC tem suscetibilidade inferior ao CAP virgem. Parece um engano medir a suscetibilidade por meio dos valores de viscosidade, a altas temperaturas e inferir o mesmo comportamento para o ligante em temperaturas intermediárias. Vale lembrar que o método de Pfeiffer, para determinação de IP, leva em consideração a mudança na consistência do CAP, por um carregamento aplicado (penetração) e pela sensibilidade à temperatura (ponto de amolecimento), em temperaturas intermediárias (abaixo de 60 °C). Já o método citado por Coe e Cui (2001), e outros pesquisadores, leva em consideração a mudança na consistência do CAP apenas pela mudança de viscosidade com a temperatura, em altas temperaturas (acima de 100°C). Portanto, parece um engano medir também a suscetibilidade por meio dos valores de viscosidade, a altas temperaturas e inferir o mesmo comportamento para o ligante em temperaturas intermediárias.

4.3.6 Medidas obtidas em reômetro de cisalhamento dinâmico - DSR

4.3.6.1 Rigidez ou módulo complexo (G^)*

O módulo complexo (G^*) é uma medida da rigidez dos materiais ou medida da resistência à deformação pela aplicação de uma tensão. A variação de G^* em função da frequência, na temperatura de referência de 60°C, para amostras de CAP, virgem e modificado, antes e após envelhecimento em RTFOT, pode ser visualizada nos gráficos da Figura 4.20.

Figura 4.20 - G^* versus frequência (Hz) para amostras antes (a) e após (b) envelhecimento em RTFOT.



a) *Efeito do Cardanol e LCC*

Observou-se que a adição de cardanol e de LCC diminuiu a rigidez do CAP, provavelmente, devido à propriedade surfactante destes produtos, os quais contribuem para aumentar a fase oleosa formada por compostos aromáticos e saturados. A redução da rigidez torna o CAP mais susceptível a deformações permanentes quando este é submetido ao carregamento e a altas temperaturas nas rodovias. Todavia, como visto anteriormente nos ensaios de viscosidade, proporciona economia de energia por possibilitar trabalhabilidade a temperaturas inferiores. Além do mais, menores temperaturas implicam em menor oxidação e redução das emissões de substâncias voláteis prejudiciais à saúde dos operários (FAXINA, 2006).

b) *Efeito do SBS*

A adição do polímero SBS aumentou a rigidez e, portanto, tornou o CAP mais resistente à deformação permanente. Embora o SBS aumente a rigidez, isso não implica que maiores temperaturas devam ser utilizadas para melhorar a trabalhabilidade, como, por exemplo, durante a usinagem e compactação. Estudos mostraram (KATRI *et al.*, 2001; BAHIA *et al.*, 2001) que CAP modificados com polímeros têm comportamento não Newtoniano ou pseudoplástico. Neste caso, a viscosidade depende da taxa de cisalhamento, o que torna possível levá-los à viscosidade adequada para usinagem e compactação, em temperaturas mais baixas.

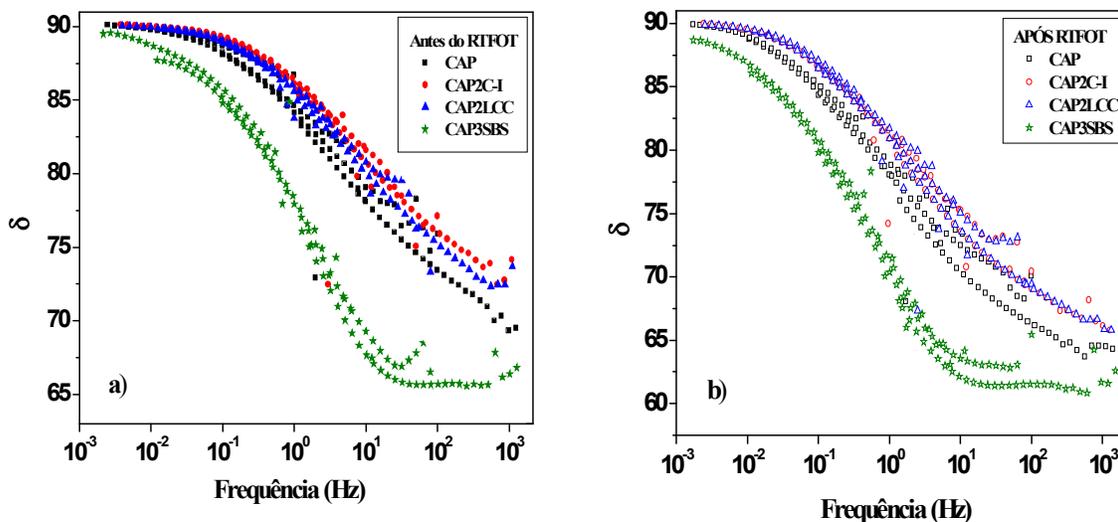
c) *Análise em conjunto*

Um aspecto relevante a se destacar é o das diferenças de rigidez quando se observam diferentes regiões de frequência e, conseqüentemente, de temperaturas. A baixas frequências, ou altas temperaturas, as amostras com SBS apresentaram aumentos discrepantes de rigidez, quando comparadas ao CAP virgem, e as amostras com aditivos aromáticos tiveram sua rigidez reduzida. Já a altas frequências, correspondentes a baixas temperaturas, todas as curvas tendem a se sobrepor, conseqüentemente, a rigidez varia de forma muito menos pronunciada, não se diferenciando, significativamente, do CAP virgem. Isto indica que o ligante modificado não se torna muito frágil, quando aplicado a baixas temperaturas, com relação à formação de trincas térmicas. Resumidamente, os aditivos praticamente não alteram o comportamento a baixas temperaturas. SBS deixa o ligante mais resistente à deformação permanente, e os aditivos aromáticos aumentam os riscos de deformação permanente, a altas temperaturas.

4.3.6.2 *Ângulo de fase (δ)*

A variação do ângulo de fase em função da frequência é mostrada no gráfico da Figura 4.21. Quanto mais próximo de 0° , mais elástico é o material e quanto mais próximo de 90° , mais viscoso é o seu comportamento.

Figura 4.21 - Gráfico de ângulo de fase (δ) versus frequência (Hz) para amostras antes (a) e após (b) envelhecimento em RTFOT.



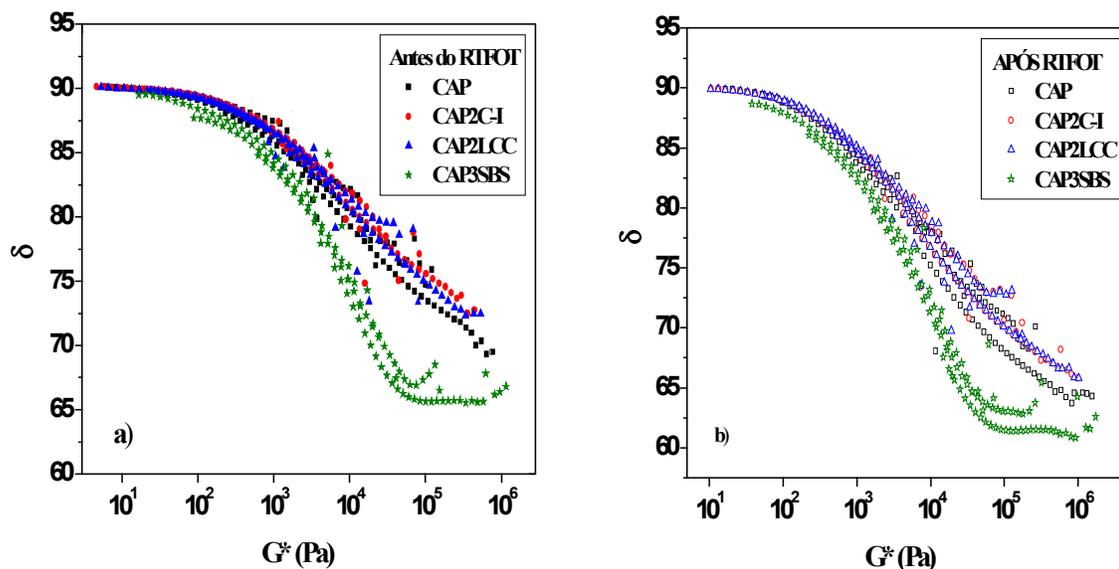
A baixas frequências, ou altas temperaturas, as amostras exibem comportamento mais viscoso (maior δ). Na transição de baixas frequências para altas frequências, há uma queda

acentuada do caráter viscoso e um aumento da elasticidade, evidenciados pelos menores valores de δ . Além disso, as curvas de δ antes e após envelhecimento em RTFOT, são semelhantes. Em toda a faixa de frequência, as amostras de CAP com cardanol e com LCC apresentam maiores valores de δ , o que indica que estas amostras têm comportamento mais viscoso. Contudo, na região de altas temperaturas ou de baixas frequências, ambas as amostras tendem a se comportar de maneira semelhante quanto ao parâmetro δ . Isto porque δ já está na condição limite, ou seja, próximo a 90° . Comparando as amostras, é possível concluir que CAP3SBS é mais resistente à deformação permanente, enquanto que o CAP virgem, o CAP com cardanol e o CAP com LCC são mais susceptíveis às deformações permanentes.

4.3.6.3 Curvas black

A curva do ângulo de fase versus rigidez pode ser visualizada por meio de curvas *Black* (Figura 4.22).

Figura 4.22 - Curva black para amostras antes (a) e após (b) envelhecimento em RTFOT.



Para um mesmo valor de G^* em toda a curva, as amostras de CAP virgem e de CAP modificado com cardanol e com LCC têm valores de δ muito próximos. Já o CAP modificado com SBS tem menor valor de δ do que as demais amostras, com distinção maior em altas frequências, o que é característico de material com comportamento mais elástico. Após envelhecimento em RTFOT, não há alteração do perfil destas amostras.

4.3.6.4 Resumo das propriedades reológicas obtidas em DSR

Considerando o desempenho no campo, pela análise dos gráficos de G^* (Figura 4.20), δ (Figura 4.21) e curvas *Black* (Figura 4.22), pode-se concluir que, a baixas frequências e altas temperaturas, o CAP aditivado com o polímero SBS é mais resistente à ocorrência de deformação permanente, por apresentar maiores valores de G^* , e menores valores de δ , enquanto cardanol e LCC tornam o CAP mais susceptível à ocorrência de deformação permanente. Para estas amostras, os valores de G^* são menores do que o do CAP virgem e os de δ são maiores.

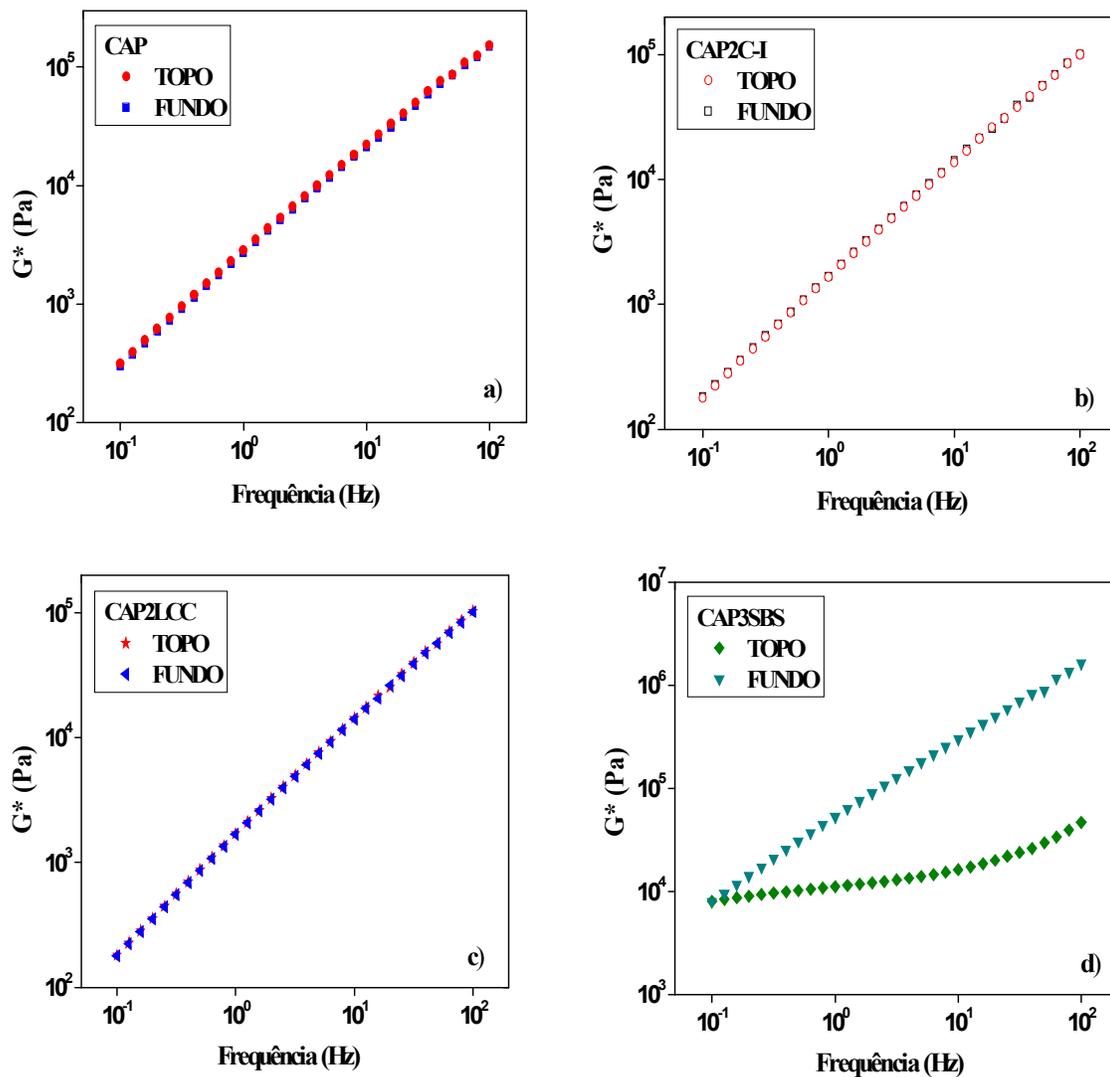
A região para análise de resistência a trinca térmica é a de altas frequências ou baixas temperaturas. As curvas de δ versus frequência (Figura 4.21) e versus G^* (Figura 4.22) fornecem uma melhor visualização desta propriedade. Pode-se observar que CAP com cardanol e com LCC se comportam de maneira semelhante ao CAP sem aditivo, com leve sobreposição das curvas. Ambos são menos resistentes a trincas térmicas do que CAP com SBS.

4.3.6.5 Estabilidade a estocagem

A compatibilidade entre CAP e aditivo foi analisada utilizando-se como parâmetro o G^* obtido por varredura de frequência em DSR. A Figura 4.23 mostra os gráficos de G^* versus frequência, medida na temperatura de 60°C, para porções do CAP virgem e do CAP modificado, coletadas do topo e do fundo de um tubo de alumínio, o qual continha as amostras que foram estocadas. Não há separação de fases para as amostras de CAP virgem e CAP modificados com cardanol I e LCC, no ensaio de estabilidade à estocagem. Problemas de separação de fases ocorrem, frequentemente, com CAP modificado com o polímero SBS (LU e ISACSSON, 1997; HAMID *et al.*, 2008). Para o CAP modificado com 3% de SBS ocorreu a separação de fases. A fase do topo é mais rica em polímero e a parte do fundo é rica em asfaltenos (Figura 4.23, d).

Segundo Hamid *et al.* (2008), em misturas de CAP modificado com SBS em um teor acima de 8%, prevalecem as propriedades do SBS. No ensaio de estabilidade à estocagem, devido à diferença nos parâmetros de solubilidade e nas densidades do SBS e do ligante asfáltico, e em decorrência da alta temperatura e do estado estático, gotas de SBS fundido dispersas no asfalto acumulam-se e flutuam na superfície do ligante (BRINGEL, 2007 *apud* WEN *et al.*, 2002). O acúmulo de SBS, no topo, faz com que prevaleçam as propriedades do polímero.

Figura 4.23 – G^* versus frequência (Hz), para CAP (a); CAP2C-I (b); CAP2LCC (c) e CAP3SBS (d).



O cardanol extraído do LCC pelos métodos I e II foi testado como agente compatibilizante de CAP modificado com o polímero SBS. Compostos aromáticos têm sido testados com esta finalidade, como o óleo de xisto (FAXINA, 2006). Lu e Isacson (1997) verificaram que a estabilidade à estocagem é maior para ligantes com maior conteúdo de aromáticos. Rodrigues (2010), ao analisar mistura de ligante asfáltico com SBS e com LCC, verificou que o LCC (2%) proporcionou resultado satisfatório evitando a separação de fases em CAP com 4% de SBS, e diminuindo a separação em mistura de CAP com 4,5% de SBS.

A Figura 4.24 mostra o gráfico de módulo complexo versus frequência, para amostras de CAP3SBS2C-I e de CAP3SBS2C-II, após ensaio de estabilidade à estocagem. Já a Figura 4.25 mostra, adicionalmente, além dos resultados das amostras do CAP3SBS2C-I e do CAP3SBS2C-II, os da amostra de CAP3SBS, para melhor visualização da diferença entre elas

Figura 4.24 - G^* versus frequência (Hz) medida a 60°C para amostras de CAP3SBS2C.

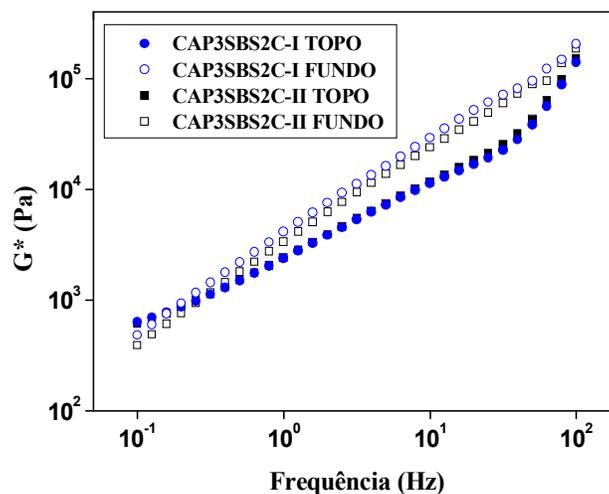
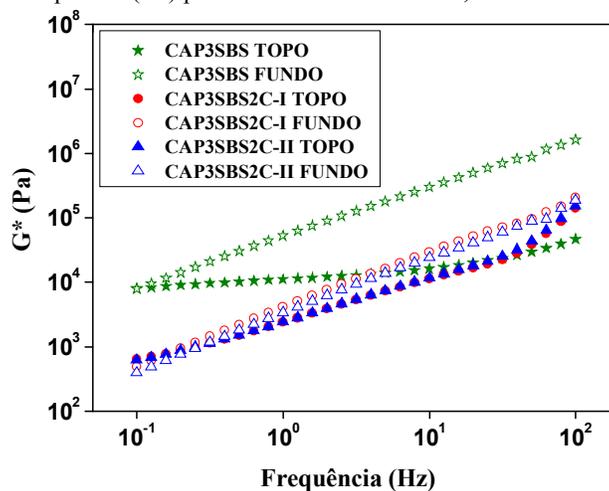


Figura 4.25 - G^* versus frequência (Hz) para amostras de CAP3SBS, CAP3SBS2C-I e CAP3SBS2C-II.



É possível perceber-se que a separação de fases foi menor para as amostras de CAP modificadas com SBS e cardanol (I e II), quando comparadas à do CAP modificado apenas com SBS (Figura 4.25).

Diversos trabalhos têm medido o grau de separação entre fases de misturas CAP/aditivo por meio do índice de separação (IS), definido como o logaritmo da razão entre G^* do fundo e do topo (RODRIGUES, 2010 *apud* LU *et al.*, 1999). Quanto mais próximo de zero, menor é a separação. A tabela 4.13 mostra o G^* do topo e o do fundo, bem como o IS para o CAP3SBS, para o CAP3SBS2C-I e para o CAP3SBS-II, à temperatura de 60°C, e nas frequências de 10 Hz e 100 Hz.

Tabela 4.13 - G^* do topo e do fundo e I_s a 60°C para amostras de CAP3SBS e CAP3SBS2C.

Amostra	G^* a 60°C 10 Hz		G^* a 60°C 100 Hz		I_s	
	Topo	Fundo	Topo	Fundo	10 Hz	100 Hz
CAP3SBS	4,21	4,63	4,67	5,42	0,041	0,065
CAP3SBS2C-I	4,05	4,47	5,15	5,31	0,042	0,014
CAP3SBS2C-II	4,07	4,38	5,19	5,23	0,032	0,003

Os resultados de I_s indicam que houve separação de fases para CAP modificado com SBS e para CAP modificado com SBS e cardanol. Contudo, quando se analisou o I_s na frequência de 10 Hz, o índice de separação de CAP3SBS2C-II foi, aproximadamente, 22% menor do que o do CAP3SBS e o I_s do CAP3SBS2C-I foi cerca de 2% maior. A 100 Hz, o I_s da amostra CAP3SBS2C-II foi cerca de 95% menor, e o I_s de CAP3SBS2C-I foi cerca de 78% menor. Portanto, pode-se concluir que, embora o cardanol (I e II) não tenha evitado a segregação de fases, o cardanol obtido pelo método II foi bastante eficiente em diminuir a separação (95%, a 100 Hz), seguido pelo cardanol obtido pelo método I (78%, a 100 Hz). Resultados semelhantes foram encontrados por Rodrigues (2010) em seu estudo, no qual relata que 1% de LCC foi eficiente para evitar a separação de fases do CAP modificado com 4% de SBS, porém, reduziu pouco a separação de fases em CAP modificado com 4,5% de SBS.

4.3.6.6 Grau de desempenho (Performance Grade - PG)

Os valores de $G^*/\text{sen } \delta$, antes do envelhecimento em RTFOT, foram obtidos em DSR para determinar o grau de desempenho a altas temperaturas, e estão exibidos na Tabela 4.14

Tabela 4.14 - Valores de $G^*/\text{sen } \delta$, obtido em DSR para determinação do PG a altas temperaturas.

Temperatura °C	46	52	58	64	70	76	82	88
$G^*/\text{sen } \delta$ (kPa)								
CAP-I	27,29	11,46	5,09	2,41	1,21	0,66	0,40	0,25
$G^*/\text{sen } \delta$ (kPa)								
CAP2C	17,08	7,22	3,21	1,50	0,73	0,38	0,21	0,13
$G^*/\text{sen } \delta$ (kPa)								
CAP2LCC	15,02	6,40	2,91	1,31	0,63	0,32	0,17	0,10
$G^*/\text{sen } \delta$ (kPa)								
CAP3SBS	50,73	23,46	10,88	5,14	2,52	1,27	0,67	0,38

A Tabela 4.15 mostra a rigidez estática (S) e o coeficiente angular (m), utilizados na determinação do PG a baixas temperaturas. São exibidos os parâmetros a duas temperaturas: a) uma inferior, que não satisfaz os parâmetros S e m; b) uma superior, a qual satisfaz os parâmetros, de acordo com a norma.

Tabela 4.15 - Parâmetros obtidos em BBR para determinação do PG a baixas temperaturas

Amostra/parâmetro	CAP	CAP2C	CAP2LCC	CAP3SBS
Temperatura	-18	-18	-18	-24
S < 300 (MPa)	150	137	192	291
m > 0,3	0,294	0,286	0,298	0,281
Temperatura	-12	-12	-12	-18
S < 300 (MPa)	85,6	79,7	94,1	168
m > 0,3	0,378	0,354	0,398	0,314

A Tabela 4.16 apresenta, resumidamente, os parâmetros a altas e baixas temperaturas, e o respectivo PG, do CAP, do CAP2C-I, do CAP2LCC e do CAP3SBS. A adição dos aromáticos cardanol e LCC, ao CAP, diminui o desempenho a altas temperaturas - de 70°C (CAP virgem) para 64°C, não alterando o desempenho a baixas temperaturas (-12°C). Portanto, os CAP modificados com estes aromáticos são mais susceptíveis a deformações permanentes do que o CAP virgem, contudo, possuem a mesmo desempenho quanto à resistência a trincas térmicas. A adição de SBS aumenta o desempenho do CAP tanto a alta temperatura, de 70°C (CAP virgem) para 76°C (CAP3SBS), como a baixa temperatura, de -12°C (CAP virgem) para -18°C (CAP3SBS), portanto o CAP modificado com SBS tem melhor desempenho do que o CAP virgem.

Tabela 4.16 - PG e parâmetros selecionados na sua determinação.

Amostra/Condição	Alta Temperatura		Baixa Temperatura	PG
	$G^*/\text{sen } \delta > 1,0 \text{ kPa}$	$S < 300 \text{ MPa e } m > 0,3$		
CAP	70		-12	70-22
CAP2C-I	64		-12	64-22
CAP2LCC	64		-12	64-22
CAP3SBS	76		-18	76-28

4.4 Estudo do envelhecimento do ligante

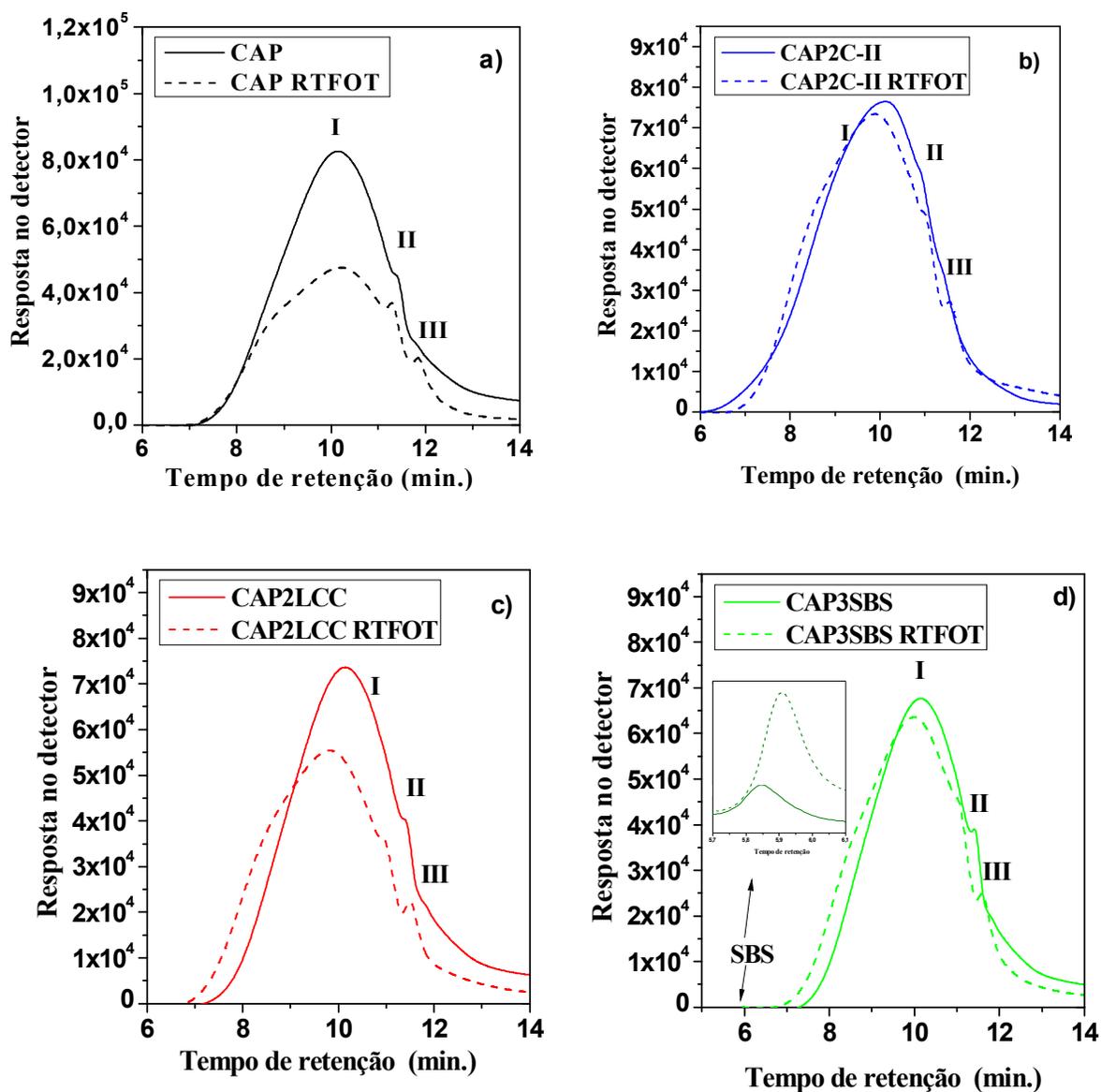
O estudo do envelhecimento do ligante foi realizado por ensaios cromatográficos tipo GPC e TLC-FID, e por espectroscopia na região do infravermelho, com o objetivo de

acompanhar, respectivamente, a variação de massa molar, fração SARA e grupos funcionais provocados pelo envelhecimento.

4.4.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC): determinação da massa molar

A Figura 4.26 mostra os cromatogramas obtidos por GPC. A fração I corresponde a aglomerados de asfaltenos, a fração II a micelas individuais de asfaltenos, a fração III são os maltenos (YEN, 1991; AIREY e BROWN, 1998; BERNUCCI *et al.*, 2010).

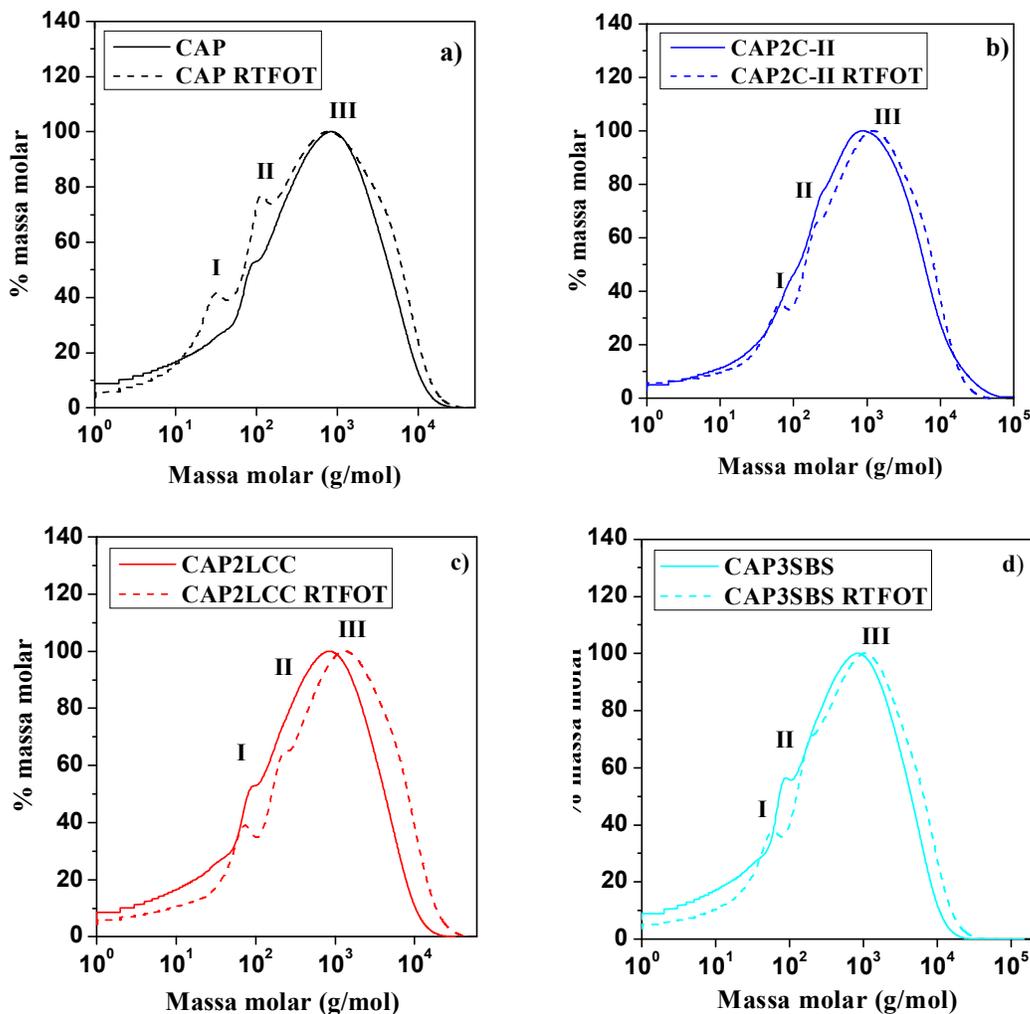
Figura 4.26 - Cromatograma: a) CAP e CAP RTFOT; b) CAP2C-II e CAP2C-II RTFOT; c) CAP2LCC e CAP2LCC RTFOT; d) CAP3SBS e CAP3SBS RTFOT.



O SBS na amostra de CAP3SBS, antes e após o envelhecimento em RTFOT, aparece como um pequeno pico, no intervalo de tempo de retenção entre 5,5 e 6,5 segundos (Figura 4.26, d). A menor intensidade deste pico é devida à baixa concentração do SBS na amostra, e o baixo tempo de retenção é devido à elevada massa molar do polímero, pois, as maiores massas molares são eluídas primeiro na coluna de GPC. Observa-se que, com o envelhecimento em RTFOT, há o deslocamento do pico, correspondente ao SBS, para maiores tempos de retenção. Isto indica que a massa molar do SBS diminui com o envelhecimento, provavelmente, devido à degradação do polímero.

A Figura 4.27 mostra a distribuição de massas molares para cada amostra, antes e após envelhecimento em RTFOT. Na fração I, encontram-se moléculas que possuem menor massa molar, ou seja, os maltenos, enquanto que a fração II é constituída de moléculas individuais de asfaltenos e a fração III de aglomerados de asfaltenos.

Figura 4.27 - Distribuição de Mw: a) CAP e CAP RTFOT; b) para CAP2C-II e CAP2C-II RTFOT; c) CAP2LCC e CAP2LCC RTFOT; d) CAP3SBS e CAP3SBS RTFOT.



Com o envelhecimento há um aumento do conteúdo de moléculas de maior massa molar (Fração III), ou de asfaltenos (Figuras 4.27), evidenciado pelo deslocamento das curvas para a direita. Na Tabela 4.17, são mostradas as massas molares ponderais médias, de todas as frações (I, II e III) em conjunto, bem como a variação percentual. A menor variação foi encontrada para o CAP2C-II (15%). Isto indica que o cardanol II foi eficiente em diminuir a oxidação durante o envelhecimento. A maior variação (43%) foi encontrada para CAP3SBS, devido à degradação das moléculas do polímero SBS, que reduz sua massa molar e consequentemente estas moléculas são incluídas na região de contabilização, ou seja, na região abrangida pela curva de calibração.

Tabela 4.17 - Gráfico do IP do CAP virgem e modificado, antes e após envelhecimento em RTFOT.

Massa Molar	Mw (g/mol)		
	<i>Antes RTFOT</i>	<i>Após RTFOT</i>	<i>Variação Percentual</i>
<i>CAP</i>	1698	2157	27%
<i>CAP2C-II</i>	1613	1860	15%
<i>CAP2LCC</i>	1622	1906	18%
<i>CAP3SBS</i>	1652	2362	43%

Vale lembrar que a oxidação não significa, necessariamente, que esteja havendo incorporação de heteroátomos (N, O, S), da atmosfera, nos constituintes do CAP, ou a formação de duplas entre carbono e heteroátomos das próprias moléculas do CAP. O surgimento de anéis aromáticos condensados, por exemplo, pode ser considerado como oxidação, e é capaz de aumentar a massa molar. Aquele tipo de oxidação é melhor visualizado por espectroscopia no infravermelho, pelas mudanças nas bandas de carbonila formada com o envelhecimento, enquanto este é melhor visualizado por GPC. Esta possibilita a visualização do aumento de massa molar com o envelhecimento, o que pode ocorrer com a condensação de moléculas menores, não significando, necessariamente, incorporação de oxigênio. Portanto, a oxidação, de forma mais genérica, significa a diminuição da densidade eletrônica de uma determinada região de uma molécula. Desta maneira, resinas podem condensar-se formando asfaltenos, e os próprios asfaltenos podem condensar-se formando moléculas ainda maiores.

4.4.1.1 Massa molar dos asfaltenos do CAP virgem e modificado com cardanol II

Os asfaltenos do CAP virgem e do CAP modificado com cardanol obtido pelo método II foram extraídos por meio de uma adaptação da norma IP-143. A Figura 4.28 mostra as curvas

de distribuição das massas molares obtidas por GPC. A Tabela 4.18, apresentada a seguir, mostra a massa molar ponderal média e as massas em gramas, bem como a variação percentual. A fração I (Figura 4.28) corresponde a micelas individuais de asfaltenos, e a fração II a aglomerados de asfaltenos (YEN, 1991; AIREY e BROWN, 1998; BERNUCCI *et al.*, 2010). Pode ser constatado a partir dos resultados de massa (g) e de massa molar (g/mol), da Tabela 4.18, que, com o envelhecimento, houve um maior aumento da massa de asfaltenos do CAP virgem (179%) do que do CAP modificado com cardanol-II (100%). Além do CAP virgem ter asfaltenos com maior massa molar, houve um aumento de 20% destes no CAP, enquanto que, para o CAP2C-II, o aumento do teor de asfaltenos foi de 18%. Isto indica que o cardanol presente no ligante diminuiu a intensidade do envelhecimento, portanto, agiu como antioxidante.

Figura 4.28 - Distribuição de MM dos asfaltenos: a) A-CAP e A-CAP RTFOT; b) A-CAP2C-II e A-CAP2C-II RTFOT.

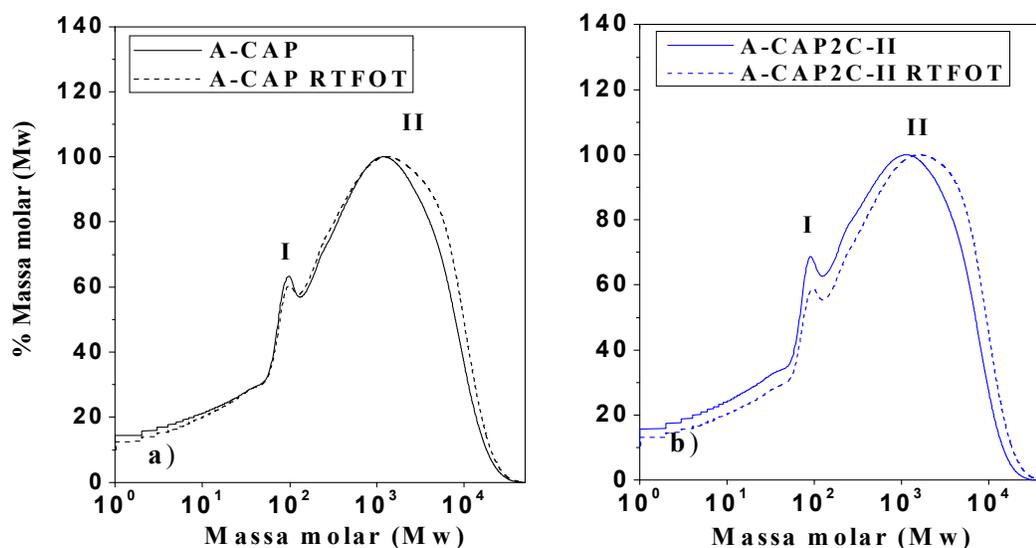


Tabela 4.18 - Massa (g) e massa molar ponderal média (Mw) para CAP virgem e modificado com cardanol II.

Parâmetro/Etapa	Massa (g)		Massa Molar ponderal média	
	CAP	CAP2C-II	Mw CAP	Mw CAP2C-II
Não envelhecido	1,15	1,02	2490	2329
Após RTFOT	3,21	2,03	2983	2739
Mudança	179%	100%	20%	18%

4.4.2 Cromatografia em camada fina com detector de ionização por chama - TLC FID

As análises da fração SARA foram realizadas para quatro amostras estudadas neste trabalho, antes e após RTFOT, pela técnica cromatográfica TLC-FID. As porcentagens das frações obtidas (Tabela 4.19) foram usadas para calcular o índice de instabilidade coloidal (Ic) das amostras. Como pode ser constatado a partir da Tabela 4.19, antes do envelhecimento em RTFOT, a adição de cardanol I e de LCC diminuiu o Ic, que passou de 0,74 (CAP virgem) para 0,66 e 0,69 (cardanol e LCC, respectivamente). O cardanol e o LCC, por terem estruturas aromáticas com grupamentos polares a apolares, agem como surfactantes, tornando o CAP menos viscoso, mais fluido e menos rígido. Estes resultados estão coerentes com os encontrados, anteriormente, nos ensaios de viscosidade *Brookfield* e de rigidez (em DSR).

Tabela 4.19 - Porcentagem das frações SARA, para CAP virgem e modificado, antes do envelhecimento em RTFOT.

% Frações\amostras	CAP	CAP2C-I	CAP2LCC	CAP3SBS
Saturados	15,5	14,5	13,5	10,6
Aromáticos	29,8	35,3	34,8	35,3
Resinas	27,7	25,1	24,3	22,3
Asfaltenos	27,0	25,1	27,4	31,7
Ic	0,74	0,66	0,69	0,73

A Tabela 4.20 mostra as frações das amostras após envelhecimento em RTFOT. As amostras com aditivos aromáticos (cardanol e LCC) tiveram seu Ic maior, até mesmo, do que as amostras modificadas pelo polímero SBS, conseqüentemente, houve um aumento do caráter gel para essas amostras.

Tabela 4.20 - Porcentagem das frações SARA, para CAP virgem e modificado, após envelhecimento em RTFOT.

Frações (%) \ Amostras	CAP RTFOT	CAP2C-I RTFOT	CAP2LCC RTFOT	CAP3SBS RTFOT
Saturados	15,4	14,5	14,5	15,5
Aromáticos	34,2	29,8	34,2	32,8
Resinas	22,8	25,7	22,4	25,3
Asfaltenos	27,6	30,0	28,9	26,4
Ic	0,75	0,80	0,77	0,72

4.4.3 Estudo do envelhecimento do ligante por espectroscopia no infravermelho

4.4.3.1 Efeito do cardanol e do LCC na resistência à oxidação do CAP

As Figuras de 4.29 a 4.32 mostram as amostras de CAP virgem e modificados com cardanol (I e II) e com LCC, não envelhecidos e após envelhecimento em RTFOT e PAV. Como o caminho óptico e a concentração foram padronizados, o aumento de absorbância depende apenas da composição das amostras. Observa-se nas Figuras de 4.29 a 4.32 que, com o envelhecimento, há o aumento das bandas de carbonila e sulfóxido, como esperado.

Figura 4.29 - Espectro FTIR das bandas de carbonila e sulfóxido para amostra de CAP.

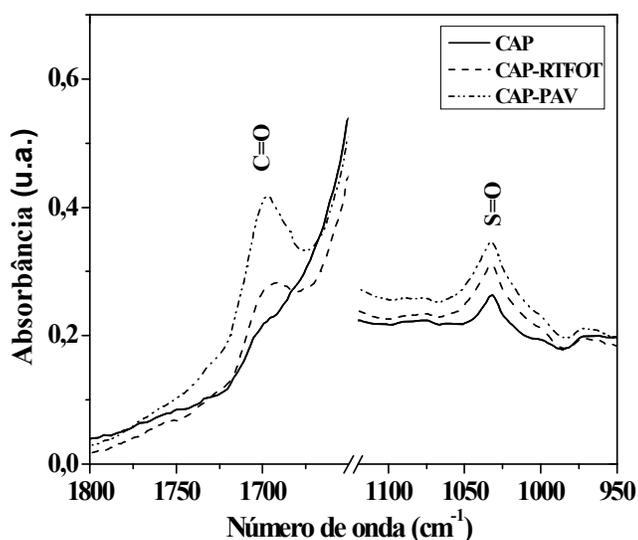


Figura 4.30 - Espectro FTIR das bandas de carbonila e sulfóxido para amostra de CAP2C-I.

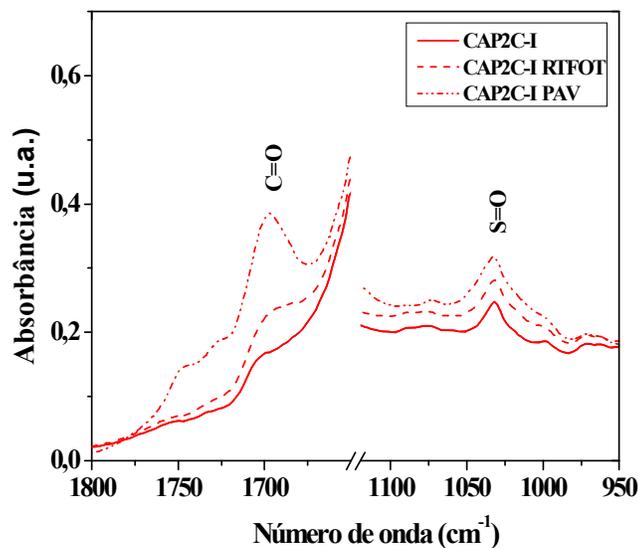


Figura 4.31 - Espectro FTIR das bandas de carbonila e sulfóxido para amostra de CAP2C-II.

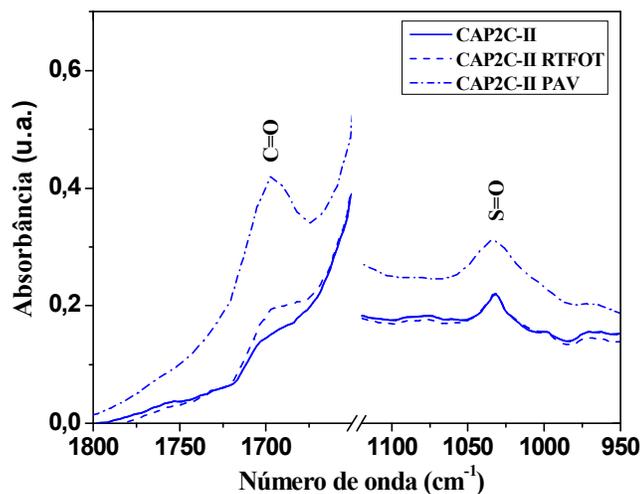
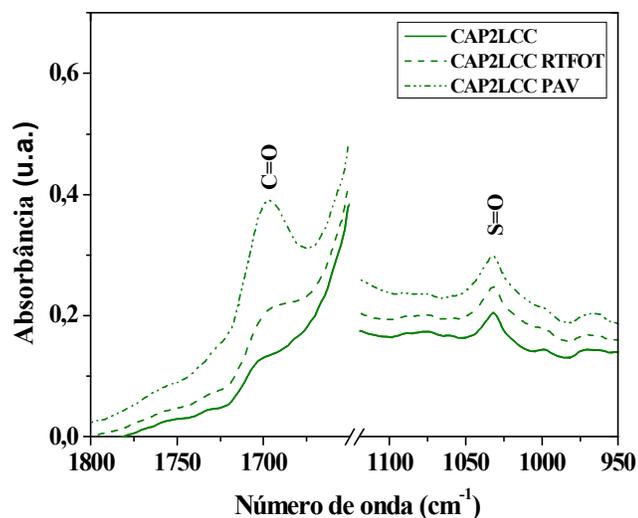
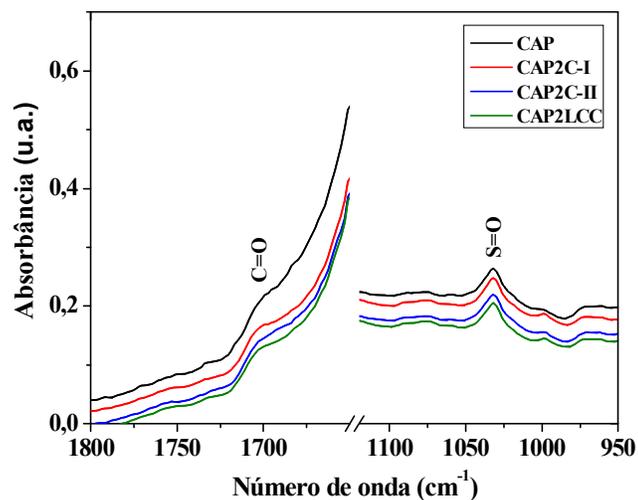


Figura 4.32 - Espectro FTIR das bandas de carbonila e sulfóxido para amostra de CAP2LCC.



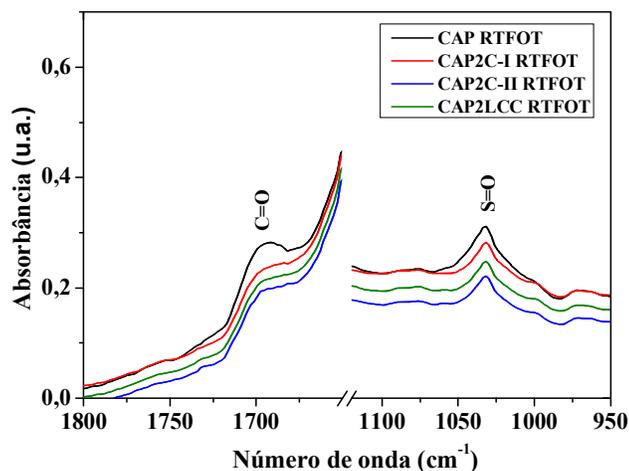
A Figura 4.33 mostra as amostras de CAP virgem e de CAP modificados com cardanol (I e II) e com LCC, antes do envelhecimento simulado, para comparação destes aditivos. Antes do envelhecimento, tanto o cardanol como o LCC tiveram menores intensidades das bandas de carbonila e sulfóxido. Isto indica que os aditivos preveniram alguma oxidação, antes mesmo do envelhecimento simulativo em RTFOT e em PAV. A maior quantidade de produtos de oxidação do CAP virgem - maior banda - pode ter surgido nas etapas de aquecimento desta amostra, para fazê-la fluir, quando se separa uma porção para análise. Observa-se, ainda no gráfico, que o melhor efeito foi proporcionado pelo LCC, depois pelo cardanol extraído pelo método II, seguido do cardanol extraído pelo método I.

Figura 4.33 - Espectro FTIR para CAP virgem e modificado com cardanol e LCC, antes do envelhecimento em RTFOT.



A Figura 4.34 exibe as amostras de CAP virgem e de CAP modificados com Cardanol (I e II) e com LCC, após envelhecimento em RTFOT. Neste caso, o cardanol extraído pelo método II mostrou um potencial antioxidante melhor do que os demais aditivos, seguido pelo LCC, e este seguido pelo cardanol extraído pelo método I. As maiores bandas de absorção - maior envelhecimento - foram observadas para a amostra sem nenhum aditivo, como esperado.

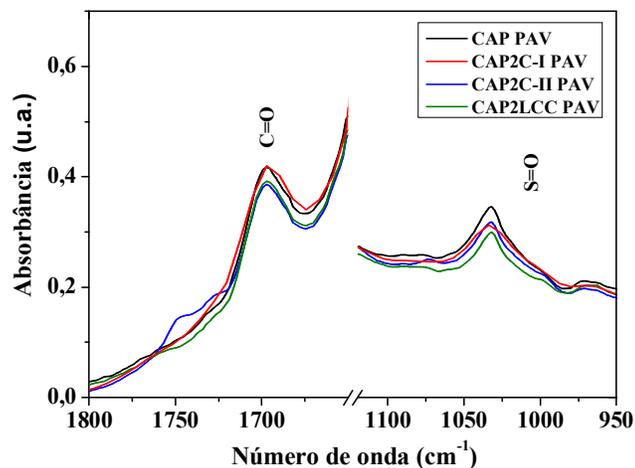
Figura 4.34 - Espectro FTIR CAP virgem e modificado com cardanol e LCC, após envelhecimento em RTFOT.



A Figura 4.35 mostra as amostras de CAP virgem e de CAP modificados com cardanol (I e II) e com LCC, após envelhecimento em PAV. Neste caso, a amostra de CAP com LCC revelou-se mais resistente à oxidação do que a de CAP virgem e a de CAP com cardanol extraído pelo método I, quando se analisa a banda de carbonila. Para esta banda, o CAP com cardanol II e aquele com LCC têm, praticamente, as mesmas intensidades. Analisando-se a

banda de sulfóxido, o CAP com LCC teve menor banda seguido do CAP com cardanol (I e II). Novamente, a maior intensidade da banda foi para o CAP virgem.

Figura 4.35 - Espectro FTIR virgem e modificado com cardanol e LCC, após PAV.



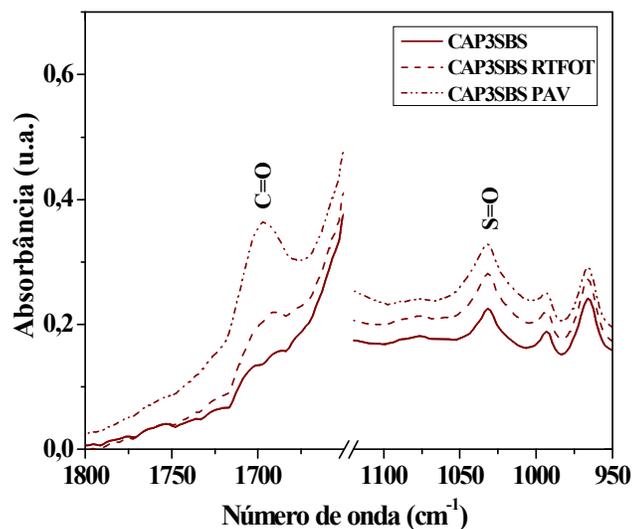
A maior resistência à oxidação do LCC pode ser devido ao efeito sinérgico da mistura dos compostos - cardanol e cardol, principalmente. Rodrigues (2006) constatou através de seu estudo que o LCC é mais eficiente como antioxidante do que o cardol, que por sua vez é mais eficiente do que o cardanol extraído pelo método I. O maior efeito antioxidante do LCC com relação ao cardanol, encontrado por Rodrigues, (2006) está de acordo com os resultados encontrados neste trabalho.

4.4.3.2 Efeito do SBS na resistência a oxidação do CAP

Segundo Araujo *et al.* (2011) e Ruan *et al.* (2003), os grupos polares do SBS interagem, fortemente, com os compostos aromáticos do CAP, precursores de resinas e de asfaltenos. A forte interação polímero-asfalto dificulta a interação entre estes precursores de asfaltenos e, conseqüentemente, a presença de SBS atenua o processo de oxidação do CAP. Em um estudo do envelhecimento de CAP virgem e do CAP modificado com SBS, por exposição à radiação ultravioleta em uma câmara de intemperismo, Araujo *et al.* (2011) constataram que o CAP modificado com SBS foi mais resistente à oxidação do que o CAP virgem, até, aproximadamente, 200 horas de exposição. Após este tempo, a degradação do polímero diminuiu, significativamente, o efeito, do SBS, no sentido de evitar a oxidação.

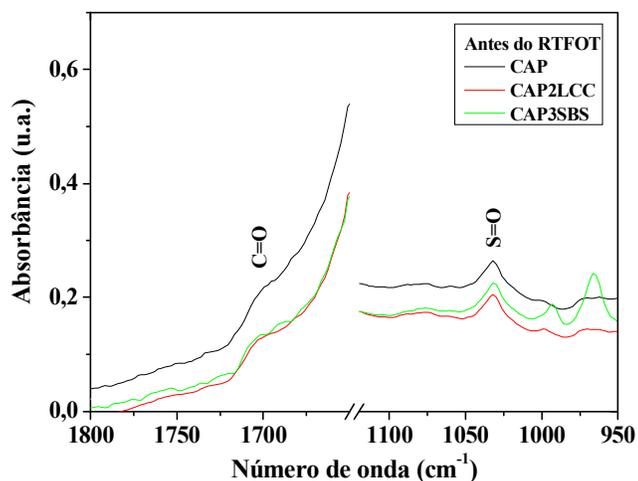
O efeito do envelhecimento no CAP modificado com SBS pode ser observado no gráfico da Figura 4.36. Como esperado, há um aumento das bandas de carbonila e de sulfóxido, com o aumento do envelhecimento simulado.

Figura 4.36 - Espectro FTIR das bandas de carbonila e sulfóxido para CAP3SBS.



Como o LCC teve melhor ação antioxidante do que o cardanol (I e II), o efeito do SBS no sentido de diminuir a oxidação foi comparado ao do LCC apenas. As Figuras de 4.37 a 4.39 mostram os espectros das amostras de CAP virgem e de CAP modificado com LCC e com SBS.

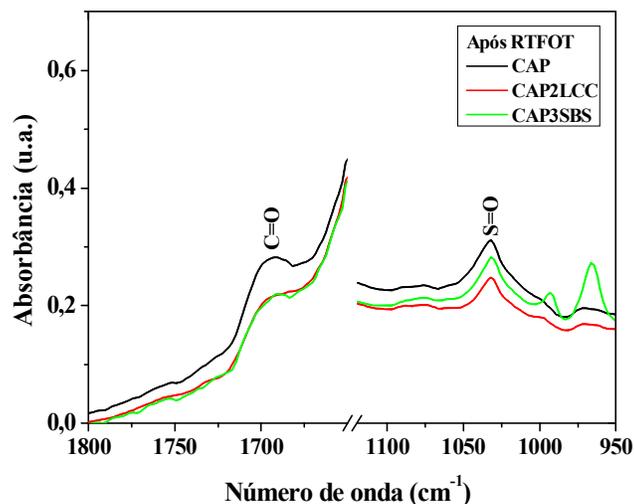
Figura 4.37 - Espectro FTIR para CAP virgem e modificado, antes do envelhecimento em RTFOT.



Antes de qualquer envelhecimento simulado, as intensidades das bandas de carbonila e sulfóxido do CAP são maiores do que as das demais amostras. As intensidades das bandas de carbonilas são iguais para CAP com LCC e com SBS. A intensidade da banda de sulfóxido é maior para o CAP com SBS, do que para o CAP com LCC, portanto, o LCC teve um maior

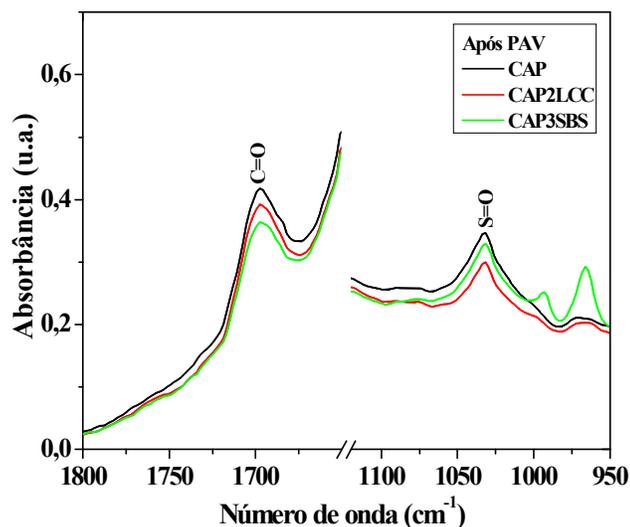
efeito de diminuição da oxidação, em etapas de aquecimento, durante o preparo das amostras (Figura 4.37). Estas mesmas observações se aplicam para as amostras após envelhecimento em RTFOT (Figura 4.38).

Figura 4.38 - Espectro FTIR para CAP virgem e modificado, após envelhecimento em RTFOT.



A Figura 4.39 mostra ambas as amostras (CAP, CAP2LCC e CAP3SBS) após envelhecimento em PAV.

Figura 4.39 - Espectro FTIR para CAP virgem e modificado, após envelhecimento em PAV.



Após o condicionamento em PAV, é evidente que CAP2LCC e CAP3SBS envelheceram menos do que o CAP virgem, já que possuem menores bandas de carbonila e sulfóxido. Porém, quando se compara o CAP2LCC com relação a CAP3SBS, observa-se que o CAP3SBS tem menor banda de carbonila e que CAP2LCC tem menor banda de sulfóxido. Não

fica evidente qual aditivo proporciona melhor resultado, se LCC ou SBS, o que poderia ser esclarecido em um ensaio mais intenso de envelhecimento, como, por exemplo, maior tempo de exposição na estufa PAV.

4.5 Ensaios de Caracterização da Mistura Asfáltica

4.5.1 Dosagem do Ligante

A dosagem consiste em determinar o teor de ligante que deve ser misturado aos agregados de maneira a se proporcionar um volume de vazios de 4%. Neste trabalho, foi realizada a dosagem apenas do CAP com cardanol obtido pelo método II (CAP2C-II), através da metodologia superpave. Esta dosagem foi comparada com os resultados de Ribeiro (2011), que analisou o CAP virgem e o CAP modificado com 2% de LCC, tendo utilizado os mesmos agregados, e na mesma proporção. Foram compactados doze corpos de prova, sendo três com teor de CAP estimado menos 0,5%, três com teor de CAP de projeto estimado, três com teor de CAP estimado mais 0,5%, e três com teor estimado de CAP mais 1%. Para cada teor de CAP, determinou-se a G_{mm} e o V_v da mistura para um $N_{projeto}$. Ambos foram compactados com 100 giros no compactador giratório superpave. As misturas foram dosadas para que o V_v estivesse dentro do intervalo de $4\% \pm 0,4\%$.

A Tabela 4.21 mostra os resultados referentes aos parâmetros da dosagem superpave, do teor de ligante e do V_v , para o CAP modificado com 2% de cardanol, e utilizado neste trabalho, bem como os valores, encontrados por Ribeiro (2011), para CAP virgem e CAP modificado com 2% de LCC. A mistura contendo CAP modificado com cardanol proporcionou o mesmo V_v que a mistura do CAP sem aditivo e com redução de 0,7% de ligante asfáltico. Portanto, do ponto de vista econômico, houve uma melhoria, por ser necessária uma menor porção de ligante.

Tabela 4.21 - Teor e V_v para misturas asfálticas.

Amostra	Teor de ligante (%)	V_v (%)	Limites V_v
CAP2C-II	5,3	4,3	3,6% - 4,4%
CAP*	6,0	4,3	
CAP2LCC*	6,0	3,7	

* Extraído de Ribeiro (2011).

4.5.2 Ensaio de danos por umidade induzido: Lottman modificado

Este ensaio foi realizado conforme o procedimento descrito pela AASHTO T 283 (1999). Utilizou-se apenas o CAP modificado com cardanol-II, e os resultados foram comparados aos de Ribeiro (2011), que realizou este ensaio para CAP virgem e CAP modificado com 2% de LCC. As misturas asfálticas analisadas foram dosadas de acordo com o método superpave e $V_v = 7\%$. Foi utilizado o mesmo teor de ligante encontrado na dosagem (5,3%) e o volume de vazios foi ajustado de $4,0 (\pm 0,4\%)$ para $7,0 (\pm 1,0\%)$, modificando-se o número de giros CGS, de 100 para 35. Para a realização do ensaio, seis amostras foram divididas em dois grupos, um condicionado e o outro não condicionado, ambos com três corpos de prova. O grupo condicionado foi submetido à saturação, com água, acima de 50%, a um ciclo de congelamento a -18°C , por 16 horas, e a um ciclo de aquecimento a 60°C por 24 horas (RIBEIRO, 2011). Após a estabilização da temperatura em 25°C , em capela refrigerada, por duas horas, foram realizados os ensaios de resistência à tração (RT), em prensa Marshall. A Figura 4.40 mostra a imagem de parte de dois CP rompidos pelo ensaio de RT, em que uma das partes pertence ao grupo condicionado e a outra pertence ao grupo não condicionado.

Figura 4.40 - Corpo de prova rompido: condicionado e não condicionado.



É possível perceber, na imagem da Figura 4.40, que o corpo de prova submetido ao condicionamento apresenta pontos amarelados, decorrentes da remoção do ligante da superfície dos agregados, em virtude da ação deletéria da água, durante o processo de condicionamento.

A relação da resistência à tração (RRT) do grupo condicionado e não condicionado foi calculada e exibida na Tabela 4.22. Valores de RRT são considerados aceitáveis quando superiores a 70%, ou seja, 30% de perda de adesividade são admitidos (VASCONCELOS, 2004; RIBEIRO, 2011). O valor de RRT encontrado por Ribeiro foi maior do que 100% para

CAP com 2% LCC. Fernandes (2011) encontrou o valor de 86% para a RRT do CAP modificado com 2% de LCC. Esta grande variação pode ser devida a grandes faixas de condições do experimento. O V_v para o ensaio de *Lottman*, por exemplo, pode variar de 6% a 8% ($6 \pm 1\%$), e a saturação com água de 55% a 80%. Portanto, não é surpreendente que haja divergência nestes valores (RIBEIRO, 2011).

Tabela 4.22 - Resistência à tração e relação entre resistência a tração: CAP, CAP2C-II e CAP2LCC.

Mistura asfáltica	Resistência à tração (RT)						RRT (%)
	Não Condicionado			Condicionado			
	Média (MPa)	DP	CV (%)	Média (MPa)	DP	CV (%)	
CAP2C-II	0,53	0,06	11,9	0,43	0,03	6,13	80,2
CAP*	0,66	0,05	8	0,50	0,06	11	75,9
CAP2LCC*	0,65	0,05	8	0,76	0,06	9	117,6%

Legenda: DP= desvio padrão; CV = Coeficiente de variação.

* Extraído de Ribeiro (2011).

Observa-se que a RRT para CAP modificado com cardanol (80,2%) foi maior do que para o CAP sem aditivo (75,9%) e menor do que para o CAP com LCC (117,6%). Isto indica que o cardanol proporcionou maior interação entre o ligante e os agregados, diminuindo o efeito da ação deletéria da água, em relação ao CAP sem aditivo. Além do mais, o tempo de saturação realizado no ensaio *Lottman* foi, significativamente, maior no ensaio realizado para a amostra com cardanol (30 minutos), quando comparado ao trabalho de referência, que utilizou CAP virgem e com LCC (12 minutos). O tempo maior de saturação, do CAP com cardanol, pode ter possibilitado uma menor resistência a ação da água, quando comparado com a amostra de CAP com LCC.

CAPÍTULO V

5 SUMÁRIO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

➤ *Avaliação dos métodos de extração do cardanol*

Os métodos II e III se mostraram promissores, uma vez que houve um aumento da concentração de cardanol na fração orgânica, evidenciado pelos intensos picos de cardanol nos cromatogramas. Uma desvantagem dos métodos II e III são os baixos rendimentos. Estes métodos devem ser aprimorados, para obtenção de maiores rendimentos.

➤ *Ensaaios empíricos*

Antes do envelhecimento, os valores de penetração observados decresceram de acordo com a seguinte ordem: CAP2C-I > CAP2LCC > CAP virgem > CAP3SBS. O cardanol (I) e o LCC modificaram o CAP tornando-o mais mole, enquanto que o SBS deixou o CAP mais duro. Após o envelhecimento em RTFOT, a ordem dos valores de penetração alterou-se para: CAP2C-I > CAP2LCC > CAP3SBS > CAP, o que indica que o CAP envelheceu mais do que as demais amostras.

Os valores do ponto de PA, antes do envelhecimento em RTFOT, foram menores para as amostras com cardanol-I e LCC quando comparados ao CAP virgem, confirmando, como no caso da penetração, que estes aditivos deixam o CAP mais mole. Contrariamente, o aditivo SBS proporcionou um PA mais elevado, deixando o CAP mais duro e menos sensível à temperatura. Após o envelhecimento em RTFOT, as amostras de CAP com cardanol-I e com LCC continuaram com menores PA do que as do CAP virgem, e a amostra com SBS apresentou maior PA, mantendo, portanto, todas as amostras, o mesmo comportamento exibido antes do envelhecimento.

A suscetibilidade térmica foi maior para as amostras de CAP com cardanol-I e com LCC do que para CAP virgem, antes do envelhecimento em RTFOT. Isto indica que menor temperatura pode ser utilizada na trabalhabilidade, para se chegar à viscosidade adequada. CAP com SBS apresentou menor suscetibilidade antes do RTFOT. Já após RTFOT, as amostras de CAP com cardanol-I e com LCC mostraram-se menos susceptíveis termicamente do que o CAP virgem, o que é desejável. Após a usinagem é melhor ser usado um ligante menos susceptível,

para que não ocorram deformações permanentes. CAP com SBS mostrou-se menos susceptível do que as demais amostras, antes e após RTFOT.

➤ *Análise térmica*

As curvas termogravimétricas mostraram que todas as amostras com aditivos foram mais estáveis termicamente, quando se analisam os eventos II e III de decomposição, e que, ao final da temperatura estudada, de 600°C, a amostra de CAP com cardanol-I teve maior porcentagem de resíduos, o que também é um indicativo de maior estabilidade. As curvas de DSC mostraram que a amostra com cardanol-I teve a menor T_g, exatamente -21°C, enquanto que a do CAP virgem foi de -19°C. Isso indica que houve boa compatibilidade entre ambos, e que o cardanol estendeu a faixa de temperatura à qual o ligante pode ser submetido até que chegue ao estado vítreo. A adição de SBS ao CAP provocou aumento na T_g, que passou de -19°C, no CAP virgem, para -15°C, no CAP modificado por este polímero. De forma menos pronunciada, o LCC também aumentou a T_g do CAP virgem, que subiu para -18°C. Este aumento da mobilidade molecular, proporcionada pelo LCC, pode ser devido ao material polimerizado presente no mesmo, o qual se encontra em menor quantidade no cardanol-I. Todas as amostras exibiram baixíssimos valores de frações cristalizáveis, abaixo até do limite considerado impróprio, que é de 6%.

➤ *Viscosidade e propriedades relacionadas (TUC e suscetibilidade)*

As viscosidades foram menores para as amostras de CAP com aditivos aromáticos (cardanol e LCC) e maiores para CAP com SBS. Isto explica os maiores valores de penetração e menores PA, para aquelas amostras, e o pequeno valor de penetração e maior PA para CAP com SBS. Os resultados obtidos nas medidas de viscosidade e PV mostraram que houve menor mudança de viscosidade com o processo de envelhecimento para CAP com cardanol-I e com LCC, em relação ao CAP virgem, indicando que estes aditivos agiram como antioxidantes. A PV foi maior para o CAP com SBS, relativamente às amostras de CAP com cardanol e com LCC, porém, menor do que para o CAP virgem. A temperatura de compactação e usinagem pode ser reduzida, para ambas as amostras com aditivos aromáticos, porque os mesmos reduzem as viscosidades do ligante, deixando-o mais mole. Embora o SBS proporcione aumento de viscosidade, esta é dependente não só da temperatura, mas também da taxa de cisalhamento. Isto favorece a redução da temperatura de trabalhabilidade.

A suscetibilidade térmica calculada pelos valores de E_f é menor para ambas as amostras, antes do envelhecimento. Após o envelhecimento, CAP com cardanol-I e com LCC

continuam menos susceptíveis (67, ambas). A amostra de CAP com SBS, por outro lado, teve a mesma suscetibilidade (70) do CAP sem aditivo. Esta forma de estimar a suscetibilidade térmica parece contraditória. De acordo com outros trabalhos, CAP envelhecido e CAP aditivado com polímero SBS possuem maior suscetibilidade, quando calculada desta forma. Contudo estas amostras têm menor suscetibilidade quando se usam os valores de penetração e PA na fórmula de Pfeifer e Van Doomal. Esta aparente contradição pode ser devida à inversão de comportamento, quando se trabalha em diferentes faixas de temperatura.

➤ *Parâmetros reológicos indicativos das propriedades dos ligantes*

As amostras de CAP com cardanol-I e com LCC deixaram o ligante mais susceptível a ocorrência de deformação permanente, pois tiveram menores valores de G^* e δ , ou seja, aumento do caráter viscoso e diminuição do caráter elástico, em relação ao CAP virgem. Por outro lado, o aditivo SBS aumentou a resistência à deformação permanente, mostrando maiores valores de G^* e δ . Estas observações se aplicam a amostras não envelhecidas e após envelhecimento em RTFOT. A estabilidade à estocagem foi melhorada pela presença de cardanol-II em CAP modificado com SBS, como foi verificado pelos menores valores de I_s . O polímero intumesce com a fração maltênica desequilibrando o estado coloidal do CAP. Isto provoca a aglomeração de asfaltenos no fundo e aglomerados de polímero no topo. O cardanol, por ter natureza surfactante, restabelece o equilíbrio coloidal. O PG a altas temperaturas foi menor para CAP com cardanol e com LCC (64°C) do que para o CAP virgem (70°C), o que indica que estes aditivos deixaram o ligante mais propenso à ocorrência de deformação permanente. Já o SBS aumentou o desempenho do ligante para 76°C. A baixas temperaturas, o desempenho de CAP/SBS também foi melhorado, passando de -12°C (CAP) para -18°C no caso do ligante modificado com este aditivo. Cardanol e LCC não alteraram o desempenho a baixas temperaturas.

➤ *Análise do envelhecimento oxidativo*

O estudo do envelhecimento realizado por GPC mostrou que o cardanol-II foi melhor antioxidante do que o LCC. As amostras de CAP modificadas por ambos os aditivos tiveram menores aumentos de massas molares (15% e 18%, respectivamente). Isto é um reflexo da menor quantidade de asfaltenos formados durante o envelhecimento destas amostras. Massas molares maiores foram encontradas para CAP virgem (aumento de 27%), devido ao maior envelhecimento, e para CAP com SBS (43%). Antes do envelhecimento, o polímero ficou fora da curva de calibração. Com o envelhecimento, há a quebra das cadeias do polímero, ou seja,

redução da massa molar ou o deslocamento para maiores tempos de eluição. Isto pode ter colocado o polímero dentro da curva de calibração para a amostra envelhecida, e contribuído, juntamente com o envelhecimento do ligante, para o maior aumento de massas molares (43%). Os asfaltenos extraídos do CAP virgem tiveram maior massa molar, com o envelhecimento, aumentando em 20%, enquanto que, no caso do CAP com cardanol-II, o aumento foi de 18%. Além do mais, foi também obtida uma maior quantidade de massa para o CAP virgem, com aumento de 179% para o CAP e de 100% para o CAP com cardanol-II. Estes resultados indicam que o envelhecimento foi menor para o CAP com o cardanol-II, e que o mesmo agiu como antioxidante. O estudo do envelhecimento por espectroscopia no infravermelho mostrou que há um aumento das bandas de carbonila e de sulfóxido. Entre os antioxidantes utilizados (cardanol-I, cardanol-II e LCC) o LCC mostrou melhor resultado do que o cardanol-I em todas as etapas do envelhecimento (RTFOT e PAV). Já a amostra com cardanol-II teve menor absorção de compostos carbonílicos e de sulfóxidos, após o envelhecimento em RTFOT, indicando que é um melhor antioxidante do que o LCC. Após o envelhecimento em PAV, não foi possível realizar as medidas para a amostra de CAP com cardanol-II.

➤ *Propriedades da mistura: adesividade*

Na mistura asfáltica entre o ligante e os agregados, houve redução do conteúdo de ligante utilizado para se chegar aos 4% de volume de Vv, recomendados pelos órgãos de controle, em comparação com a dosagem do ligante virgem e modificado com LCC. A economia foi de 0,7%. Quanto ao dano causado por umidade induzida, o cardanol mostrou um bom resultado. Após os ensaios de Lottman modificado e de resistência à tração, chegou se a RRT de 80,2% para o CAP modificado com cardanol-II. Valores aceitáveis devem estar acima de 70%. Em outros trabalhos, foram encontrados os valores de RRT de 75,9%, para o CAP sem aditivo, e de 117,6%, para o CAP modificado com LCC. Portanto, CAP com cardanol teve um resultado melhor do que o CAP virgem, e CAP com LCC teve um melhor resultado do que CAP com cardanol. Vale lembrar que o tempo de saturação realizado no ensaio Lottman foi, significativamente, maior no ensaio realizado para a amostra com cardanol (30 minutos), quando comparado ao trabalho de referência, que utilizou CAP virgem e com LCC (12 minutos). O maior tempo de saturação do CAP com cardanol pode ter possibilitado um menor resultado, quando comparado com o da amostra de CAP com LCC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASHTO T 283. Standard method of test resistance of compacted bituminous mixture to moisture induced damage. American Association of State Highway and Transportation Officials, 1999.

AIREY, G. D. Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens. *Fuel*, v. 82, p.1709-1719, 2003.

AIREY, G. D.; BROWN, S. F. Rheological performance of aged polymer modified bitumens. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*. v.67, 1998.

ARAMBULA, E. M. Influence of fundamental material properties and air voids structure on moisture damage of asphalt mixes. Thesis of doctorate. Texas A&M University, College Station, Texas, 2007.

ARAUJO, G. L. B. Caracterização no estado sólido dos polimorfos de tibolona. Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2009.

ARAUJO, M. F. A. S.; LINS, V. F. C.; PASA, V. M. D.; FONSECA, C. G. Infrared spectroscopy study of photodegradation of polymer modified asphalt binder. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 125, p.3275-3281, 2012.

ASKE, N. Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis. Thesis submitted of the Department of Chemical Engineering Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2002.

ASTM D5. Standard test method for penetration of bituminous materials. American Society for Testing and Materials, 2006.

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

ASTM D36. Standard test method for softening point of bitumen (Ring-and-Ball Apparatus). American Society for Testing and Materials, 2012.

ASTM D4402. Standard test method for viscosity determinations of unfilled asphalts using the Brookfield thermosel apparatus. American Society for Testing and Materials, 2006.

ASTM D5892. Standard specification for type IV polymer-modified asphalt cement for use in pavement construction, 2000.

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

ASTM D6521. Standard test method for accelerated aging of asphalt binder using a pressurized aging vessel (PAV). American Society for Testing and Materials, 2003.

ASTM D6648. Determining the flexural creep stiffness of asphalt binder using the bending beam rheometer (BBR). American Society for Testing and Materials, 2001.

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Editora Bookman, 3ª ed., 2007.

BENBOUZID, M.; HAFSI, S. Thermal and Kinect analyses of pure and oxidized bitumens. Fuel, Volume 87, p.1585–1590, 2008.

BAHIA, H. U.; HANSON, D. I.; ZENG, M.; ZHAI, H.; KHATRI, M. A. ANDERSON, R. M. NCHRP report 459. Characterization of modified asphalt binders in superpave mix design. WASHINGTON, D.C. - 2001.

BALADI, G. Y; HAIDER, S. W.; MIRZA, M. W. Implementation of superpave binder and asphalt mix specifications to improve pavement performance in Pakistan. Pakistan-US Science and Technology Cooperative Program 2007. Washington, nov. 2011.

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Ed. UFV, 189 p., 2007.

BEHIRY, A. E. A. EI-M. Laboratory evaluation of resistance to moisture damage in asphalt mixtures. Ain Shams Engineering Journal, 2012.

BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M. G.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B. Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros. Rio de Janeiro, 2010.

BHASIN, A. Development of methods to quantify bitumen-aggregate adhesion and loss of adhesion due to water. Thesis of doctorate, Texas A&M University, College Station, Texas, 2006.

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

BIANCHI, O.; CASTEL, C. D.; OLIVEIRA, R. V. B. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA. Polímeros. vol. 20, n. especial, p. 395-400, 2010.

BRINGEL, R. M. Estudo químico e reológico de ligantes asfálticos modificados por polímeros e aditivos. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará-UFC, 2007.

BRULÉ, B.; PLANCHE, J.P.; KING, G.N.; CLAUDY, P.; LÉTOFFÉ, J.M. Symposium on chemistry and characterization of asphalts - 200th National Meeting, American Chemical Society, Washington D.C., USA, p. 26-31, 1992.

CADONA, F.; ARAVINTHAN, T.; FEDRIGO, J.; MOSCOU, C. Synthesis of phenolic bio-resins for advanced composites in civil engineering structures. Southern Region Engineering Conference, 11-12 November 2010, Toowoomba, Australia.

- CANEVAROLO, S. V. J. Técnicas de caracterização de polímeros. Editora Artliber, São Paulo, 2007, 448 p.
- CARO, S.; MASAD, E.; AIREY, G.; BHASIN, A.; LITTLE, D. Probabilistic analysis of fracture in asphalt mixtures caused by moisture damage. 87° Encontro Anual de Pesquisa em Transportes (TRB), Washington, DC, 2008.
- CASOLA, J. R.; WEST, R. C.; WATSON, D. E.; TURNER, P. A. Mixing and compaction temperatures of asphalt binders in hot-mix asphalt. National Cooperative Highway Research Program. NCHRP report 648, Washington, 2010.
- CHRISTOPHER, J.; SARPAL, A. S.; KAPUR, G. S.; KRISHNA, A.; TYAGI, B. R.; JAIN, M. C.; JAIN, S. K.; BHATNAGAR, A. K. Chemical structure of bitumen-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffractometry. Fuel, v.75, n.8, p.999-1008, 1996.
- COE, D. S.; CUI, H. Z. Determinación de la energia de activación de flujo em ligantes asfálticos. Anais do Congresso Íbero-Latino Americano del Asfalto, 2003. Disponível em: <<http://www.technopave.com/publications>> Acesso em: 12.06.12.
- COLLINS, C. Introdução a métodos cromatográficos. 6 ed. Campinas, SP: Unicamp, 1995. 279p.
- CONCEPA-LAPAV. Estudo laboratorial de redução das temperaturas de usinagem e compactação de misturas asfálticas: estudo de misturas asfálticas mornas. Relatório final, Porto Alegre-RS, 2007.
- CLAUDY, P.; LETOFFE, J. M.; KING, G. N; PLANCHE, J. P. International Symposium on Chemistry on Chemistry of Bitumens 2, Washington, D. C., USA, (1991) 530 – 567.
- DANTAS, M. S. G. Obtenção de oxidantes a partir de derivados do LCC. Tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio grande do Norte – UFRN, Natal-RN, 2000.
- DANTAS, M.S. G. Obtenção de oxidante a partir de derivados do LCC. Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.
- DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. Cromatografia: um breve ensaio. Química nova na escola, n° 7, maio 1998.
- DICKIE, J. P., YEN, T. F. Macrostructures of asphaltic fractions by various instrumental methods. Anal. Chem., v. 39, n. 14, p. 1847-1852, 1967.
- DNER-ME 138 (1994). Misturas Betuminosas – Determinação da Resistência à Tração por Compressão Diametral, Departamento Nacional de Estradas de Rodagem – Método de Ensaio, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

EMBRAPA. Sistemas de produção: cultivo do cajueiro. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Caju/CultivodoCajueiro/>>. Acessado em: 05.11.12

FAXINA, A. L. Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha. Tese apresentada ao Departamento de Transportes da Escola de Engenharia da Universidade Federal de São Carlos – SP, 2006.

FERNANDES, P. R. N. Caracterização de ligante asfáltico brasileiro e avaliação da presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará-UFC, Fortaleza-CE, 2007.

FERNANDES, P. R. N. 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). Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará – UFC, 2011.

FERRAZ, A. C. O.; ARAÚJO, M. C.; BISCEGLI, C. I.; INAMASU, R. Y. Tecnologia para decorticação da castanha de caju. São Carlos-SP, 2005.

FIROOZIFAR, S. H.; FOROUTAN, S. The effect of asphaltene on thermal properties of bitumen. *Chemical Engineering and Design*, v. 89, p. 2044-2048, 2011.

FRANÇA, F. C. F. Síntese e caracterização de surfactantes glicosídicos a partir da amilose e alquil fenóis extraídos do LCC. Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará-UFC, Fortaleza-CE, 2007.

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.

GASTHAUER, E. MAZÉ, M.; MARCHAND, J. P.; AMOUROUX, J. Characterization of asphalt fume composition by GC/MS and effect of temperature. *Fuel*, v. 87, p. 1428-1434, 2008.

GIACOMINI, L. Z. Quantificação de vitamina a em concentrados polivitamínicos por cromatografia líquida de alta eficiência. Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Medicina Veterinária da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), 2006.

GIL, F. Venenosas: plantas que matam também curam. Editora Senac, São Paulo-SP, 2009.

GONZAGA, W. A. Preparação e avaliação farmacológica de derivados dos lipídeos fenólicos do líquido da casca da castanha de caju. Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciências da Saúde da Universidade de Brasília, 2008.

GOUVEIA, L. T.; FURLAN, A. P.; PARREIRA, A. B.; FERNANDES Jr., J. L.; FABBRI, G. T. P. Considerações acerca da absorção de asfalto pelos agregados e sua influência na suscetibilidade à umidade. XVIII Congresso de Ensino e Pesquisa em Transportes (ANPET), Florianópolis-SC, 2004.

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. Anais do Panorama Nacional da Pesquisa em Transportes, Vitória-ES, 2009.

GUZMÁN, E. E. F. Medição de propriedades viscoelásticas de líquidos por ultrassom. Tese apresentada ao Departamento de Engenharia de Controle e Automação Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

HAMID, B.; HASSAN, Z.; SHAMS, N. The use of polymer modification of bitumen for durant hot asphalt mixtures. Journal of Applied Sciences Research, v.4, p.96-102, 2008.

HARMAN, T.; D'ANGELO, J.; BUKOWSKI, J. Superpave asphalt mixture design workshop. U.S. Department of Transportation Federal Highway Administration, 1999.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. Carâmicas, v.121, n.26, 1980.

IP-143. Institute of Petroleum of London: standard methods for analysis and testing of petroleum and related products.

ISKENDER, E.; AKSOY, A.; OZEN, H. Indirect performance comparasion for styrene-butadiene-styrene polymer and fatty amine ant-strip modified asphalt mixtures. Construction and building materials. v.30, p.117-124, 2012.

ITHNIN, N. B. Determination of mixing and compacting temperatures for hot mix asphalt. Dissertation submitted of the department of Civil Engineering of the Universiti Teknologi Malaysia, 2008.

JAVID, M. A.; RAHIM, A. Characterization of visco-elastic properties of locally available asphaltis in Pakistan. Pak. J. Engg. & Appl. Sci. v.9, p.17-23, 2011.

JOHNSON, D. R.; FREEMAN, R. B. Rehabilitation techniques for stripped asphalt pavements. Western Transportation Institute, Bozeman, Montana, Report No. FHWA/MT-002-003/8123, 2002.

KENNEDY, T. W.; HUBER, G. A.; HARRIGAN, E. T.; COMINSKY, R. J.; HUGHES, C. S.; QUINTUS, H. V.; MOUNLTHROP, J. S. Superior performing asphalt pavements (superpave): the product of the SHRP asphalt research program. SHRP-A-410. Washington, 1994.

KIGGUNDU, B. M.; ROBERTS, F. L. Stripping in HMA mixtures: state-of-the-art and critical review of test methods. Auburn University: National Center for Asphalt Technology, 1988.

KHATRI, A.; BAHIA, H. U.; HANSON D. Mixing and compaction temperatures for modified binders using the superpave gyratory compactor. Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, v. 70, p. 368–395, 2001.

KLEIN, G. C.; ANGSTRÖM, 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 fourrier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Energy & fuels, v. 20, p. 668-672, 2006.

- KUBO, I.; OCHI, M.; VIEIRA, P. C.; KOMATSU, S. Antitumor agents from the cashew (*anacardium occidentale*)apple juice. *Journal Agriculture Food Chemical*, v.41, 1012-1015, 1993.
- KUMAR, P. P.; PARAMASHIVAPPA, R.; VITHAYATHIL, P. J.; RAO, P. V. S.; RAO, A. S. Process for isolation of cardanol from technical cashew (*Anacardium Occidentale L.*) nut shell liquid. *J. Agric. Foo. Chem.* v.50, 4705-4708, 2002.
- LAMPMAN, G. M.; PAVIA, D. L.; KRIZ, G. S. *Introdução à espectroscopia*. Ed. Cengage Learning, 1º ed., 716 p., 2010.
- LEIVA, C. R. M. O Emprego da termogravimetria na determinação da energia de ativação no processo de combustão de óleos combustíveis. *Dissertação submetida à escola de engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo*. São Carlos - SP, 2005.
- LIMA, J. R.; DUARTE, E. A. *Notas Científicas: Pastas de castanha-de-caju com incorporação de sabores*. *Pesq. Agrop. Brás.*, Brasília, v.41, n.8, p.1333-1335, ago. 2006.
- LIMA, S. G.; FEITOSA, C. M.; CITO, A. M. G. L.; MOITA, J. M.; LOPES, J. A. D.; LEITE, A. S.; BRITO, M. C. DANTAS, S. M. M.; MELO, C. A. A. C. Effects of immature cashew nut-shell liquid (*Anacardium occidentale*) against oxidative damage in *Saccharomyces cerevisiae* and inhibition of acetylcholinesterase activity. *Genetics and Molecular Researc*, v. 7, p.806-818, 2008.
- LIXING, M.; HUANG, J.; LI, Z. The effect of short-term aging on rheological properties of asphalts. *Advanced materials research*, v.255-260, p.3321-3325, 2011.
- LOMONACO, D.; MAIA, F. J. N.; MAZZETTO, S. E. Thermal evaluation of cashel nutshell liquid as new bioadditives for poly(methyl methacrylate).*J. Therm. Anal. Calorim*, 2012.
- LU, X.; ISACSSON, U. Influence of styrene-butadiene-styrene and polymer modification on bitumen viscosity. *Fuel*, v.76, 1997.
- LU, X.; ISACSSON, U.; EKBLAD, J. Rheological properties of SEBS, EVA and EBA polymer modified bitumens. *Materials and Structures*, v. 32, 1999.
- LU, X.; ISACSON, U. Modification of road bitumens with thermoplastic polymer. *Polymer Testing*, v. 20, p. 77-86, 2000.
- LU, X.; ISACSSON, U. Modification of road bitumens with thermoplastic polymers. *Polymer testing*, v.20, p.77-86, 2001.
- LU, X.; ISACSSON, U. Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. *Constr. Build. Mater.*, v.16, p.15-22, 2002.
- LUCENA, M. C. C. *Caracterização química e reológica de asfaltos modificados por polímeros*. Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará-UFC, 2005.

LUCENA, M. C. C., SOARES, S. A., SOARES, J. B. Characterization and thermal behavior of polymer-modified asphalt. *Materials Research*, v. 7, n. 4, 2004.

MACHADO, J. C. V. Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo. Editora Interciência. 257 p. Rio de Janeiro, 2002.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução à polímeros. Editora Edgard Blücher, 2001.

MARCONCINI, J. M.; OLIVEIRA, R. M. Termogravimetria de cascas de arroz. Comunicado técnico 89-Embrapa. São Carlos-SP, 2007.

MARTINI, D. S. Polimerização de eteno em altas pressões e temperaturas utilizando catalisadores níquel- α -diimina. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS, 2005.

MATUDA, T. G. Análise térmica da massa de pão francês durante os processos de congelamento e descongelamento: otimização do uso de aditivos. Dissertação apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2004.

MAZE, M. Viscosity of EVA Polymer-Modified bitumens: modelling euraspahl & eurobitume congress, n.5170, Section 5, 1996.

MCMURRY, J. Química Orgânica. Tradução da 6ª edição Norte-Americana. v.1, São Paulo, 2010, 572p.

MEHRARA, A.; KHODAI, A. A review of state of the art on stripping phenomenon in asphalt concrete. *Construction and Materials*, v. 38, p. 423-442, 2013.

MONTEIRO, A. M. F. Proteínas com funcionalidade mecânica: um estudo físico-químico sobre a viscoelasticidade da gliadina, uma proteína de reserva do glúten do trigo. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2004.

MOTHÉ, M. G. Estudo do comportamento de ligantes asfálticos por reologia e análise térmica. Dissertação de mestrado apresentada ao departamento de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 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.

NELLENSTEYN, F. J. Manufacture and constitution of asphaltic bitumen. Dissertation Technical High School, Delft, 1923.

NELLENSTEYN, F. J. The Colloidal structure of bitumen. *The Science of Petroleum*; Oxford University Press: London, v. 4, p. 2760, 1938.

OLIVEIRA, L. D. M. Síntese, caracterização e funcionalidade de aditivos de lubricidade, derivados do LCC. Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará- UFC, 2007.

PARTL, M. N.; FRANCKEN, L. RILEM Report 17: Bituminous binders and mixes, p.2-10, London, 1998.

PARTAL, P.; MARTÍNEZ, B. F.; CONDE, B.; GALLEGOS, C. Rheological characterisation of synthetic binders and unmodified bitumens. *Fuel*, vol. 78, p. 1–10, 1999.

PATHAK, S. K.; RAO, B. S. Structural effect of phenalkamines on adhesive viscoelastic and thermal properties of epoxy networks. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, 4741–4748, 2006.

PELLINEN, T. K.; WITCZAK, M. W.; BONAQUIST, R. F. Asphalt mix mater curve construction using sigmoidal fitting Function with non-linear least squares optimization. 15th ASCE Engineering Mechanics Conferences, Columbia University, New York-NY, 2002.

PFEIFFER, J. P.; SAAL, R. N. J. Asphaltic bitumen as colloid system. Presented at the Sixteenth Colloid Symposium, held at Stanford University, California, July 6-8, 1940.

PIYALI, D. P.; SREELATHA, T; GANESH, A. Bio oil from pyrolysis of cashew nut shell-characterisation and related properties. *Biomass and bioenergy*, v.27, 265, 2004.

PIZZORNO, B. S. Efeito do solvente e da temperatura na morfologia superficial do cimento asfáltico do petróleo. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Fevereiro de 2010.

PREGO, A.S. S. A memória da pavimentação no Brasil. Rio de Janeiro: ABPv, 1999.

QUINTERO, L. C. N. Fracionamento e análise da asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros. Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ, 2009.

RAKI, L.; MASSON, J. F.; COLLINS, P. Rapid bulk fractionation of maltenes into saturates, aromatics, and resins by flash chromatography. *Energy & Fuels*, v.14, p. 160-163, 2000.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Quím. Nova*, v.29, n.4, 755-760, 2006.

ROBERTS, F. L.; MOHAMMAD, L. N.; WANG, L.B. History of hot mix mixture design in the United States. *Amer. Soc. Eng. Civ.*,v.14, p.279-293, 2002.

RODRIGUES FILHO, M. G. Cadanol e eugenol modificados: uso como antioxidantes no controle do processo oxidativo do biodiesel etílico de algodão. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Paraíba, 2010.

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 submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

RISFAHERI; IRAWADI, T. T.; NUR, M. A.; SAILAH, I. Isolation of cardanol from cashew nut shell liquid using the vacuum distillation method. *Indonesian Journal of Agriculture*, v.2, p.11-20, 2009.

RODRIGUES, F. H. A.; SOUZA, J. R.; FRANÇA, F. C.; RICARDO, N. M. P. S.; FEITOSA, J.P. A. Thermal oligomerization of cardanol. *E-Polymers*, n.81, p.1-14, 2006.

RODRIGUES, F. H. A. Ação antioxidante de derivados do líquido da castanha de caju (LCC) sobre a degradação termooxidativa do poli(1,4-cis-isopreno). Tese submetida ao programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, UFC. 2006.

RODRIGUES, O. F. Efeito do líquido da castanha do caju (LCC) nas propriedades reológicas do ligante asfáltico modificado por SBS. Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará – UFC, 2010.

RUAN, V.; 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, 2003.

SACHANEN, A. N. Über den zustand der asphaltene und erdölharze in erdölen und erdölprodukten. *Petroleum Zeit.* v. 21, p. 1441, 1925

SANTOS, M. L.; MAGALHÃES, G. C. De. Utilisation of cashew nut Shell liquid from *anacardium occidentale* as starting material for organic synthesis: a novel route to lasiodiplodin from cardols. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 10, p.13-20, 1999.

SATO, S.; ALMEIDA, W. B.; FILHO, A. F.; BUENO, R. C.; ARAUJO, A. S. U. S. Patent. US 7.781.623 B2, 2010.

SCHRAMM, G. Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos. Editora Artliber, 2ª edição, São Paulo, 238 p., 2006.

SCHREPFER, M. W.; STANSKY, C. A. Gasoline stability testing and inhibitor and application. In: National Fuels and Lubricantes meeting, 1981, Technical work, houston (Texas): National Petroleum refiners association, p.1-8.

SEVERINO, R. P. Busca de produtos naturais como inibidores específicos de enzimas. Tese submetida ao Departamento de Ciências da Universidade Federal de São Carlos – SP, 2008.

SHRP. The Superpave Mix Design Manual for New Construction and Overlays - SHRP-A407. Strategic Highway Research Program. National Research Council, Washington DC, USA, 1994.

SIES, H.; STAHL, W. Vitamins E and C, b-carotene, and other carotenoids as antioxidants. *American Journal of Clinical Nutrition*, Bethesda, v.62, p.1315-1321, 1995.

SOLAIMANIAN, M.; HARVEY, J.; TAHMORESSI, M.; TANDON, V. Test methods to predict moisture sensitivity of hot mix asphalt pavements. *Moisture Sensitivity of Asphalt Pavements: a National Seminar*. San Diego, California Washington DC: National Academies Press, 2003.

SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. Química Orgânica, vol. 1. 8ª ed. LTC, 2009.

HARRIS, D. C. Análise química quantitativa. Editora LTC, 7ª ed., 886 p., 2008.

SOUSA, N. R. Avaliação da formação de piromorfita em solos contaminados com Pb através de espectroscopia no infravermelho. Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Departamento de Física e Química da Universidade Estadual Paulista – UNES, Ilha Solteira – SP, 2005.

SOUZA, F. G. DE.; FERREIRA, P. R. R.; OLIVEIRA, G. E. DE.; MELO, P. A.; NELE, M.; SOARES, B. G.; PINTO, J. C. Misturas de resina cardanol/formaldeído e polianilina - uma nova bio-resina condutora. 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007.

SHELL. The Shell bitumen handbook. 5ª edição. Cambridge, 2003.

SUBBARAO, C. N. V.; KRISHNA, P. K. M. M.; PRASAD, V. S. R. K. Review on applications, extraction, isolation and analysis of cashew nut Shell liquid (CNSL). The pharma research, v.6, p.21-41, 2011.

TONHI, E.; COLLINS, K. E.; JARDIM, S. S. F. I.; COLLINS, C. H. Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (clae-fr) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados. Quim. Nova, v. 25, p.616-623, 2002.

TYMAN, J. H. P. Cultivation, processing and utilization of cashew. Chem. Industrial London, 59-62, 1980.

TYMAN, J. H. P. Synthetic and natural phenols. Elsevier, 1996.

VASCONCELOS, K. L. Comportamento mecânico de misturas asfálticas a quente dosadas pelas metodologias marshall e superpave com diferentes granulometrias. Dissertação submetida ao programa de engenharia de transportes da Universidade Federal do Ceará-UFC, Fortaleza-CE, 2004.

VINAGRADOV, G. V.; MALKIN, A. Y. Rheology of polymer viscoelasticity and flow polymers, Mir. Moscow, p. 105, 1980.

WEN, G.; ZHANG, Y.; SUN, K.; FAN, Y. Rheological characterization of storage-stable SBS modified asphalts. Polymer Testing, v. 21, p. 295-302, 2002.

YILDIRIM, Y.; SOLAIMANIAN, M.; KENNEDY, T. W. Mixing and compaction temperatures for superpave Mixes. The Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, Volume 69, p.34-72, 2000.

ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. Bol. Téc. Petrobrás, Rio de Janeiro, v.45, p.21-25, 2002.