



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOSÉ ROBERTO MOREIRA DE ANDRADE

**O EFEITO DA MODIFICAÇÃO DE LIGANTE ASFÁLTICO COM UMA
RESINA FENÓLICA: CARDANOL-FORMALDEÍDO**

ORIENTADORA: Prof^a. Dra. Sandra de Aguiar Soares

Fortaleza

2013

JOSÉ ROBERTO MOREIRA DE ANDRADE

O EFEITO DA MODIFICAÇÃO DE LIGANTE ASFÁLTICO COM UMA RESINA
FENÓLICA: CARDANOL-FORMALDEÍDO

Esta dissertação foi submetida ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, da Universidade Federal do Ceará, como requisito 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

-
- A567e Andrade, José Roberto Moreira de.
 O efeito da modificação de ligante asfáltico com uma resina fenólica: cardanol-formaldeído /
 José Roberto Moreira de Andrade. – 2015.
 78 f.: il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de
 Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2015.
 Área de Concentração: Química de Ligantes Asfálticos.
 Orientação: Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares.
1. Ligante Asfáltico. 2. Líquido da castanha de caju. 3. Asfalto - Cimento. I. Título.
-

CDD 546

JOSÉ ROBERTO MOREIRA DE ANDRADE

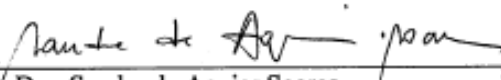
O EFEITO DA MODIFICAÇÃO DE LIGANTE ASFÁLTICO COM UMA RESINA
FENÓLICA: CARDANOL-FORMALDEÍDOBANCA EXAMINADORA

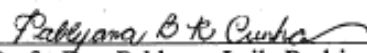
Esta dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/ UFC encontra-se à disposição dos interessados.


José Roberto Moreira de Andrade

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 11/03/2013.

EXAMINADORES:


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


Profª. Dra. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha
Universidade Federal do Ceará – UFC


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

Agradecimentos

A DEUS por está sempre presente em minha vida.

A minha família, em especial a minha mãe, Maria de Fátima que é a fonte na qual eu busco forças para dar continuidade aos meus estudos.

A minha companheira, Maria da Glória, que está comigo desde a graduação sempre me apoiando e deixando claro, que esta é uma grande conquista, mas apenas um simples passo quando levantamos a cabeça e olhamos pro futuro.

À prof.^a Dra., Sandra de Aguiar Soares pela orientação.

Aos professores que foram de fundamental importância para minha formação acadêmica, em especial, à Prof.^a Dra., Otilia Deusdênica Loiola Pessoa, que foi quem me colocou na pesquisa, e me mostrou que a ciência vive se modificando e, portanto, nunca devemos parar de buscar o conhecimento.

Aos professores do grupo de polímeros, em especial, a professora Nágila Ricardo e o professor Luiz Constantino.

Aos amigos do grupo de polímeros, em especial à Carolina Moura, pela atenção e amizade dentro e fora do laboratório.

Aos colegas do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos: Aurélio, Ana Alice, Annie, Helen, Jailson, Jone e Rodolfo.

À Tereza pelo auxílio técnico.

Resumo submetido ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

O EFEITO DA MODIFICAÇÃO DE LIGANTE ASFÁLTICO COM UMA RESINA FENÓLICA: CARDANOL-FORMALDEÍDO

O asfalto obtido das refinarias de petróleo, quando apresenta consistência adequada à pavimentação, é denominado de ligante asfáltico ou cimento asfáltico de petróleo (CAP). Os ligantes asfálticos de petróleo são materiais constituídos por misturas complexas de hidrocarbonetos de elevada massa molar, cujos componentes principais são o carbono e o hidrogênio, contendo também outros elementos como o oxigênio, enxofre e alguns metais. São obtidos por evaporação natural de depósitos localizados na superfície da terra (asfaltos naturais), ou por destilação em unidades industriais especialmente projetadas. Os ligantes asfálticos produzidos pelo refino do petróleo atendem satisfatoriamente à maioria das situações às quais os pavimentos são submetidos. Contudo, nos últimos anos, as rodovias de alto volume de tráfego apresentam aumento no VMD (número de veículos médio diário), maior peso nos caminhões, aumento da carga por eixo e aumento da pressão dos pneus, requerendo revestimentos asfálticos que apresentem melhor desempenho e técnicas construtivas mais modernas. Em vista disso, este trabalho tem como objetivo estudar os efeitos resultantes da modificação do cimento asfáltico de petróleo (CAP) por adição de uma resina do tipo fenol-formaldeído – obtida a partir do cardanol – para análise da viabilidade do uso deste aditivo em asfaltos. Por meio deste estudo verificou-se que o aditivo possibilitou um aumento no módulo complexo (G^*) e um abaixamento do ângulo de fase (δ) o que fez com que o ligante asfático obtivesse um melhor desempenho em relação a deformação permanente comparado ao CAP puro. Verificou-se, também, uma redução de aproximadamente 12 °C na temperatura de compactação e usinagem da mistura em relação ao ligante puro, o que torna viável a utilização da resina como aditivo em ligantes asfálticos.

Palavras – chaves: 1. Ligante Asfáltico. 2. Líquido da castanha de caju. 3. Asfalto - Cimento.

Abstract submitted to the Department of Organic and Inorganic Chemistry of the Federal University of Ceará, as a requirement for obtaining a Master's degree in Chemistry.

The effect of modification asphalt binder with a phenolic resin: cardanol-formaldehyde.

The asphalt from petroleum refineries, when presents proper consistency to pavement, is denominated asphaltic binder or petroleum asphaltic cement (PAC). The petroleum asphaltic binders are materials constituted by complex mixtures of high-molecular-weight hydrocarbons. Their main components are carbon, hydrogen, but also contain other elements like oxygen, sulphur and some metals. They are obtained from the natural evaporation of deposits located on the earth surface (natural asphalt), or by distillation in industrial units specially designed for this. The asphaltic binders produced by petroleum refining resist satisfactorily in most situations to which pavements are submitted. Nevertheless, over the past years, the highways with a high volume of traffic have had to support an increasing daily average of vehicles, heavier trucks, and also increases in axle weight and in tire pressure. These roads require, thus, asphaltic coatings with better performance and more modern constructive techniques. In view of this, this research has as its goal to study the effects resulting from the modification of the petroleum asphaltic cement (PAC) by the addition of a resin of the type phenol-formaldehyde – obtained from cardanol – to analysis of the feasibility of this additive in asphalts. Through this study, it was found that the additive enabled an increase in the module (G^*) and a lowering of the phase angle (δ) that resulted in a better performance of the asphaltic binder in terms of permanent deformation if compared to the pure PAC. It was also observed a reduction of approximately 12°C in the temperature of compaction and machining of the mixture in relation to the pure binder, what makes possible the use of the resin as additive in asphaltic binders.

keywords: 1. Asphalt binder. 2. liquid from the shell of the cashew nut . 3. Asphalt - Cement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas químicas dos componentes do LCC	2
Figura 2. Descarboxilação do lcc	3
Figura 3. Cardanol e os seus meta-substituintes	4
Figura 4. Reação de polimerização do cardanol	5
Figura 5. Mecanismo proposto para condensação do cardanol	6
Figura 6. Separação química do ligante asfáltico, segundo Corbett (1978)	9
Figura 7. Estrutura de uma molécula de asfalteno, segundo o modelo de YEN (1961)..	10
Figura 8. Representação do modelo de estrutura coloidal segundo Yen (1961)	11
Figura 9. Modelo SHRP do asfalto (LUCENA 2005)	13
Figura 10. Esquema de aplicação da tensão na amostra de asfalto (GUSMÃO 2009)...	19
Figura 11. Defasagem entre tensão e deformação (GUSMÃO 2009).....	19
Figura 12. Exemplos de resultados do ângulo de fase de dois asfaltos diferentes (GUSMÃO 2009)	20
Figura 13. Diagrama da extração do cardanol (KUMAR, 2002).....	26
Figura 14. Cromatograma obtido da resina	32
Figura 15. Espectro de <i>FTIR</i> do cardanol (vermelho) e da resina (preto)	33
Figura 16. Termograma mostrando a decomposição térmica da resina em ar	36
Figura 17. Termograma mostrando a decomposição térmica do cardanol	37
Figura 18. Espectro de <i>FTIR</i> do ligante puro antes (a) e após envelhecimento (b) obtidos em pastilhas de KBr	39
Figura 19. Espectros de <i>FTIR</i> de CAPRES antes (a) e após o envelhecimento (b) obtidos em pastilha de KBr	39

Figura 20. Viscosidade em função da temperatura do ligante puro e modificado pela resina antes e após <i>RTFOT</i> a taxa de 20 rpm	42
Figura 21. Gráfico de Viscosidade <i>versus</i> Taxa de Cisalhamento para o CAP PURO a 135 °C.....	44
Figura 22. Gráfico Viscosidade <i>versus</i> Taxa de Cisalhamento para o CAPRES 135 °C.....	44
Figura 23. Temperatura de compactação e usinagem para o CAP puro.....	45
Figura 24. Temperatura de compactação e usinagem para o CAPRES	46
Figura 25. Gráfico de Arrhenius para CAP puro e modifica antes (a) e após envelhecimento.....	47
Figura 26. Curva Mestra de G^* em função da frequência do CAP PURO (a) e CAPRES (b) à temperatura de referência de 60 °C	48
Figura 27. Curva Mestra de G^* em função da frequência do CAP PURO e CAPRES à temperatura de referência de 60°C antes (a) e após envelhecimento simulado	49
Figura 28. δ em função da frequência para o CAP PURO e CAPRES antes (a) e após envelhecimento (b)	50
Figura 29. G' em função da frequência para o CAP puro e modificado.	50
Figura 30. Curva <i>Black</i> do CAP puro e modificado	50
Figura 31. Gráfico de $G^*/\sin(\delta)$ em função da temperatura para o CAP puro (a) e CAPRES (b)	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Atribuições das absorções observadas no espectro de FTIR do cardanol e da resina	34
Tabela 2. Atribuições das bandas de absorções do CAP puro e modificado (MASSON <i>et al.</i> , 2001)	38
Tabela 3. Ensaio empírico realizado no ligante asfáltico	40
Tabela 4. Índice de Susceptibilidade	41
Tabela 5. Viscosidade do CAP PURO e CAPRES a 135, 150 e 175°C	43
Tabela 6. Viscosidade das amostras de CAP PURO, CAPRES, antes e após <i>RTFOT</i> , além do cálculo do Índice de Envelhecimento	43
Tabela 7. Valores de TUC obtidos	46
Tabela 8. Valores da E_f na faixa de temperatura entre 135 e 175°C, antes e após o envelhecimento RTFOT	47
Tabela 9. Valores de PG encontrados para o CAP puro e CAPRES	51

LISTA DE ABREVIATURAS

δ	Ângulo de fase
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
BBR	Reômetro de fluência em viga
CAP	Cimento asfáltico de petróleo
CAPRES	Cimento asfáltico de petróleo com 4% de resina fenólica
DNER	Departamento Nacional de Estradas e Rodagem
TGA	Análise termogravimétrica
DSR	Reômetro de cisalhamento dinâmico
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
G^*	Módulo complexo
G'	Módulo elástico recuperável
G''	Módulo viscoso não-recuperável
GPC	Cromatografia por permeação em gel
IST	Índice de susceptibilidade térmica
IV	Infravermelho
PA	Ponto de amolecimento
PAV	Vaso pressão
PEN	Penetração
PG	Grau de desempenho
RTFOT	Estufa de filme fino rotativo

SARA	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
SHRP	Strategic Highway Research Program
Superpave	Superior Performance Pavements
TC	Temperatura de compactação
TCU	Temperatura de compactação e usinagem
THF	Tetrahidrofurano

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS	XII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações Botânicas do Cajueiro (<i>Anacardium occidentale</i> Linn.)	1
1.2 Aspectos econômicos de <i>Anacardium Occidentale</i> L.....	1
1.3 Líquido da Castanha de Caju (LCC)	2
1.4 Cardanol: componente fenólico do LCC	3
1.5 Resina Cardanol Formaldeído	4
1.6 Ligante Asfáltico ou Cimento Asfáltico de Petróleo	8
1.7 Composição e Estrutura Química do CAP	8
1.8 A Influência da fração SARA no equilíbrio coloidal do ligante asfáltico	10
1.9 <i>Estrategic Highway Research Program</i> – SHRP: Novo Modelo Utilizado para Visualização do Sistema Coloidal	12
1.10 Especificações Técnicas Relacionadas ao CAP	14
1.11 Ligantes Modificados	14
1.12 Caracterização de Ligantes Asfálticos	16
1.13 Propriedades Reológicas	16
CAPÍTULO II – JUSTIFICATIVA	21
CAPÍTULO III – OBJETIVOS	23
3.1 Objetivo Geral	23
3.2 Objetivos Específicos	23
CAPÍTULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS	24

4.1 Materiais	24
4.2 Metodologia	25
4.2.1 Extração do cardanol	25
4.2.2 Síntese da resina fenólica	27
4.2.3 Caracterização do Cardanol e da Resina	27
4.2.3.1 <i>FTIR</i>	27
4.2.3.2 Análise Térmica	27
4.2.3.3 Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)	28
4.2.4 Preparo da Mistura	28
4.2.5 Ensaio Empíricos	28
4.2.5.1 Ensaio de <i>Penetração</i> (PEN)	28
4.2.5.2 <i>Ponto de Amolecimento</i> (PA)	29
4.2.5.3 <i>Índice de Susceptibilidade Térmica</i>	29
4.2.6 Envelhecimento Oxidativo: <i>Rolling Thin Film Over Test</i> – RTFOT	30
4.2.7 Determinação da Viscosidade	30
4.2.8 Ensaio <i>Dinâmico-Mecânico</i>	31
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 Caracterização do aditivo	32
5.1.1 Caracterização por <i>GP</i> da resina	32
5.1.2 Caracterização por <i>FTIR</i>	32
5.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA) da resina	35
5.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA) do cardanol	36
5.2 Caracterização e análise do ligante antes e após envelhecimento oxidativo por RTFOT	37
5.2.1 Caracterização por <i>FTIR</i>	38
5.2.2 Ensaio empíricos	40
5.2.3 <i>Determinação da viscosidade</i>	41
5.2.3.1 Determinação da Temperatura de Compactação e Usinagem (TCU)	45
5.2.3.2 <i>Energia de Ativação de Fluxo</i> nas Temperaturas 135, 150 e 175 °C	46

5.2.4 Determinação de Parâmetros Viscoelásticos Dinâmicos	48
5.3 Determinação do Grau de Desempenho	50
5.4 Estabilidade á Estocagem	51
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES	53
CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS	55

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Botânicas do Cajueiro (*Anacardium occidentale* Linn.)

O cajueiro (*Anacardium occidentale* Linn.) é originário da América Tropical, única espécie cultivada e a mais dispersa do gênero. Pertencente à família Anacardiaceae, inclui árvores e arbustos tropicais e subtropicais, compreendendo cerca de 60 a 70 gêneros e 400 a 600 espécies. De todas as espécies identificadas, apenas três não são encontradas no Brasil (BARROS *apud* SANTOS, 2011).

Está localizada na região Amazônica a maior diversidade do gênero *Anacardium*, com um centro secundário de diversidade nos cerrados, no Planalto Central. Contudo, a grande diversidade de *Anacardium Occidentale* Linn encontra-se no Nordeste brasileiro, em diversos ecossistemas, especialmente nas zonas costeiras, compondo a vegetação de praias, dunas e restingas. Além disso, é provável que o seu cultivo tenha tido origem no Nordeste (BARROS, 2002; KUMAR, 2009).

1.2 Aspectos econômicos de *Anacardium Occidentale* L.

Nos últimos anos, a agroindústria do caju apresentou um enorme crescimento nos seus indicadores quantitativos, com cultura ocupando uma área de 650 mil hectares com capacidade instalada da indústria processadora de castanha de 250 mil toneladas por ano. A Cajucultura é de extrema importância para os Estados do Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte, onde são colhidos aproximadamente 95% da produção nacional, ocorrendo o processamento da castanha, o que leva a movimentação de 157 milhões de dólares em exportações de amêndoas, gerando milhares de empregos, diretos e indiretos, em todas às atividades dos segmentos; desde a produção até a comercialização industrial (PESSOA e LEITE, 1998).

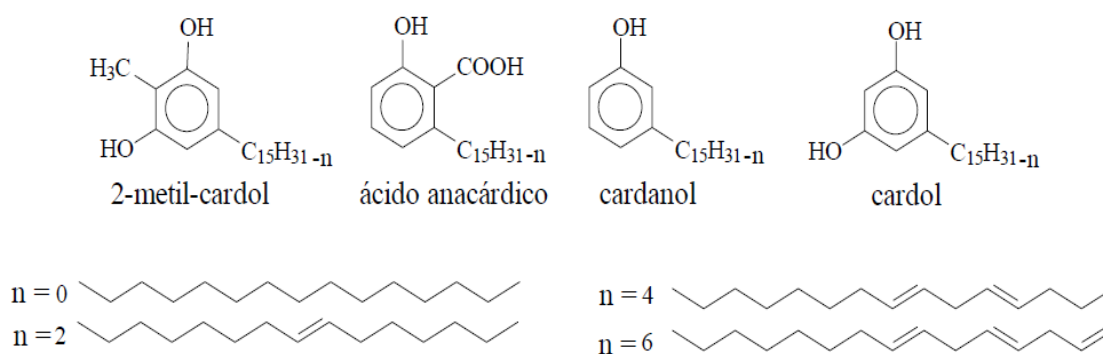
Além disso, podem-se aproveitar diversos outros produtos do cajueiro, como o pseudofruto que pode ser consumido in natura ou, ainda, utilizarem-no na fabricação de doces, sucos, cajuína e até mesmo na ração animal. Têm-se também o líquido da casca da castanha de caju conhecido popularmente como LCC, extraído durante o processamento industrial. O LCC é ainda pouco explorado no Brasil e exportado a

preços irrisórios para o exterior, onde é processado e revendido na forma de produtos de fricção e materiais de revestimento. (MAZZETTO, LOMONACO e MELE, 2009)

1.3 Líquido da Castanha de Caju (LCC)

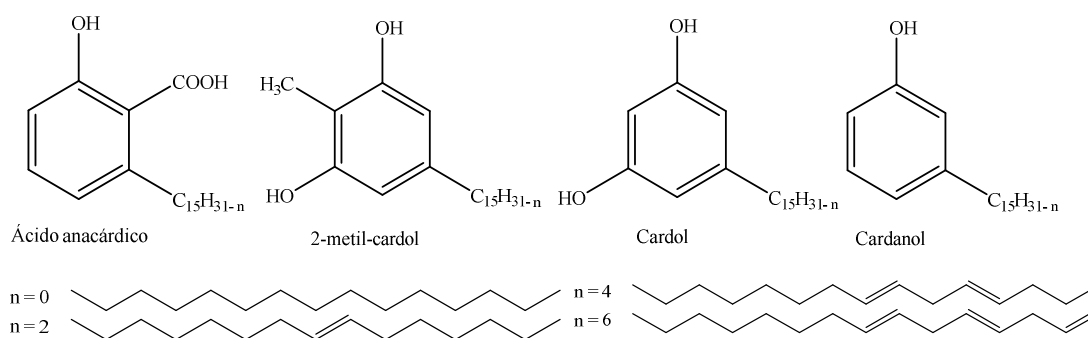
O LCC é composto de cadeia fenólica longa e insaturada, é um recurso natural renovável, obtido a partir do cajueiro, *Anacardium occidentale* Linn(KUMAR, *et al.*, 2002). Em sua forma natural, o LCC cru é essencialmente uma mistura de diferentes compostos fenólicos extraídos das cascas de castanha de caju e é uma boa alternativa natural para substituição de derivados fenólicos petroquímicos(MENON, *et al.*, 1985). Os principais compostos do LCC natural(variando um pouco na localização geográfica do cajueiro e do tipo de processamento) são o ácido anacárdico, cardanol e cardol (com a concentração de ácidoanacárdico variando de 70 a 80% (SANTOS e MAGALHÃES, 1999;MAHANWAR, e KALE1996). As estruturas destes componentes estão abaixo na Figura 1.

Figura 1: Estruturas químicas dos componentes do LCC



Fonte: TREVISAN, *et al.*, 2006

Conforme é obtido, têm-se o LCC em diferentes proporções de seus componentes: o LCC extraído por solvente apresenta uma composição média de ácido anacárdico (60%-65%), cardol (15%-20%), cardanol (10%) e traços de metilcardol, enquanto o LCC técnico (obtido por processo industrial) contém, principalmente, cardanol (60%-65%), cardol (15%-20%), material polimérico (10%) e traços de

Figura 3: Cardanol e os seus meta-substituintes

1.5 Resina Cardanol Formaldeído

A pressão ambiental gerou um demanda gigantesca pelo uso de bio-materiais. Uma impressionante fonte de materiais para o campo de bio-polímeros, devido à versatilidade de usos, à disponibilidade e aos baixos custos, é o LCC. Um dos principais componentes do LCC é o cardanol, que é um composto fenólico contendo um grupo alquílico C_{15} insaturado meta substituído (Figura 2) (DANNER e BRAUNN, 1999).

Recentemente alguns trabalhos foram publicados sobre a influência do LCC sobre às mudanças nas propriedades reológicas do Cimento Asfáltico de Petróleo (RIBEIRO, 2011; RODRIGUES, 2010). Estes interessantes resultados relacionados com o uso do LCC impulsionam a novas pesquisas referentes aos possíveis usos de seus derivados. Essa pesquisa tem como objetivo principal o preparo de resinas a base de cardanol / formaldeído, via adaptação da metodologia proposta por Bisanda e Ansell (1992).

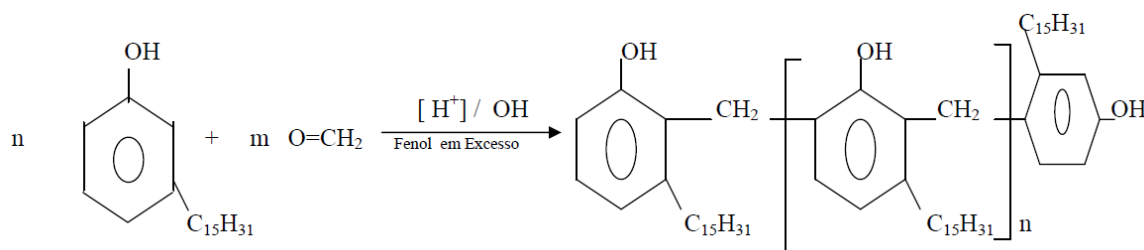
A resina fenólica tipo novolac pode ser obtida a partir de fenóis de origem natural, como é o caso do cardanol, que é um produto renovável, nacional e de baixo custo. Logo, há uma grande vantagem em substituir, total ou parcialmente, o fenol das resinas fenólicas convencionais, que provém do petróleo, por este líquido. (ANDRICIC, e KOVACIC, 1999; ASSUNÇÃO e MERCADANTE 2003, DAS e GANESH, 2003). A prospecção de rotas químicas neste sentido não é somente econômica, utilizando o cardanol como matéria-prima para a preparação de compostos de maior valor agregado,

mas também ambientais, visto que o LCC é um produto natural e biodegradável (BISANDA e ANSELL 1992).

A novolac convencional é usada no preparo de revestimentos anticorrosivos e como aglutinante para madeira aglomerada e compensados, além da utilização como isolante térmico, revestimento a prova de água, na confecção de fibras, entre outras aplicações (LEDERER *et al*, 1979, FARBENFABR e KOVACIC, 1999 e SPEIER 1979). A resina fenólica fabricada a partir do cardanol apresenta maior flexibilidade comparada aos fenóis petroquímicos devido ao impedimento estérico proveniente da cadeia lateral, e, portanto melhor processabilidade. Além disso, a cadeia lateral dá maior hidrofobicidade ao oligômero obtido, aumentando sua repelência à água e tornando o material mais resistente ao intemperismo e a ação de óleos minerais, ácidos e bases. A resina é mais flexível, termoplástica, sendo útil seu uso associado a outros polímeros para se obter propriedades mais específicas. Também pode ser reticulada, levando a uma resina termorrígida. Essas características as tornam excelentes para estabilização de asfaltenos presentes no ligante asfáltico.

Além da presença do OH que é um poderoso grupo ativador e orientador orto-para nas substituições eletrofílicas aromáticas, o cardanol também possui uma cadeia lateral que por efeito indutivo positivo doador (+) e até mesmo por impedimento estérico aumenta este efeito ativador *orto-para* em relação a hidroxila, isto, ajuda na reatividade do cardanol quanto a formação da resinanovolac. Uma proposta de polimerização para o cardanol pode ser vista na Figura 4.

Figura 4: Reação de polimerização do cardanol

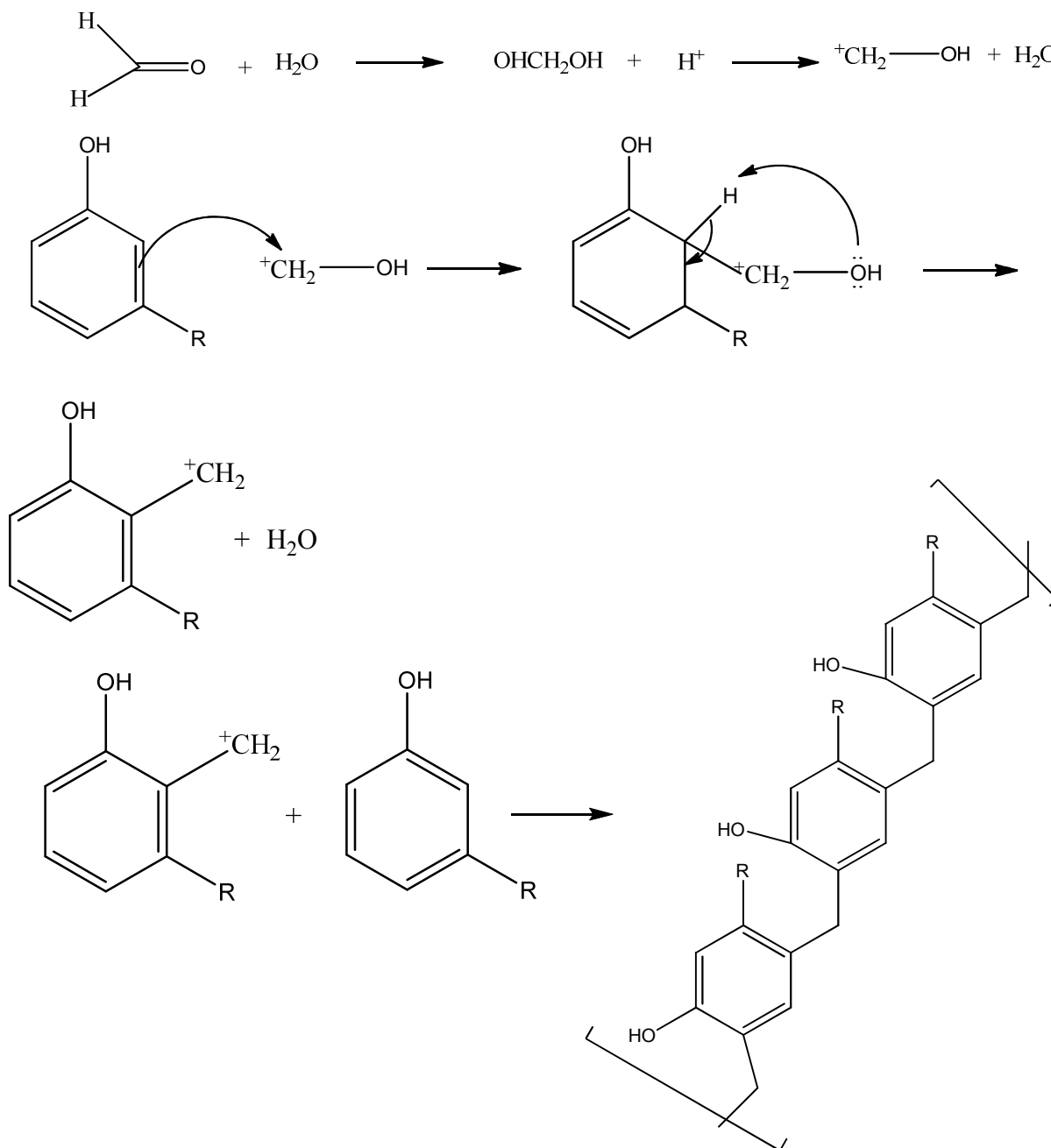


Fonte: CHRISTJANSONA *et al.*, 2010.

O mecanismo reacional envolve a protonação do grupo carbonila (hidroximetilação eletrofílica do metileno glicol formado a partir o formaldeído aquoso)

seguido de uma substituição eletrofílica aromática nas posições *orto* e *para* – OH (Figura 5).

Figura 5: mecanismo proposto para condensação do



São encontrados vários trabalhos utilizando o LCC como aditivo em ligantes asfálticos, como RIBEIRO (2011), que verificou o potencial do LCC com relação à resistência ao dano por umidade induzida e como promotor de adesividade em misturas asfálticas, BRINGEL (2007), que verificou a eficácia do LCC como agente redutor do envelhecimento de CAP modificado com o polímero EVA e RODRIGUES (2010), que

verificou que o LCC apresentou um efeito positivo para a estabilidade à estocagem do CAP modificado com o polímero SBS, além de demasiados trabalhos utilizando essas resinas à base de cardanol para inúmeros outros propósitos, dentre eles, YADAV (2008), MOTHE (2004) e JUNIOR (2007) estudaram a formação de blendas dessas resinas com carboxil-polibutadieno (CTPB), poliéster e polianilina, respectivamente, e PAPADOPOULOU (2011) estudou a estabilidade térmica de resinas obtidas a partir de fenóis petroquímicos e fenóis derivados do LCC, mostrando equivalências nas propriedades térmicas das mesmas.

Portanto, encontram-se vários trabalhos na literatura com adição de LCC em ligantes asfálticos, assim como trabalhos de sínteses partindo do LCC com a substituição de fenóis petroquímicos por fenóis naturais derivados do LCC. Porém, são escassos os relatos na literatura acerca da utilização de resinas obtidas a partir do cardanol e de sua utilização em misturas asfálticas, o que torna este trabalho inédito.

A utilização de aditivos químicos para evitar a deposição de asfaltenos foi altamente recomendada nos últimos anos. Neste contexto, alquilbenzenos e outros derivados anfifílicos foram testados em laboratório por Gonzalez e Middea (1991) e Chang e Fogler (1994). Eles concluíram que os alquilfenóis com caudas de hidrocarbonetos de tamanho médio a longo apresentam um bom desempenho como agentes estabilizantes de asfaltenos (o componente do petróleo mais pesado, mais polar, não volátil e o principal causador dos problemas encontrados nos pavimentos rodoviários). Acredita-se que este efeito é atribuído a interações ácido-base entre asfaltenos e as moléculas anfifílicas, estabilização conferida estereoquimicamente pela cauda de hidrocarbonetos. Foi observado também que a capacidade de estabilização pode ser melhorada pela presença de grupos polares adicionais, especialmente OH, ligados ao anel aromático (CHANG e FOGLER, 1994).

Uma vez que o produto formado da polimerização do cardanol é um composto contendo vários grupos fenólicos livres na molécula, além da enorme cauda hidrofóbica, é interessante notar que estes compostos fenólicos têm estruturas químicas muito semelhantes com os compostos anfifílicos estudados como agentes estabilizantes de asfaltenos, logo, é esperado que, em princípio, a resina sintetizada apresente uma boa possibilidade de dispersar os asfaltenos no ligante asfáltico.

1.6 Ligante Asfáltico ou Cimento Asfáltico de Petróleo

O asfalto é um dos resíduos da destilação ou refino do petróleo. Quando apresenta consistência adequada à pavimentação, é denominado de ligante asfáltico ou cimento asfáltico de petróleo (CAP). Os diferentes tipos de refino de petróleo produzem ligantes asfálticos com composições diferentes. De acordo com Senço (1997), o asfalto é um material aglutinante de consistência variável e cor pardo-escuro ou negro, no qual o constituinte predominante é o betume, podendo ocorrer na natureza, ou pela refinação do petróleo, como uma das últimas frações obtidas na torre de destilação (SHELapud LUCIANI, 2011).

Em termos mais preciso, de acordo com Paranhos 1982, os asfaltos de petróleo são em sua maioria, suspensões coloidais em que a fase dispersa se compõe de hidrocarbonetos de alto peso molecular, denominados de asfaltenos, contendo em sua superfície resinas aromáticas que apresentam polaridade, que as mantêm em suspensão em uma fase de hidrocarbonetos de menor peso molecular, que formam um meio oleoso, denominado maltenos.

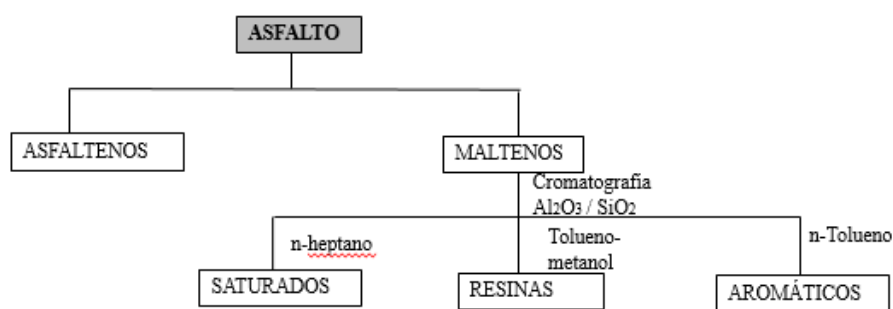
De forma mais ampla, no Brasil o Instituto Brasileiro de Petróleo e o Departamento Nacional de Infraestrutura Terrestre (DNIT) classificam o CAP em quatro tipos diferentes, de acordo com o “grau de dureza”, verificado pelo ensaio de penetração a 25°C. As quatro especificações são: CAP 30-45, 50-70, 85-100 e CAP 150-200 (NEGRÃO, 2006).

1.7 Composição e Estrutura Química do CAP

O conhecimento da composição e como ocorrem às interações entre os componentes do ligante asfáltico é de fundamental importância para o entendimento dos processos físico-químicos que ocorrem no pavimento durante sua vida útil. Porém, a química do CAP é muito complexa e varia de acordo com a fonte, em outras palavras, varia conforme a origem do petróleo e às modificações nos processos de refino e usinagem. Normalmente, o CAP apresenta a presença de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, além de outros metais, tais como: Fe, Ni, V, Ca, Ti, Mg, Na, Co, Cu, Sn e Zn (PARANHOS apud GUSMÃO, 2009).

Diante da complexidade de sua composição química, alguns pesquisadores elaboraram métodos de separação dos ligantes asfálticos segundo sua solubilidade em solventes específicos (CORBETT *apud* SILVA, 2005, ROSTLER e WHITE 1959). Dentre estes, a metodologia mais utilizada, e também a mais citada na literatura, é a do químico Corbett (Figura 6), a qual classifica o ligante asfáltico em quatro famílias genéricas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, chamadas de fração SARA. As três primeiras famílias constituem a porção maltênica, solúvel em n-heptano e a última denomina-se porção asfáltica, insolúvel em n-heptano (CORBETT, 1978). O teor de cada fração, assim como sua massa molar, depende da origem do petróleo e de seu processo de refino.

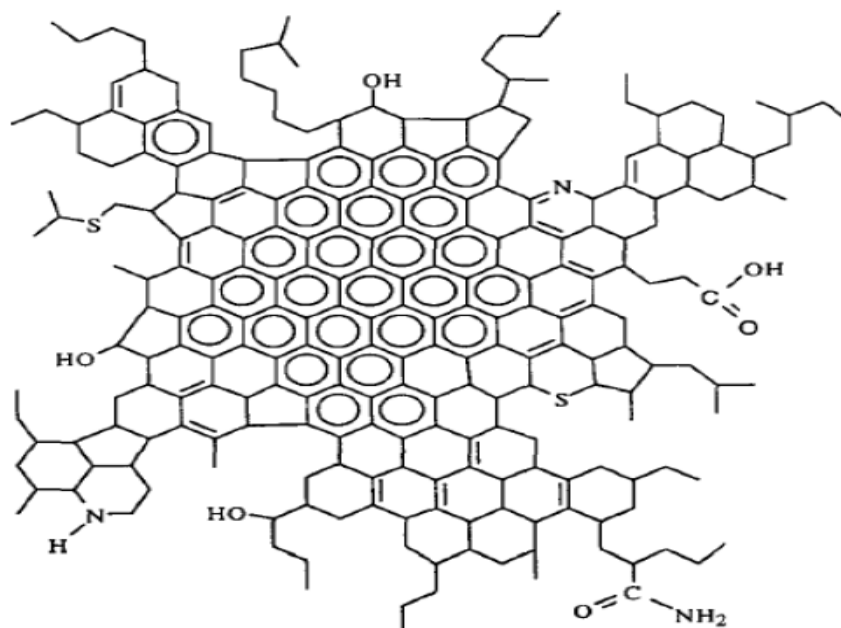
Figura 6: Separação química do ligante asfáltico, segundo Corbett



Devido sua natureza química, no fracionamento SARA, os asfaltenos são precipitados com a adição de solventes apolares, como n-heptano, enquanto a fração maltênica, composta por saturados, aromáticos e resinas são solubilizadas em n-heptano; seguido pela separação por cromatografia.

Considerado um fator importante no que diz respeito às propriedades do ligante, sobretudo reológicas, os asfaltenos foram objetos de vários estudos, desde sua solubilidade em diferentes solventes e sob diferentes condições, até sua composição química e massa molecular. Segundo Yen (1961), os asfaltenos são compostos aromáticos com mais de cinco anéis benzênicos condensados, de grande polaridade, que possuem anéis cíclicos e grupos parafínicos ao redor dos anéis aromáticos (Figura 7).

Figura 7: Estrutura de uma molécula de asfalteno, segundo o modelo de YEN

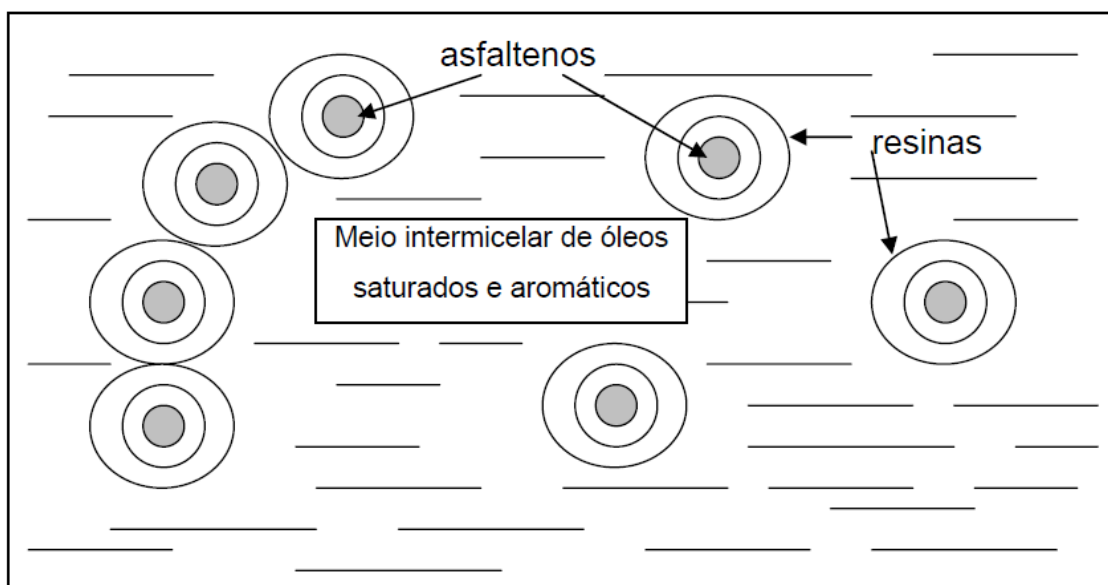


Fonte: SILVA, 2005

1.8 A Influência da fração SARA no equilíbrio coloidal do ligante asfáltico

De acordo com as proporções entre essas frações, originam-se asfaltos com diferentes estruturas e composições químicas. A estruturação ou organização da fração SARA foram estudadas através da elaboração de alguns modelos. O modelo mais conhecido e utilizado é de Yen (1961). Neste modelo os componentes do ligante se associam em sistemas coloidais, onde o asfalteno é cercado por resinas, formando micelas (Figura 8). Assim, Yen definiu um arranjo tridimensional para o ligante asfáltico.

Figura 8: Representação do modelo de estrutura coloidal segundo Yen (1961)



Fonte: Yen (1961)

As resinas cercam as moléculas de asfaltenos formando micelas, a fim de permitir a dispersão destas no meio de óleos saturados e aromáticos e, assim, evita que os asfaltenos não interagemuns com os outros evitando a precipitação dos mesmos, comprometendo o asfalto.

Assim, o ligante é definido como um meio coloidal complexo, no qual moléculas isoladas constituem a fase contínua (saturados e aromáticos), e as micelas e os aglomerados de micelas, constituem a fase dispersa, criando-se assim um equilíbrio: molécula - micela - aglomerados (YEN, 1984). A Figura 6 mostra o modelo de Yen para a estrutura coloidal do ligante.

Segundo Corbett e Petrovski (1978), as propriedades do CAP podem ser relacionadas com as frações SARA. Os saturados fazem com que o ligante seja mais susceptível termicamente, os aromáticos influenciam nas propriedades físicas, resinas melhoram a ductilidade e dispersão dos asfaltenos e os asfaltenos contribuem aumentando a viscosidade e tornando os cimentos asfálticos menos susceptíveis a variação de temperatura. A estabilidade do ligante asfáltico depende completamente das propriedades interfaciais e da solubilidade dos asfaltenos. Fatores como temperatura, pressão e reações químicas podem desestabilizar a estrutura, provocando a sua precipitação. Com isso, observam-se inúmeros problemas, como por exemplo, na

indústria de asfalto, a deposição de asfaltenos nas tubulações e nos equipamentos utilizados no processamento e na usinagem do ligante (PAPADIMITRIOU, ROMANOS e CHARALAMBOPOLU, 2007).

Em vista disso, é imprescindível encontrar maneiras pelas quais se consegue estabilizar os asfaltenos. Uma vez que as substâncias mais utilizadas para reduzir a sua precipitação são as substâncias com características surfactantes, que facilitam a conservação do estado coloidal (PAPADIMITRIOU, ROMANOS e CHARALAMBOPOLU, 2007, MADGE e GARNER, 2007), a resina cardanol-formaldeído, em princípio, parece ter as características adequadas para conseguir essa estabilização.

Gaestel (1961) definiu o chamado Índice de Instabilidade Coloidal, I_c , para caracterizar o equilíbrio coloidal entre as fases. Este índice é calculado conforme a Equação 1.

$$\text{Equação 1: } I_c = (S + A) / R + Ar$$

Onde: **S = Saturados**

A = Asfaltenos

R = Resinas

Ar = Aromáticos

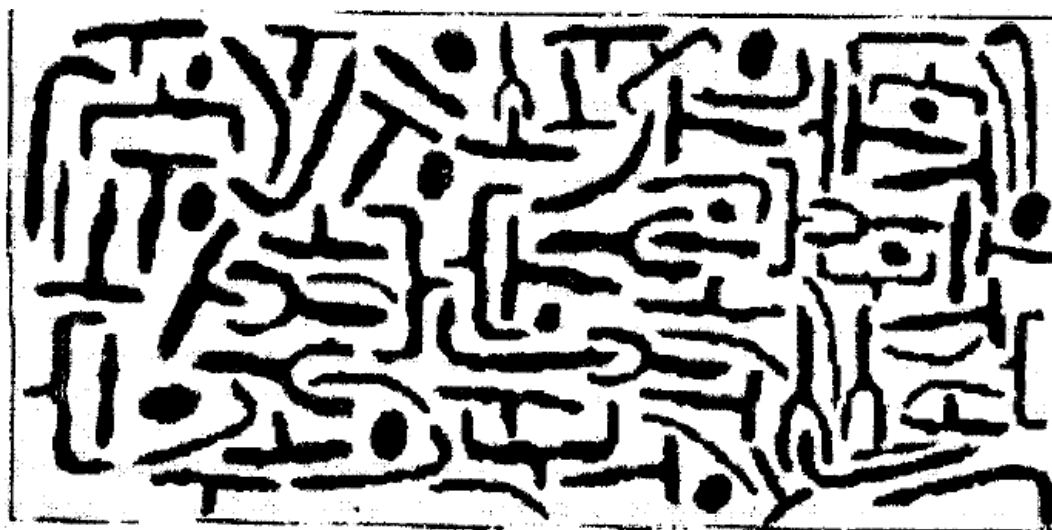
Ligantes asfálticos com I_c inferior a 0,1 são ligantes pouco estruturados, com características de solução (SOL). Valores de I_c superiores a 0,5 representam um ligante bastante estruturado, com comportamento tipo GEL. Valores intermediários entre 0,1 e 0,5 representam um ligante asfáltico SOL-GEL, ou seja, com comportamento intermediário (GLITAS, 1988). Considera-se também que quanto maior for o I_c , maior será a instabilidade coloidal do asfalto e mais difícil a incorporação de um modificador polimérico.

1.9 *Estrategic Highway Research Program* – SHRP: Novo Modelo Utilizado para Visualização do Sistema Coloidal

Segundo pesquisadores do *Estrategic Highway Research Program* – SHRP, programa americano de pesquisas que investe milhões de dólares por ano para aprofundar estudos sobre a qualidade de ligantes asfálticos rodoviários (BONEMAZZI, 1996), o modelo estrutural coloidal de Yen não explica o comportamento reológico do ligante asfáltico em função da temperatura, tempo de carga, envelhecimento e seu desempenho em serviço. O modelo estrutural do programa SHRP, não considera válido o conceito de asfaltenos e maltenos de Yen e classifica as frações asfálticas em polares e apolares. Esse modelo propõe que as forças intra e intermoleculares são responsáveis pela formação de redes tridimensionais que resultam em características elásticas e viscosas. Com o aumento da temperatura, ou ação de forças cisalhantes, ocorre destruição destas interações e consequente redução da elasticidade e aumento de suas características viscosas.

Nesse novo modelo, as frações do asfalto não são consideradas como no modelo das micelas. Neste caso, o ligante é composto por várias moléculas polares e apolares que estão numa fase contínua, unidas por fortes ligações covalentes e interações fracas como às forças de atração intermolecular (Figura 9). Os grupos polares interagem uns com os outros por meio de interações intermolecular. Estas ligações estão constantemente sendo quebradas e reformuladas (modelo dinâmico) (LUCENA, 2005).

Figura 9: Modelo SHRP do asfalto



Fonte: LUCENA, 2005

Apesar das proposições do SHRP, o modelo de Yen e o Índice de instabilidade coloidal continuam sendo amplamente utilizados por vários autores (FERNANDES, 2009, LUCENA, 2005; BONEMAZZI 1996, BRÚLE 1996 e CLAUDY 1990), principalmente na previsão da compatibilidade do ligante com aditivos.

1.10 Especificações Técnicas Relacionadas ao CAP

De acordo com o Instituto Brasileiro de Petróleo IBP (1994), o ligante asfáltico ou cimento asfáltico de petróleo é um material ideal para a aplicação em pavimentação, pois além de suas propriedades aglutinantes e impermeabilizantes, possui características de flexibilidade, durabilidade e alta resistência à ação da maioria dos ácidos, sais e álcalis.

O controle das propriedades de um ligante é realizado segundo um conjunto de normas. As principais e mais utilizadas mundialmente são a americana ASTM e a europeia elaborada pelo Comitê *Européen de Normalisation* (CEN).

Por essas especificações, o CAP é classificado de acordo com sua penetração, ou seja, pela medida, em décimos de mm (dmm), que uma agulha padrão penetra em uma amostra de 100g de asfalto, durante 5s à temperatura de 25°C. Dessa forma, o cimento asfáltico pode denominar-se numa faixa de penetração, ou seja, CAP 30/45, 50/70, 85/100 ou CAP 150/200. O CAP normalmente utilizado em pavimentação no Brasil é o CAP 50/70, antigamente chamado de CAP – 20 (DNIT, 2006).

1.11 Ligantes Modificados

Atualmente o desempenho do ligante asfáltico é melhorado para que o mesmo possa suportar situações adversas como condições ambientais e tráfego pesado. Para isso, são adicionados produtos capazes de melhorar as propriedades do CAP puro, como filers (cal, cimento, sílica), fibras (vidro, asbestos, fibras de celulose e fibras poliméricas) ou até mesmo enxofre elementar.

O teor de polímero adicionado varia conforme a aplicação destinada à mistura asfáltica. Geralmente, o asfalto utilizado em pavimentação é modificado com 3 a 7% de

polímero, dependendo do seu tipo ou natureza química. Asfaltos modificados têm sido utilizados com sucesso em situação de tensões elevadas, como ruas e avenidas movimentadas, aeroportos, estações de veículos pesados e pistas de corrida, além de lugares onde são exigidos desempenho superior e durabilidade do revestimento (RODRIGUES, 2010).

Segundo Brúle (1996), quando um ligante asfáltico, do tipo utilizado para pavimentação e um polímero são misturados à quente, podem ocorrer três tipos de mistura: heterogênea, homogênea e micro-heterogênea. Na heterogênea o ligante e o polímero são incompatíveis. Na homogênea, o polímero é totalmente solvatado pelos óleos maltênicos do ligante asfáltico, destruindo as interações intermoleculares do polímero. A mistura micro-heterogênea é formada por duas fases finamente relacionadas (*interlocked*). A primeira fase é formada pelo polímero inchado por parte dos óleos maltênicos formando micelas e a segunda pelo resto dos óleos, mais resinas e asfaltenos, ou seja, pela fração residual e mais pesada do asfalto. Esta mistura tem a compatibilidade desejada e as propriedades de um ligante asfáltico verdadeiramente modificado com polímero.

O ligante modificado com polímero, neste tipo, apresenta três classes diferentes: quando o teor de polímero é baixo, menor que 4%, o asfaleno é a fase contínua do sistema e o polímero a fase dispersa. Neste caso a matriz asfáltica apresenta maior coesão e elasticidade, pois parte dos óleos maltênicos participam do inchamento do polímero e o asfalto possui, proporcionalmente, maior teor de asfaltenos que antes. A fase dispersa polimérica é responsável por uma significativa melhora nas propriedades da mistura em altas e baixas temperaturas.

Em misturas com teores acima de 7%, o polímero inchado é a fase contínua e o asfaleno a fase dispersa. As propriedades do ligante modificado polimericamente são fundamentalmente diferentes das do asfalto, dependem, sobretudo do polímero adicionado, podendo até ser considerada como um adesivo termoplástico. Em teores intermediários, em torno de 5% de polímero, as duas fases são contínuas e estão finamente relacionadas; sua micromorfologia e propriedades dependem da história térmica, consistindo uma mistura instável e difícil de controlar.

1.12 Caracterização de Ligantes Asfálticos

As normas existentes da ASTM e brasileiras para asfalto – polímero não são baseadas em desempenho, consta que as misturas asfálticas deveriam ser homogêneas, livres de água, não espumar quando aquecidas a 175°C e, ainda, que polímero e asfalto devem ser pré-misturados antes do uso. Alguns pesquisadores não concordavam com o empirismo dessas especificações, daí cientistas norte-americanos objetivando desenvolver novas especificações para ligantes puros e modificados, criaram um programa, *Strategic Highway Research Program* (SHRP). As especificações resultantes foram denominadas de Superpave (Superior Performance Pavements).

As especificações *Superpave* demonstram sua aplicabilidade na pesquisa de parâmetros que possam correlacionar as características do ligante ao desempenho das misturas asfálticas em serviço. São utilizados para este fim, os seguintes equipamentos:

- ✓ Viscosímetro rotacional - VTR (ASTM D 4402)
- ✓ Reômetro de Cisalhamento dinâmico – DSR (ASTM P246)
- ✓ Reômetro de Fluência em Viga – BBR (ASTM P 245)
- ✓ Prensa de tração direta – DDT (ASTM P 252)

Dentre estes ensaios reológicos da especificação *Superpave*, serão apresentados nesta pesquisa, apenas, os resultados de viscosidade pelo viscosímetro rotacional e os resultados obtidos pelo DSR e BBR.

1.13 Propriedades Reológicas

As propriedades reológicas são determinadas em termos da estabilidade e da viscosidade do material, que por sua vez depende da composição química (LU *apud* ALENCAR, 2005). A viscosidade é a medida da resistência ao escoamento. A força por unidade de área (τ) ou tensão de cisalhamento, requerida para produzir o escoamento é proporcional ao gradiente de velocidade ou taxa de cisalhamento dy/dt (Eq. 1). A constante de proporcionalidade, η , é denominada de coeficiente de viscosidade.

Equação: $1\tau = \eta \cdot [dv/dh]$

O Fluxo viscoso em um líquido pode ser considerada como um processo térmico onde as moléculas devem ultrapassar uma barreira de energia para se deslocar para um local

adjacente vago. Ao elevar a temperatura, a energia térmica das moléculas aumenta o local vago ou "buracos" no líquido. Logo, quando um fluido escoa, são as camadas de moléculas que deslizam umas sobre as outras para sobrepor-se às forças intermoleculares. Tendo como base esse modelo e, utilizando a técnica de viscosimetria, é possível estabelecer uma relação entre a viscosidade e a temperatura utilizando a equação de Arrhenius (EYING, 1936; WARD e HADLEY, 1993; PAINTER e COLEMAN, 1997) conforme a Equação 2

$$\text{Equação: 2 } \ln \eta = \ln A + E_{af}/RT$$

η : viscosidade do material

T: Temperatura em graus Kelvin

A_f : fator pré-exponencial

E_{af} : energia de ativação de fluxo

R: constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

A energia de ativação de fluxo (E_f) pode ser relacionada à susceptibilidade térmica do CAP. Alto valor de E_f indica que o CAP é mais susceptível termicamente e menor valor de E_f indica que o CAP é menos susceptível. Os valores de viscosidades são obtidos em um viscosímetro rotacional pela medida do torque necessário para girar um *spindle* (espécie de cilindro) dentro de uma cuba metálica contendo a amostra.

Conforme mencionado, o SHRP estabeleceu para os ligantes asfálticos as especificações Superpave (SHRP, 1994), que incluía não somente o método ASTM D4402, mas o método ASTM P246 que trata das propriedades reológicas. Nas especificações Superpave o ligante asfáltico é classificado pela temperatura máxima e mínima a que o pavimento é submetido em serviço, calculadas a partir de parâmetros reológicos. Reologia é a ciência da deformação e do fluxo da matéria. Ela é um ramo da Física relacionada com a mecânica dos corpos deformáveis. Etimologicamente, **rheologia** vem do grego **rheo** = deformação e **logia** = ciência ou estudo. Logo, a reologia é a ciência que estuda como a matéria se deforma ou escoa quando está submetida a esforços originados por forças externas. (MACHADO, 2002).

Pinto (1991), definiu a reologia dos materiais, genericamente, como o estudo da deformabilidade dos materiais quando submetidos à ação de um carregamento qualquer, levando em consideração o tempo de aplicação do carregamento. No caso específico dos materiais asfálticos, o efeito da temperatura tem grande relevância, pois trata-se de materiais termo-sensíveis, ou seja, sua consistência varia com a mudança de temperatura. Pode-se concluir que o comportamento elástico, viscoelástico e viscoso do material asfáltico de petróleo é função direta da temperatura e do tempo de aplicação do carregamento. A classificação por temperatura máxima é usada para se garantir a resistência à deformação permanente, enquanto que a mínima é utilizada na subclassificação do ligante e indica a resistência à formação de trincas térmicas.

O reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) é utilizado para caracterizar as propriedades viscoelásticas de ligantes asfálticos virgens ou envelhecidos, através da medida do módulo de cisalhamento complexo (G^*) e de ângulo de fase (δ). O G^* indica a resistência do ligante asfáltico ao acúmulo de deformação permanente sob as cargas do tráfego (tensões repetidas de cisalhamento). O δ , definido como o intervalo de tempo entre a aplicação da tensão cisalhante e a deformação cisalhante resultante, é um indicador das parcelas de deformações recuperáveis e não recuperáveis ou permanentes (*Patriota, 2004*).

O módulo complexo e o ângulo de fase podem ser definidos como:

Equação 3: $G^* = \tau_{\text{máx}} / \gamma_{\text{máx}}$

Equação 4: $\delta = \omega (\Delta t)$

Em que:

G^* = módulo complexo;

$\tau_{\text{máx}}$ = máxima tensão de cisalhamento aplicada, Pa;

$\gamma_{\text{máx}}$ = máxima deformação devido à tensão de cisalhamento aplicada;

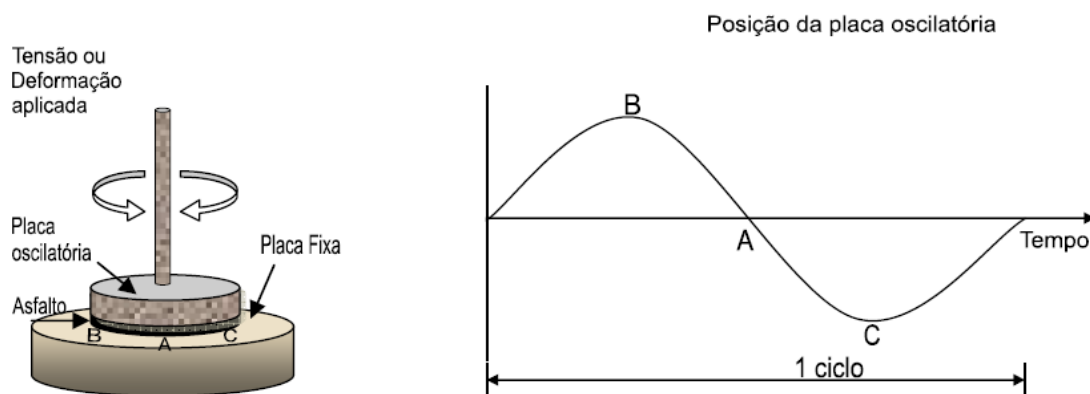
δ = ângulo de fase;

ω = frequência angular, Hz;

Δt = tempo de defasagem, s.

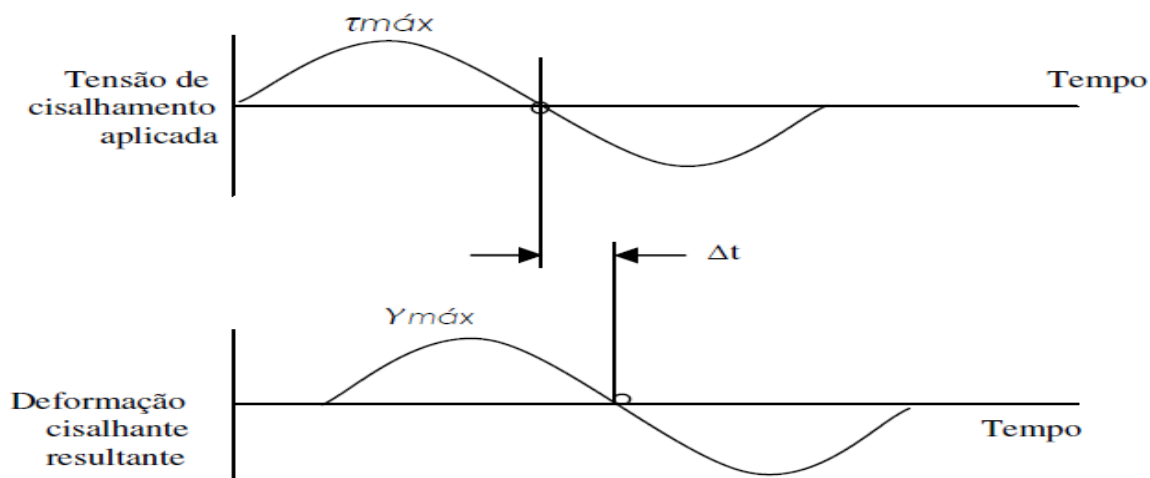
A Figura 11 mostra de forma esquemática os valores de G^* e δ obtidos pelo DSR, através de uma deformação cisalhante da amostra em torque constante. O modo de aplicação das tensões ou deformações cisalhantes está representada esquematicamente na Figura 10. A resposta à deformação cisalhante da amostra de ligante está defasada em relação à tensão aplicada por certo intervalo de tempo (Δt). Esta defasagem representa o atraso na deformação obtida. A fase em atraso é expressa em medida angular. Multiplicando-se o tempo de atraso (Δt) pela frequência angular (ω), obtém-se o ângulo de fase (δ). A Figura 12 apresenta um exemplo de ângulo de fase.

Figura 10: Esquema de aplicação da tensão na amostra de asfalto



Fonte: Bernucci *apud* GUSMÃO, 2009

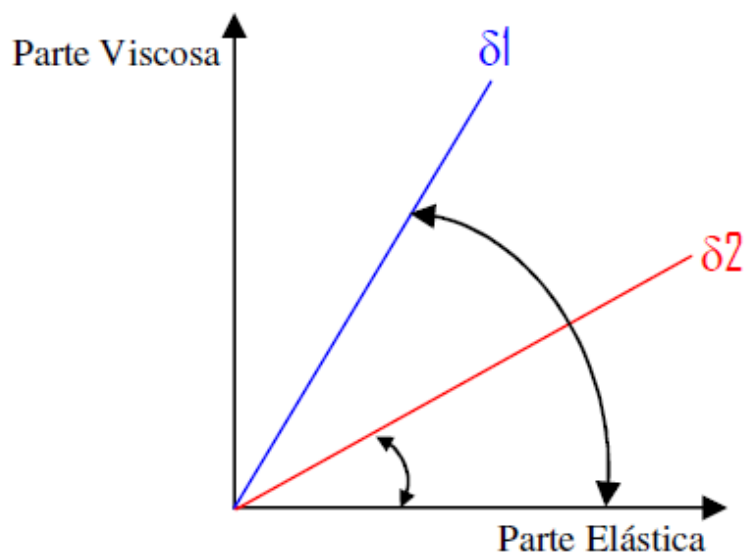
Figura 11: Defasagem entre tensão e deformação



Fonte: Bernucci *apud* GUSMÃO, 2009

Para materiais completamente elásticos (sólidos ideais) o δ é igual a 0° , não há atraso entre a tensão cisalhante aplicada e a deformação cisalhante obtida. Sólidos ideais não apresentam deformações permanentes. Logo o ângulo de fase (δ) é igual a 0° . Já para fluidos ideais (fluidos Newtonianos) a deformação obtida está completamente defasada e o δ vale 90° . Materiais viscoelásticos, tais como ligantes asfálticos, possuem ângulo de fase variando entre 0° e 90° (função direta da temperatura), caracterizando um comportamento intermediário entre o material perfeitamente elástico e o puramente viscoso. Isto pode ser visto na Figura 11, onde percebemos que quando o ângulo de fase (δ) aumenta, o módulo complexo (G^*) tende a se igualar ao G'' (módulo de perda ou viscoso) no extremo (90°) coincidindo com G'' e o material se comporta como fluido ideal ou Newtoniano. Contudo, quando o ângulo de fase (δ) diminui, o módulo complexo (G^*) tende a se igualar ao módulo elástico (G'), no extremo (0°), e o material comporta-se como sólido ideal. Portanto quando tivermos o ângulo de fase no intervalo: $0 < \delta < 90^\circ$, a amostra apresentará um comportamento viscoelástico.

Figura 12: Exemplos de resultados do ângulo de fase de dois asfaltos diferentes



Fonte: Bernucci *apud* GUSMÃO, 2009

CAPÍTULO II - JUSTIFICATIVA

O transporte de pessoas e produtos no Brasil tem como principal meio de locomoção o transporte rodoviário. Todavia, pesquisas realizadas em 2004, pela Confederação Nacional do Transporte (CNT) concluíram que as rodovias nacionais encontram-se em um elevado grau de deficiência. Os principais problemas encontrados no pavimento que podem ser citados são: susceptibilidade térmica e adesividade, que estão relacionados com as características do pavimento e às condições do clima, além de encontrarmos problemas como, trilhas de rodas e fissuras por fadigas, devido ao volume de tráfego e a estrutura do pavimento. Com o passar dos anos a tendência é agravar ainda mais esses problemas, uma vez que o Brasil já vem se firmando como um país emergente, o que leva a um aquecimento da economia e aumento do poder aquisitivo da população. Que em busca de conforto e até mesmo de necessidade e segurança, adquire automóveis fazendo com que o pavimento sofra tensões cada vez maiores, contribuindo para sua deterioração.

Com a proximidade da copa do mundo de futebol e das olimpíadas, em 2014 e 2016, respectivamente, a tendência é que a situação fique mais problemática. Devido a esses eventos a procura pelas rodovias será muito grande, pois, nem todo mundo terá acesso aos transportes aéreos. Diante disso, haverá a necessidade de ampliação não somente de aeroportos, mas criação, duplicação e manutenção das estradas já existentes. Com o aumento do número de veículos serão necessários pavimentos cada vez melhores. Em vista disso, já existem vários estudos que utilizam aditivos em ligantes asfálticos em busca de melhorias nas propriedades do cimento asfáltico de petróleo (CAP). É interessante que se encontrem não somente aditivos capazes de melhorar a vida útil do pavimento, mas também, que essa modificação não aumente tanto o custo final do produto.

Pensando nisso, a adição de polímeros e outros aditivos em asfaltos tem sido empregado com êxito para atender demandas especiais, particularmente em situações que exigem desempenho superior e maior durabilidade do revestimento. Vários estudos têm demonstrado que a incorporação de polímeros ao asfalto contribui para melhorar o grau de desempenho destes materiais, aumentando a sua resistência à deformação permanente, quando submetidos a temperaturas elevadas de serviço, além de melhorar o comportamento elástico do asfalto, tornando mais resistente à decomposição oxidativa

que ocorre naturalmente durante toda a vida útil do pavimento (JUNIOR, 2004; AMARAL 2000). Neste trabalho, o ligante também chamado CAP é modificado por um oligômero, obtido à partir da síntese do Cardanol - componente majoritário do líquido da casca da castanha de caju (LCC) - com formaldeído (resina tipo fenol-formaldeído).

Atualmente o LCC técnico é totalmente desvalorizado, sendo vendido a preços baixíssimos. Portanto, busca-se não somente uma solução para os problemas encontrados no pavimento, mas também, agregar valor ao líquido da castanha de caju.

CAPÍTULO III - OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral:

Estudar os efeitos resultantes da modificação do CAP 50/70 por adição de resina do tipo fenol-formaldeído - obtida a partir do cardanol - para análise da viabilidade do uso deste aditivo em asfaltos. Serão avaliadas as propriedades físicas e químicas e os parâmetros reológicos estabelecidos em especificações *SUPERPAVE*.

3.2 Objetivos Específicos:

- Extrair e caracterizar o cardanol obtido do líquido da castanha de caju por extração líquido-líquido.
- Sintetizar e caracterizar por FTIR e TGA a resina tipo cardanol-formaldeído.
- Avaliar as propriedades reológicas do ligante modificado, empregando os parâmetros estabelecidos nas especificações *SUPERPAVE* e estabelecer uma correlação entre composição dos grupos e comportamento reológico.
- Simular o envelhecimento do processo termoxidativo (RTFOT e PAV) para avaliação do tempo de vida útil dos materiais e avaliar as modificações estruturais (FTIR) e reológicas (DSR) do ligante.
- Realizar ensaios de viscosidade para determinação da Energia de Ativação de Fluxo (E_f) e Temperatura de Compactação e Usinagem (TCU)
- Realizar os ensaios empíricos: penetração e ponto de amolecimento.
- Analisar a decomposição térmica e/ou estabilidade térmica do ligante modificado, por Termogravimetria (TGA).
- Avaliar as propriedades a baixa temperatura utilizando o BBR (reômetro de fluência em viga).

CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) técnico, proveniente da fábrica de castanha CIONE (Fortaleza/CE).
- Resina Cardanol-Formaldeído produzida da reação entre cardanol (extraído do LCC) com formaldeído.
- Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) com grau de penetração 50/70, processado na PETROBRAS/LUBNOR sendo proveniente do petróleo do Campo Fazenda Alegre, no estado do Espírito Santo.

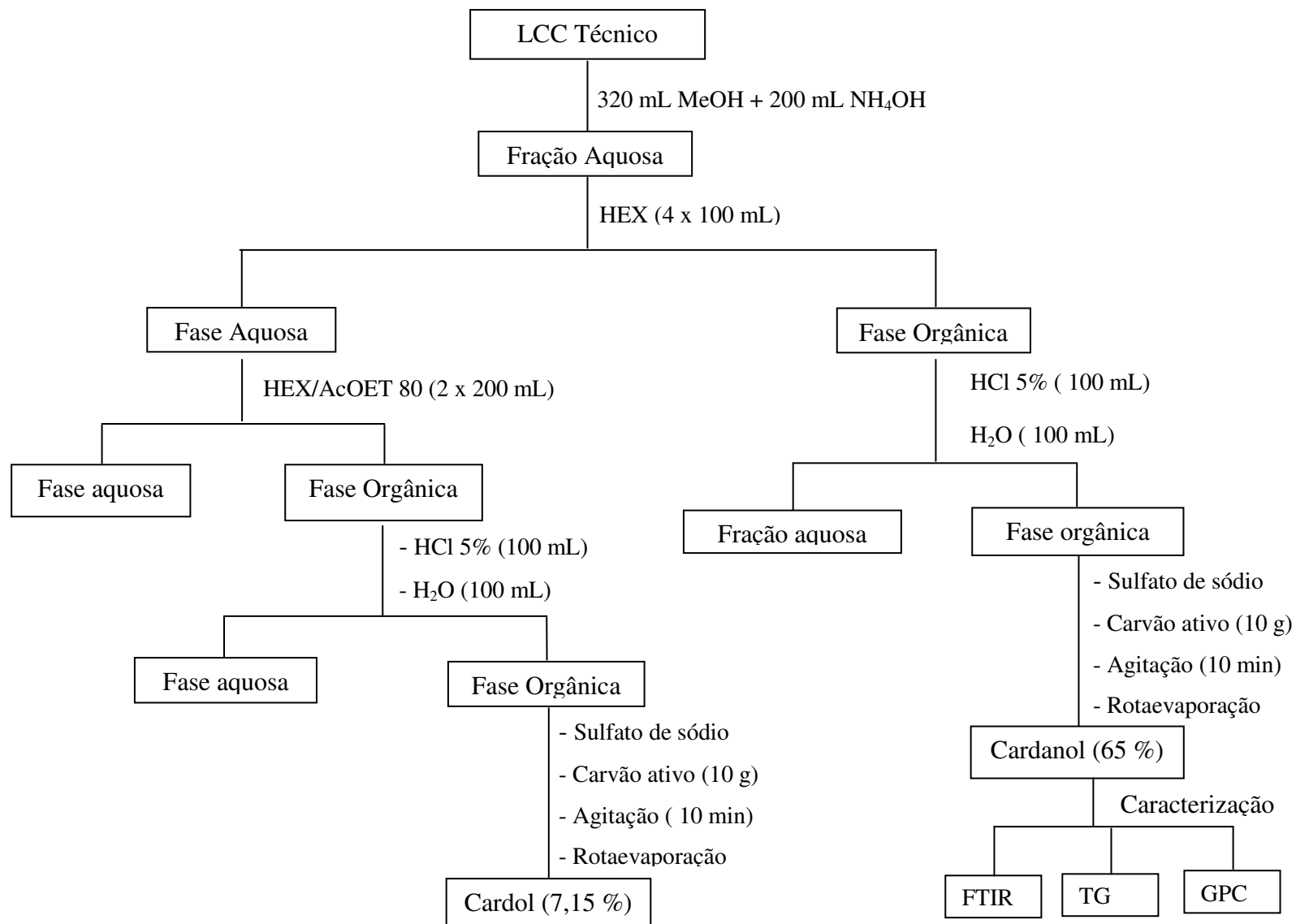
4.2 Metodologia

4.2.1 Extração do Cardanol

Utilizou-se uma extração líquido-líquido para extrair o cardanol do LCC técnico (KUMAR, 2002).

Este método consiste em solubilizar 100 g de LCC técnico em 320 mL de metanol. Em seguida, adicionou-se hidróxido de amônia (200 mL) deixando-se reagir por um período de 15 minutos. Após este tempo, adicionou-se n-hexano (4x200 mL). Separou-se a fase orgânica que continha o cardanol da fase aquosa (cardol), separando-a para posterior análise. Adicionou-se HCl 5 % (100 mL) seguida da adição de 100 mL de H₂O a fase orgânica. Após separação das frações, tratou-se a fase orgânica com carvão ativo, deixando-se sob agitação durante 10 min, sendo posteriormente filtrado com celite (15 g). Logo após, adicionou-se NaSO₄ anidro, sendo em seguida rotaevaporado em uma tempera de ± 35 °. Adicionou-se uma solução de HEX/AcOET 80 (2x200 mL) à solução aquosa que continha o cardol. Após separação dessas fases, utilizou-se os mesmos procedimentos realizados para obtenção do cardanol. Na Figura 13 está descrito um fluxograma que detalha este procedimento de extração.

Figura 13: Diagrama da extração do Cardanol (KUMAR, 2002)



4.2.2 Síntese da resina fenólica

A Resina fenólica do tipo novolac foi sintetizada, via adaptação da metodologia proposta por Bisanda e Ansell (1992). O procedimento realizado envolveu cerca de 1 mol de cardanol para cada 0,7 mol de formaldeído, que foram pesados e adicionados no béquer de vidro. Adicionou-se a solução de formaldeído (37%) ao cardanol, após homogeneização, adicionou-se ácido clorídrico. Após o término da reação, a mesma foi lavada com água destilada até completa, neutralização. A reação ocorreu nas condições normais de pressão e temperatura.

4.2.3 Caracterização do Cardanol e da Resina

4.2.3.1 FTIR

A análise da composição química do cardanol e da resina foi realizada através de espectroscopia de Infravermelho a partir da análise *Fourier Transform Infrared* (FTIR), além da comparação com dados da literatura. Todos os experimentos foram realizados em espectrômetro da Shimadzu modelo FTIR-8300, utilizando-se pastilha de KBr no modo Transmissão.

4.2.3.2 Análise Térmica

Em uma análise termogravimétrica a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo, enquanto a temperatura é aumentada em uma taxa constante. As curvas termogravimétricas (TGA) foram obtidas em atmosfera oxidativa, no sistema Shimadzu TGA-2050 da marca TA *Instruments*. Aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidas. A faixa de temperatura observada foi de 25 a 700 °C, numa taxa de aquecimento de 5°C/min. Esta análise permitiu inferir sobre a estabilidade térmica da resina. (HOLLER e SKOOG 2008).

4.2.3.3 Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

Nesta técnica, os empacotamentos para cromatografia de exclusão por tamanho consistem de partículas pequenas ($\sim 10 \mu\text{m}$) de sílica ou de polímero contendo uma rede de poros uniformes nos quais moléculas do soluto e do solvente podem se difundir. Enquanto estão nos poros, as moléculas estão efetivamente retidas e ausentes do fluxo da fase móvel. O tempo médio de residência nos poros depende do tamanho efetivo das moléculas do analito. Moléculas maiores do que o tamanho médio dos poros da fase estacionária são excluídas e essencialmente não sofrem retenção. Essas espécies são as primeiras a serem eluídas. Moléculas com diâmetros significativamente menores do que os poros podem penetrar ou permear através do emaranhado de poros e ficar retidas por tempos maiores. Estas são as últimas a serem eluídas (HOLLER e SKOOG, 2008).

A resina foi solubilizada em tetraidrofurano (THF). O perfil cromatográfico foi determinado em um cromatógrafo SHIMADZU LC-10AD com detector de índice de refração RID-10 a 40°C . A análise foi realizada com uma coluna Phenomenex Phenogel linear $7,8 \times 300 \text{ mm}$, fase móvel tetraidrofurano, fluxo de $1,0 \text{ mL/min}$ e o volume de amostra injetada foi de $20 \mu\text{L}$.

4.2.4 Preparo da Mistura

O CAP puro foi modificado com 4% da resina cardanol-formaldeído. A mistura foi realizada no Laboratório de Mecânica de Pavimentos (LMP/UFC) e denominada CAPRES. O CAP modificado com 4% da resina foi preparado utilizando-se um agitador de alto cisalhamento, IKA modelo RW20 com agitação constante de 1600 rpm por um período de 1,5 horas na temperatura de 160° (temperatura de usinagem do ligante) com $+ \text{ ou } - 5^\circ\text{C}$.

4.2.5 Ensaios Empíricos

4.2.5.1 Ensaio de Penetração (PEN)

Penetração é um ensaio empírico que fornece uma indicação da consistência do CAP. É definida como a distância em décimos de milímetros (dmm) que uma agulha padrão penetra uma amostra sob determinadas condições de carga, tempo e temperatura. O ensaio de penetração foi realizado a 25 °C, sendo aplicada uma carga de 100 g por 5 s seguindo o método ASTM D5, 2005, equivalente a ABNTNBR 6576 (1998). Em cada ensaio de penetração três medidas individuais são realizadas. A média dos três valores é anotada, a aceitação do resultado ocorrerá caso haja reprodutibilidade ou diferença de no máximo 2 unidades.

4.2.5.2 Ponto de Amolecimento (PA)

O ponto de amolecimento é a temperatura na qual o asfalto “amolece” quando aquecido. A amostra é fundida, colocada em um molde que consiste de um anel de latão. O anel é mantido suspenso em um banho à temperatura controlada, e, sobre ele, é colocada uma esfera de aço. O conjunto é aquecido a uma velocidade constante fazendo com que a amostra amoleça dentro do anel, cedendo ao peso da esfera que se deslocará a uma determinada distância. O ensaio foi realizado seguindo o método ASTM D36, 2000 equivalente a ABNT NBR 6560 (2000).

4.2.5.3 Índice de Susceptibilidade Térmica

Desenvolvido por Pfeiffer Van Doormal, o Índice de Susceptibilidade Térmica (IST) é uma medida de quanto o asfalto é resistente a variações de temperaturas. Nas especificações brasileiras, asfaltos convencionais variam de (-1,5) a (+0,7). Valores superiores que (+1) indicam, em geral, asfaltos oxidados, ou seja, pouco sensíveis a temperaturas elevadas, sendo quebradiços. Em temperaturas baixas, são frágeis. Enquanto valores inferiores a (-2) indicam, em geral, ligantes muito sensíveis a altas temperaturas, em outras palavras, fluem rapidamente. OIST é obtido a partir de valores de penetração e do ponto de amolecimento de acordo com a Eq. 4.

Equação 4:
$$I\ ST = (500\log\ PEN + 20PA - 1951) / (120 - 50\ LOG\ PEN + PA).$$

onde: PEN: Penetração;

PA: Ponto de amolecimento.

4.2.6 Envelhecimento Oxidativo: *Rolling Thin Film Over Test* - RTFOT

O CAP puro e o modificado (CAPRES) foram envelhecidos em uma estufa de filme fino rotativo (RTFOT) - fabricante DESPATCH - conforme o método ASTM D2872 (2004). Este teste indica, aproximadamente, as mudanças nas variações nas medidas reológicas. O ensaio de simulação consiste em: Em recipientes de vidro são pesados, aproximadamente, 35 g de amostra. Em seguida foram aquecidas a 163 °C por um período de 85 minutos, após esse tempo, esfriadas à temperatura ambiente. Alteração nas propriedades reológicas, após o envelhecimento do ligante puro e modificado, foi verificada por determinação de ensaios dinâmico-mecânicos. As especificações Superpave consideram a alteração das propriedades reológicas ocorridas após o envelhecimento do ligante para a determinação do grau de desempenho (PG).

4.2.7 Determinação da Viscosidade

A viscosidade do CAP puro e modificado foi determinada conforme o método ASTM D4402 (2002) equivalente a NBR 15184 nas seguintes temperaturas: 135, 150 e 175 °C a diferentes taxas de cisalhamento, utilizando-se um viscosímetro rotacional cilíndrico *Brookfield* modelo DVII⁺ acoplado a um controlador de temperatura THERMOSEL, que mede a viscosidade através do torque necessário para rodar uma haste de prova (*spindle*) imersa na amostra de asfalto aquecido. Utilizou-se os dados de viscosidade para o cálculo de temperatura de compactação e usinagem (TCU) pelo método ASTM D2493 (2001). Neste procedimento para o cálculo da TCU, considera-se uma faixa de viscosidade de usinagem e compactação do ligante adequada para aplicação na pavimentação. Em seguida, verifica-se no gráfico de viscosidade em função da temperatura, onde a viscosidade do material em questão se encontra nesta faixa, daí correlaciona-se com a temperatura obtendo-se, assim, a TCU. Por se tratar de um CAP modificado com polímero, utilizou-se uma faixa de viscosidade diferente da faixa do CAP puro, enquanto que na mistura a faixa de Usinagem foi de 0,27-0,33 Pa, a faixa de Usinagem para o ligante puro foi de 0,15-0,19 Pa. O mesmo ocorreu para a temperatura de compactação, enquanto no CAPRES foi utilizada de 0,54-0,66, no ligante usou-se de 0,25-0,31 Pa. A diferença entre as faixas se deve ao fato de o ligante se comportar como um fluido newtoniano, enquanto a mistura se comporta com fluido

não newtoniano. Utilizou-se o valor da viscosidade a 135 °C, antes e após o envelhecimento simulado em estufa RTFOT para o cálculo do Índice de Envelhecimento (IE) que é relacionado em função de uma relação de viscosidade entre o ligante asfáltico (puro e modificado) antes e após o envelhecimento oxidativo. Além disso, utilizou-se a dependência da viscosidade em função da temperatura para se determinar a Energia de Ativação de Fluxo (E_f) do ligante puro e modificado a partir da equação de Arrhenius (Eq.5)

$$\text{Equação 5: } \ln \eta = \ln A + E_a/RT$$

4.2.8 Ensaio Dinâmico-Mecânico

Os ensaios foram realizados no CAP puro e modificado utilizando-se um reômetro de cisalhamento dinâmico, AR 2000 (AR Instruments). Em um molde de silicone foram preparados os corpos de prova de aproximadamente 1 mm de espessura e 25 mm de diâmetro. Em seguida, ensaios de varredura de frequência (frequência sweep) foram realizados (faixa de 0,01 a 100 Hz) num intervalo de temperatura de 45°C a 90°C para amostra antes e após o RTFOT. Os valores de G^* , G' e δ foram dispostos horizontalmente em uma escala log-log para originar a curva mestra, tendo 60°C como temperatura de referência (POLACCO, 2003 *apud* RODRIGUES, 2010).

Para correlacionar os parâmetros viscoelásticos com o desempenho dos ligantes asfálticos em relação à deformação permanente, verificou-se o comportamento do $G^*/\sin \delta$ em função da temperatura. Utilizou-se como base a norma ASTM D6373 (1999).

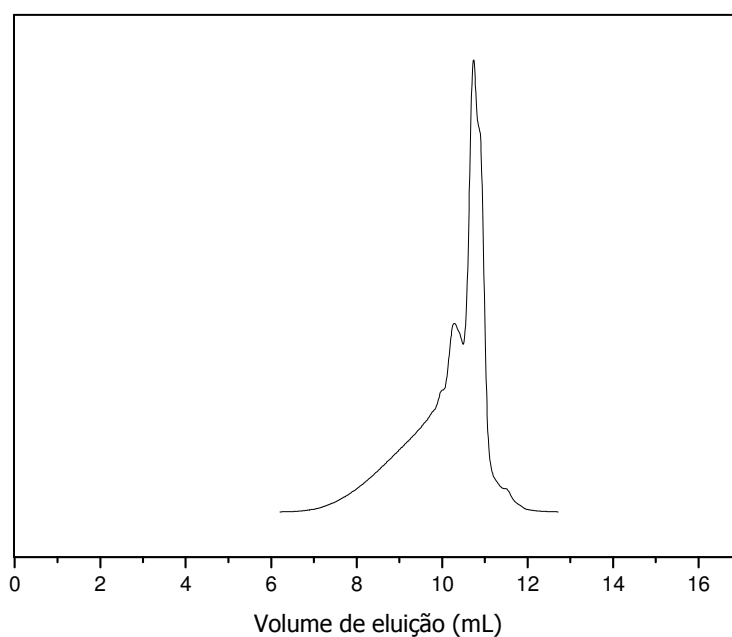
CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do aditivo

5.1.1 Caracterização por *GPC* da resina

Através da cromatografia de permeação em gel foi possível determinar que a massa molecular numérica média (M_n) é 1602 g.mol^{-1} . Isto nos leva a inferir que às moléculas presentes na resina polimérica se trata de oligômeros. Estes resultados estão coerentes com dados encontrados na literatura, como em Jinhua e Binghuan (1998), Alves (2003) e Yadav e Srivastava (2008).

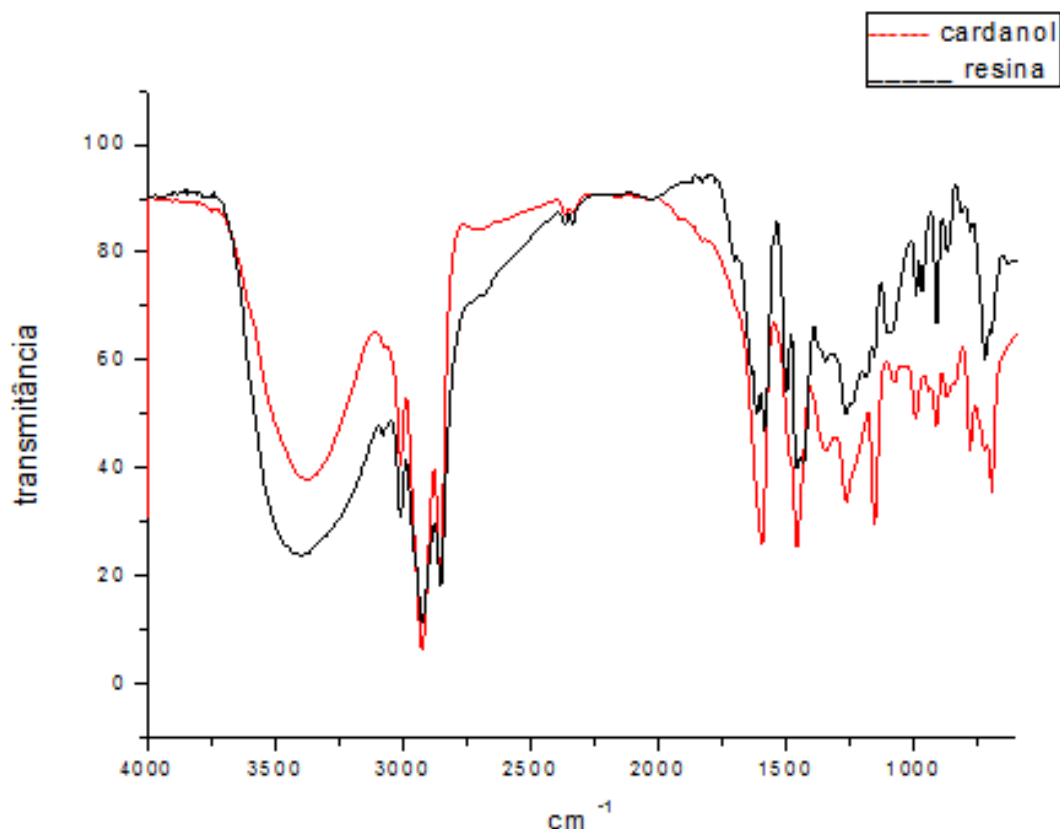
Figura 14: Cromatograma da resina



5.1.2 Caracterização por *FTIR*

A Figura 15 mostra o espectro de FTIR da resina e do cardanol, estando às atribuições de bandas mais importantes registrados na Tabela 2. Esta análise foi realizada como uma ferramenta na identificação dos principais grupos constituintes da resina, bem como, verificar a ocorrência de reação de polimerização do cardanol.

Figura 15: Espectro de FTIR do cardanol (vermelho) e da resina (preto)



Na Tabela 2 estão relacionadas às bandas de absorção entre 4000-400 cm^{-1} . O espectro de absorção na região do infravermelho do cardanol mostra alguns picos bem característicos. A banda em 3379 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação de OH. Esta banda é muito larga devido à presença de ligações de hidrogênio. A banda em 3008 cm^{-1} é característica de estiramento de ligações C-H de Csp^2 , enquanto o dublete em 2924 e 2854 cm^{-1} é correspondente ao estiramento de ligações CH_2 e CH_3 respectivamente, correspondente a longa cadeia alifática. Essas bandas também estão presentes no espectro da resina cardanol-formaldeído. (BARBOSA, 2007; SILVERSTEIN, 1974)

A banda em 1589 cm^{-1} corresponde ao estiramento de ligação C=C de aromáticos. A dupla banda em 1487 e 1457 cm^{-1} é característica de ligação C=C do anel. A banda em 1342 é devida a deformação angular fora do plano do grupo OH. A banda em 1265 é característica de estiramento assimétrico da ligação C-C ligado a OH, enquanto que a banda em 1157 é devido a estiramento de ligações C-O. Entre outras bandas, uma das mais importantes para efeito comparativo é a banda presente em 779

cm^{-1} correspondente a três hidrogênio adjacentes do anel que está presente apenas no espectro do cardanol. (BARBOSA,2007; SILVERSTEIN, 1974)

No espectro da resina podem-se notar algumas diferenças significativas no sentido do entendimento da ocorrência da reação de polimerização do cardanol. Por exemplo: Na resina não se observa a banda em 779 cm^{-1} (presente no cardanol) característico de 3H adjacentes ao anel aromático. Isto leva a concluir que houve uma reação de substituição desses hidrogênios. Esse fato é comprovado com aparecimento da banda em 721 cm^{-1} que indica orto substituição do anel aromático. Além disso, o aparecimento da banda em 1500 cm^{-1} indica que o anel está substituído nas posições orto e para hidroxila. Outro fato a ser notado é a diminuição das intensidades das bandas localizadas na região aromática, além de vermos uma condensação dessa região, indicando uma ocorrência de polimerização (SILVERSTEIN, 1974).

Observa-se, também, alguns deslocamentos de bandas, provavelmente, devido a polimerização, como o deslocamento com a banda presente em 1075 para 1100 cm^{-1} .

Tabela 1: Atribuições das absorções observadas no espectro de FTIR do cardanol e da resina

Resina		Cardanol	
Nº de onda (cm^{-1})	Atribuições	Nº de onda (cm^{-1})	Atribuições
3402	v O-H	3379	v O-H
3008	v C-H (Csp^2)	3008	v C-H (Csp^2)
2924	v C-H (CH_2)	2924	v C-H (CH_2)
2850	v C-H (CH_3)	2854	v C-H (CH_3)
1589	v C=C	1589	v C=C
1500	C-H em anéis aromáticos Orto- para substituído	-----	-----
1454	v C=C	1458	v C=C
1350	δ O-H	1342	δ O-H
1265	vas C-O	1265	vas C-O
1156	v C-O	1157	v C-O
1095	C-C-O	1075	C-C-O
987	Olefinas	987	Olefinas
910	Olefinas	910	Olefinas
860	δ C-H	864	δ C-H
-----		779	δ C-H

721	δ C-H		
-----		694	δ C-H

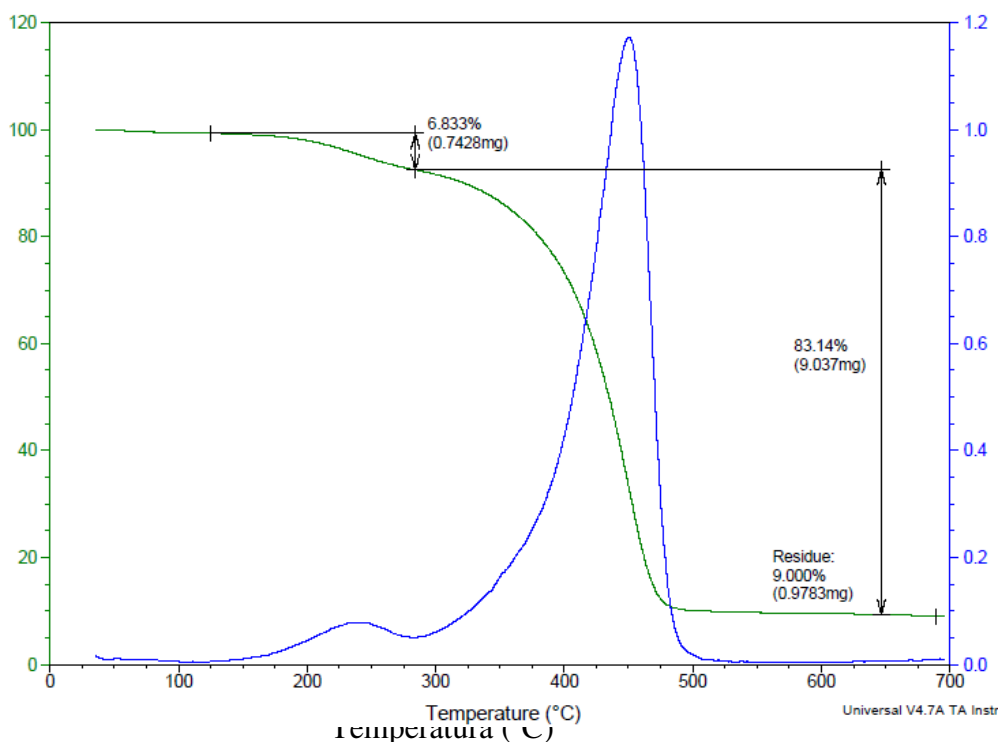
5.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA) da resina

A degradação térmica do oligômero é muito importante, pois fornece valiosas informações sobre a sequência das etapas que ocorrem durante os diferentes intervalos de temperatura a qual é submetida. A Figura 16 mostra um termograma da resina fenólica sintetizada. O termograma mostra duas etapas de perda de massa. A primeira ocorre entre 180 e 253°C. Nessa etapa, a quantidade de componentes gasosos liberados está em torno de 7%. Consiste, principalmente, de água decorrente da reação de condensação e monômeros que não reagiram, como cardanol e formaldeído, que ficaram na resina. Esta perda de massa é indicada na DTG com um pico endotérmico na temperatura de 220°C. Em comparação com dados da literatura, a perda de massa acontece na faixa de 164-237 (KNOP, PILATO, 1985; KHAN, ASHRAF, MALHOTRA, 2004).

Percebe-se também outra perda que se inicia aproximadamente a 300°C e atinge a temperatura máxima de degradação próximo a 450 °C. Nesta faixa, a perda de massa é de 83 % onde, são emitidos principalmente componentes gasosos como monóxido de carbono, gás carbônico, metano, fenol, cresóis e xilenóis. Durante esta etapa de degradação, ocorrem também várias cisões aleatórias no retículo polimérico, ou seja, a degradação polimérica se inicia a 276°C. (JONES e JENKINS, 1976; PAPADOPOULOU e CHRISSAFIS, 2011).

Levando em consideração que a temperatura máxima na qual o CAP é submetido em serviço está na faixa de 150 a 175 °C, a análise térmica mostra que o polímero se comporta como um excelente aditivo, visto que nessa faixa de temperatura a resina permanece sem sofrer qualquer tipo de degradação.

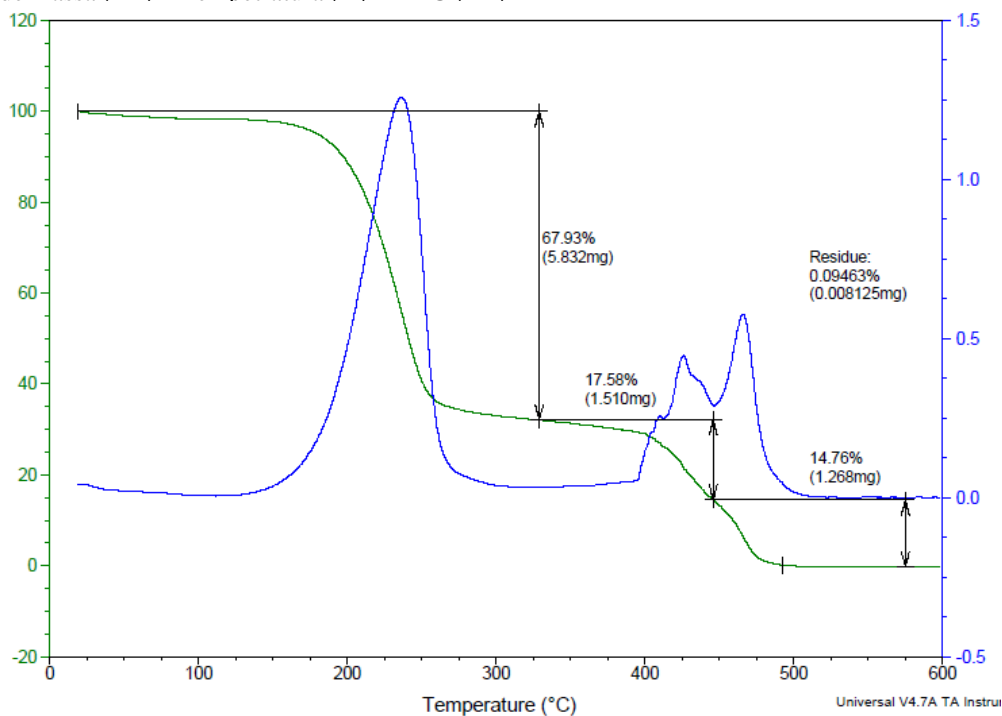
Figura 16: Termograma mostrando a decomposição térmica da resina em ar (% de massa (Y1) x Temperatura (X) x DTG (Y2))



5.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA) do cardanol

A curva de TGA do cardanol foi obtida em atmosfera oxidativa para investigar a estabilidade térmica (Figura 17). No primeiro passo (a 160-360 ° C) a decomposição oxidativa e oligomerização podem ser alguns dos processos que ocorrem. Segundo e terceiro passos (de 390-550 ° C) é decorrente de um processo de decomposição, que dá origem a uma volatilização completa. O completo mecanismo termo-oxidativo é muito complexo, devido os prováveis compostos do cardanol e suas diversas possibilidades de estruturas oligoméricas obtidas pelo aquecimento.

Figura 17: Termograma mostrando a decomposição térmica do cardanol em atmosfera oxidativa (% de massa (Y1) x Temperatura (X) x DTG (Y2))



5.2 Caracterização e análise do ligante antes e após envelhecimento oxidativo por RTFOT

O RTFOT simula o Envelhecimento do CAP que ocorre durante a usinagem e compactação da mistura. Assim, simula a oxidação e a evaporação durante a produção e execução da mistura asfáltica (LEITE, 1999). O grau de oxidação depende da temperatura, superfície, tempo de exposição e da espessura da película de ligante. Neste processo, o CAP entra em contato com o ar e oxida-se lentamente. Com a oxidação, grupos polares têm a tendência de associarem-se, formando micelas de alto peso molecular, aumentando a viscosidade do CAP. A polaridade molecular e a reatividade da fração SARA com o oxigênio seguem a seguinte ordem: asfaltenos > aromáticos polar (resinas) > aromáticos > saturados. Em geral, 85 % das moléculas de hidrocarbonetos facilmente oxidados residem nas frações dos asfaltenos e polar aromático. Normalmente, em cimentos asfálticos tipo sol, as moléculas polares são “solvatadas” e possui considerável mobilidade molecular. Em contrapartida, CAP’s do tipo gel, altamente associados, as moléculas mais polares interagem para formar

microestruturas que reduzem a mobilidade molecular significativamente. (LUCENA, 2005). Os principais produtos formados com a oxidação durante o envelhecimento são cetonas e sulfóxidos, que podem ser observados com a utilização de técnicas espectroscópicas, como *FTIR* por exemplo (PETERSEN, 1984).

As transformações físicas devido ao envelhecimento são representadas pelo aumento de sua consistência, ou seja, acréscimo de viscosidade associado a uma diminuição da penetração e aumento do ponto de amolecimento, com perda de suas características aglutinantes (WHITEOAK, 1990; PINTO, 1991; MORILHA, 2004).

5.2.1 Caracterização por *FTIR*

Os espectros na região do infravermelho do CAP puro e CAPRES antes e após envelhecimento são mostrados nas Figuras 18 e 19, respectivamente. Os espectros expuseram-se idênticos, logo, as atribuições das bandas de absorções são comuns. As bandas mais significativas estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Atribuições das bandas de absorções do CAP puro e modificado (MASSON *et al.*, 2001).

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições do Cap obtido na literatura
3425	ν OH
2930	ν C-H (CH ₃)
2851	ν C-H (CH ₂)
1705	ν C=O
1604	ν C=C
1457	δ_{ass} CH ₂ , CH ₃
1373	δ_{sim} CH ₃
1303	ν SO ₂
1033	ν S=O
864, 814, 745	δ C-H em aromáticos substituídos
725	$\delta(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$

Fonte: MASSON *et al.*, 2001

Figura 18: Espectros de *FTIR* do ligante puro antes (a) e após envelhecimento (b) obtidos em pastilhas de KBr.

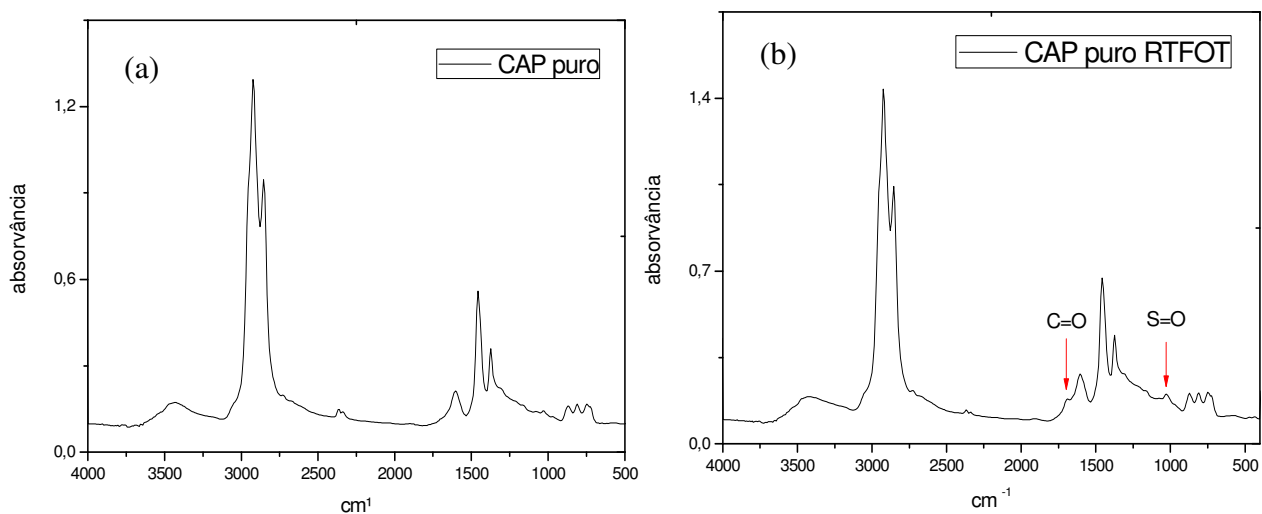
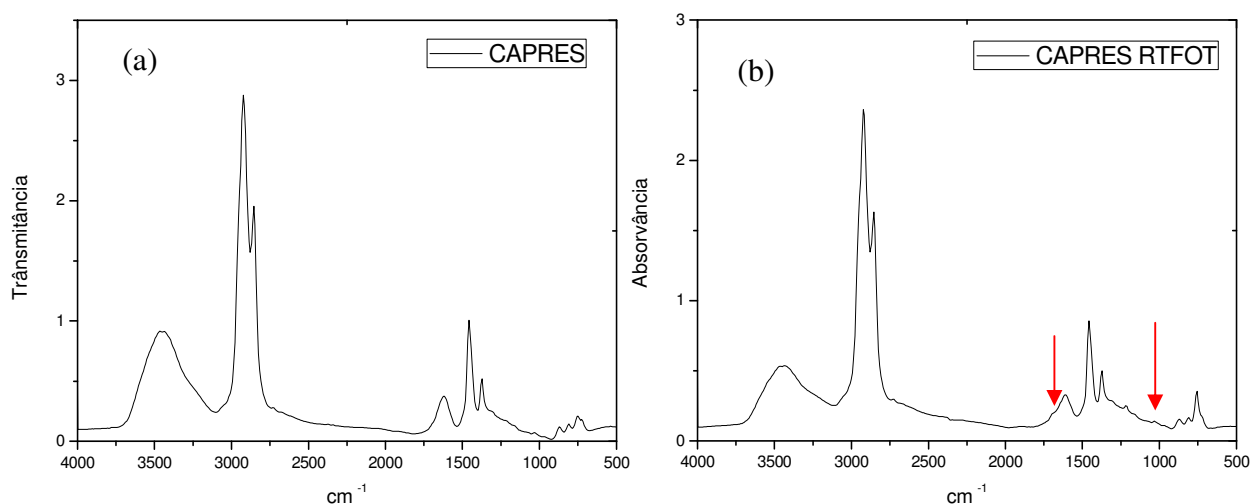


Figura 19: Espectros de *FTIR* de CAPRES antes (a) e após envelhecimento (b) obtidos em pastilha de KBr.



Com a utilização da espectroscopia pode-se concluir que o envelhecimento em estufa de filme fino rotativo (RTFOT) oxida o ligante. Isso é confirmado pelo aparecimento da banda em 1705 e 1033 cm^{-1} , indicando a presença de carbonilas e sulfóxidos, respectivamente, que são produtos formados com a oxidação do CAP (MASSON, PELLETIER e GLLINS, 2001). Outro fato a ser notado é o aumento relativo da intensidade da banda em torno de 3500 cm^{-1} decorrente da presença de ligações OH, devido a adição da resina que é um composto hidroxilado. Além disso, percebeu-se, também, que a mistura asfáltica denominada CAPRES não apresentou nenhuma mudança em relação ao CAP puro, porém, após o envelhecimento, verificou-se que não teve o aparecimento de bandas tão significativas de carbonilas e sulfóxidos, como tinha

ocorrido no ligante puro. Isso nos leva a concluir, que o aditivo tem uma propriedade, muito importante, de agir como um material antioxidante, como foi previsto por Chang e Fogler(1994), em compostos anfifílicos. Logo, pode-se inferir que a resina reduziu a oxidação que ocorre durante o processo de usinagem e vida útil em serviço do asfalto.

5.2.2 Ensaios empíricos

Observou-se que a adição do oligômero diminuiu o valor da penetração e aumentou o valor do ponto de amolecimento (Tabela 5).

Tabela3: Ensaios empíricos realizados no ligante asfáltico.

Ensaios	CAP puro	CAP modificado
PA (°C)	49,0	51,5
PEN (dmm)	52,5	48,5

A adição da resina tornou o CAP mais consistente, resultando em valores mais baixos de penetração. Percebeu-se, também, um indicativo de possível aumento na resistência à deformação permanente do ligante, que será comprovado por propriedades reológicas, observado pelo aumento do ponto de amolecimento. Esse resultado já era esperado, uma vez que a adição de polímeros resulta em CAPs mais consistentes. Pode-se relacionar a consistência com a capacidade de deformação do material. Assim, um ligante muito duro pode trincar sob baixas temperaturas, devido sua pouca ductilidade e, caso apresente baixa dureza, poderá fluir em temperaturas elevadas(ODA, 2000; SILVA, 2004). Os resultados obtidos são muito interessantes, pois indica uma maior rigidez da mistura asfáltica, implicando em um pavimento mais resistente às cargas do trânsito e a temperaturas ambientes mais elevadas.

Com os valores obtidos, foi possível calcular o Índice de Susceptibilidade Térmica (IST), conhecido também como índice Pfeiffer Van Doornal (PVC), do ligante puro e modificado pela Equação 2. Esta equação relaciona valores de penetração e de ponto de amolecimento, tendo como finalidade avaliar, quantitativamente, a variação da consistência do asfalto quando exposto às diferentes condições climáticas, utilizando como parâmetros uma faixa de valores especificada pelas normas.

Tabela 4: Índice de Susceptibilidade

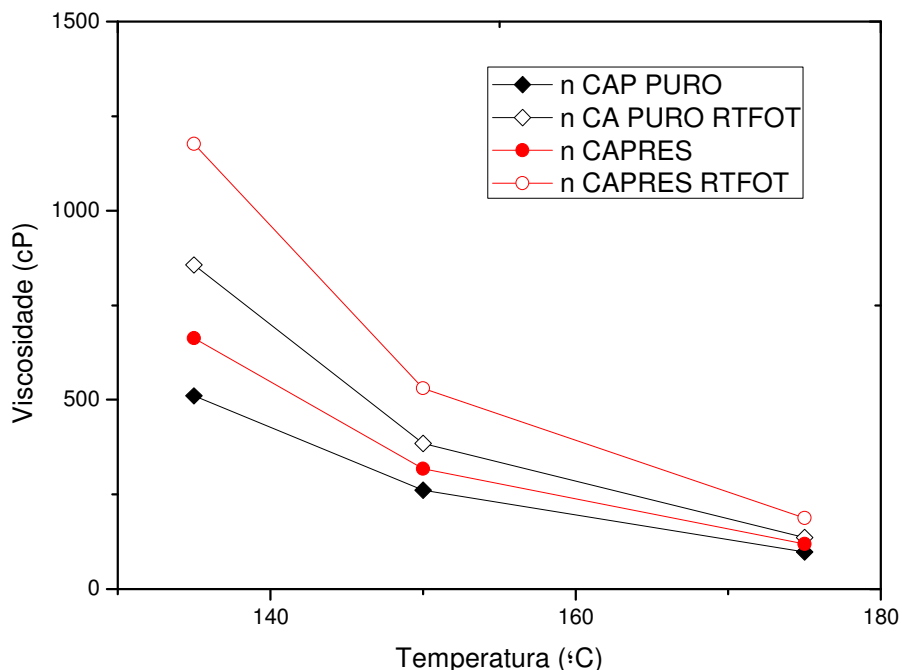
	IST
CAP puro	- 1,3
CAP modificado	- 1,0

O IST da ordem de (-2) identifica um CAP com grande susceptibilidade térmica. Isto interfere em seu desempenho, pois ele amolece rápido com o aumento da temperatura e, em baixas, torna-se quebradiço. Para IST maior que (+2), tem-se um asfalto menos susceptível, não sendo indicado para serviços de pavimentação, pois são duros e quebradiços em condições de baixas temperaturas (MARQUES, 2007). Às normas técnicas do CAP estabelecem os seguintes limites: $- 1,5 < IST < +1$. Asfaltos que apresentam IST na faixa de -2 a +2 são ligantes que apresentam boa elasticidade, esse tipo de CAP é próprio para os serviços de pavimentação (SENÇO, 1997). Em vista disso, uma vez que os resultados obtidos na mistura asfáltica indicam valores dentro dos limites estabelecidos, a mistura apresenta-se adequada para a pavimentação. Os valores de IST obtidos mostram que a resina tornou o CAP menos susceptível termicamente.

5.2.3 Determinação da viscosidade

A viscosidade, conceituada como resistência ao escoamento, é usada para avaliar a trabalhabilidade dos CAP's sob temperaturas elevadas. A mudança nos valores de viscosidade para o CAP puro e modificado com 4% da resina cardanol-formaldeído (CAPRES) antes e após envelhecimento em estufa de filme fino rotativo (RTFOT), em função da temperatura, pode ser visualizada na figura 13:

Figura 20: Viscosidade em função da temperatura do ligante puro e modificado pela resina antes e após RTFOT a taxa de 20rpm



Pode-se observar pelo gráfico da Figura 20, que o CAP modificado, tanto antes como após o envelhecimento, apresenta maior viscosidade em relação ao CAP puro, o que pode torná-lo menos susceptível a variações de temperatura e ao envelhecimento. Um elevado aumento na viscosidade implicaria em maiores gastos de energia quando os CAPs modificados fossem submetidos aos procedimentos utilizados na pavimentação, como por exemplo, os de bombeamento. Quanto maior a temperatura para fluir o ligante maiores os problemas, pois leva a formação de fumos excessivos liberação de gases, o que prejudica quem está manipulando o CAP, além da separação térmica do ligante e do polímero e oxidação excessiva do material. Levando em consideração que o limite permitido para asfalto modificado é de 3000 cP a 135°C (SHRP, 1994), podemos inferir que o oligômero não eleva demasiadamente a viscosidade, o que o torna um aditivo viável, pois proporciona um aumento na viscosidade, mas não tanto, a ponto de torná-lo, um CAP inadequado para uso.

Após o RTFOT é natural que haja um aumento da viscosidade, visto que ocorre um aumento de moléculas polares devido à oxidação decorrente do aquecimento em atmosfera oxidativa. Com a formação dessas moléculas aumenta-se às interações moleculares no sistema coloidal, ocasionando um maior enrijecimento no ligante. A Tabela 5 mostra os resultados obtidos no viscosímetro rotacional observando-se que,

nas três temperaturas, a resina aumenta, consideravelmente, a viscosidade dinâmica do CAP alterando suas propriedades reológicas.

Tabela 5: Viscosidade do CAP PURO e CAPRES a 135, 150 e 175°C

	Viscosidade antes RTFOT			Viscosidade após RTFOT		
Temperatura (°C)	135	150	175	135	150	175
n CAP PURO (cP)	510	268	99	863	385	138
n CAPRES (cP)	674	319	116	1117	547	203

A Tabela 6 mostra os valores de viscosidade a 135°C para o CAP puro e aditivado com 4% da resina. O índice de envelhecimento de cada amostra (estabelecida como sendo a relação entre a viscosidade após RTFOT e antes do RTFOT) também foi calculado.

Tabela 06 - Viscosidade das amostras de CAP PURO, CAPRES, antes e após *RTFOT*, além do cálculo do Índice de Envelhecimento.

Amostras	Viscosidades(cP) a 135°C		IE
	Antes RTFOT	Após RTFOT	Após RTFOT/ Antes RTFOT
CAP PURO	510	863	1,7
CAPRES	674	1177	1,7

A análise do Índice de Envelhecimento (IE) é muito importante para verificarmos a possibilidade de o aditivo agir como antioxidante. O IE observado nas amostras não apresenta diferenças quando se compara o CAP puro e modificado, portanto, poder-se-ia inferir que o aditivo não agiu como antioxidante, porém, a prospecção química dessa mistura por espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR) mostrou que a resina agiu como um excelente agente antioxidante.

Verificou-se o comportamento Newtoniano do CAP puro, uma vez que a viscosidade se mostra independente da taxa de cisalhamento. Esse comportamento foi alterado com a adição da resina (Figuras 21 e 22) a temperaturas acima de

100°C, principalmente a baixas taxas de cisalhamento, pois a viscosidade variou com a taxa de cisalhamento para as amostras de asfalto modificado. Uma vez que a viscosidade decresce com a taxa de cisalhamento, a mistura asfáltica é classificada como fluido pseudoplástico, ou seja, se trata de um fluido não newtoniano, o que nos leva a concluir que a prospecção dos parâmetros aplicados aos fluidos newtonianos, não devem ser utilizados no ligante modificado (LUCENA, 2005).

Figura 21: Gráfico Viscosidade *versus* Taxa de Cisalhamento para o CAP PURO a 135 °C

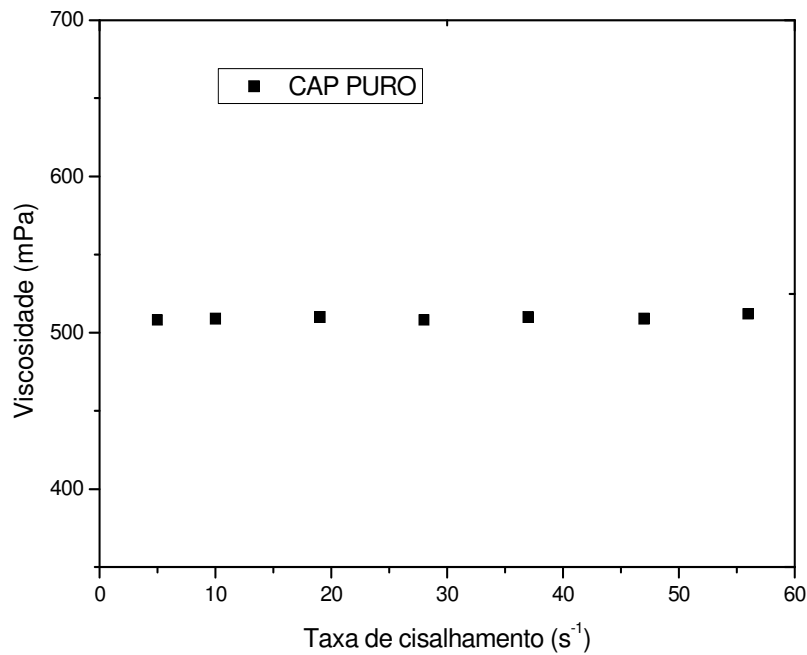
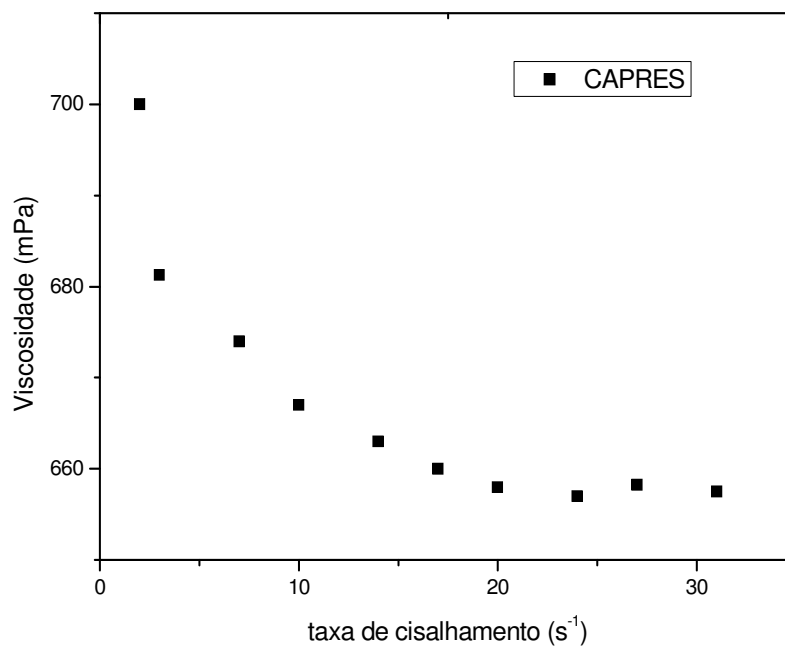


Figura 22: Gráfico Viscosidade *versus* Taxa de Cisalhamento para o CAPRES 135°C



5.2.3.1 Determinação da Temperatura de Compactação e Usinagem (TCU)

Misturas asfálticas têm sido produzidas em temperaturas relativamente altas. Temperaturas acima de 160°C são necessárias para se obter uma viscosidade adequada do CAP na mistura, a fim de recobrir e compactar os agregados, principalmente em asfaltos muito viscosos ou contendo modificadores (LANDA, KNEEPKENS e ZUWAN, 2004). No entanto, existem riscos relacionados à utilização de altas temperaturas como, liberação de voláteis, deposição de resíduos, além da oxidação excessiva do ligante (LARSEN, ROBERTUS e WAM 2004). Os gráficos de TCU's, baseados no método ASTM D2493 (1987) são mostrados nas Figuras 23 e 24. Os resultados foram registrados na Tabela 3.

Figura 23: Temperatura de compactação e usinagem para o CAP puro.

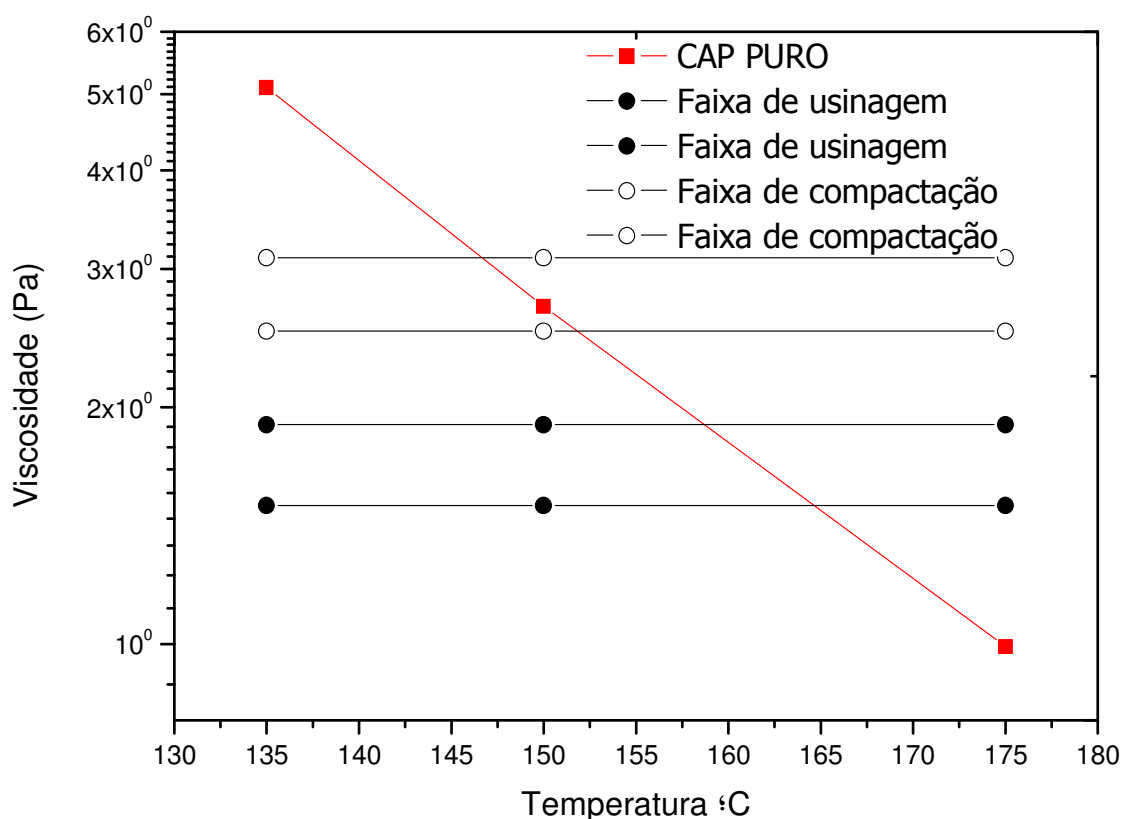
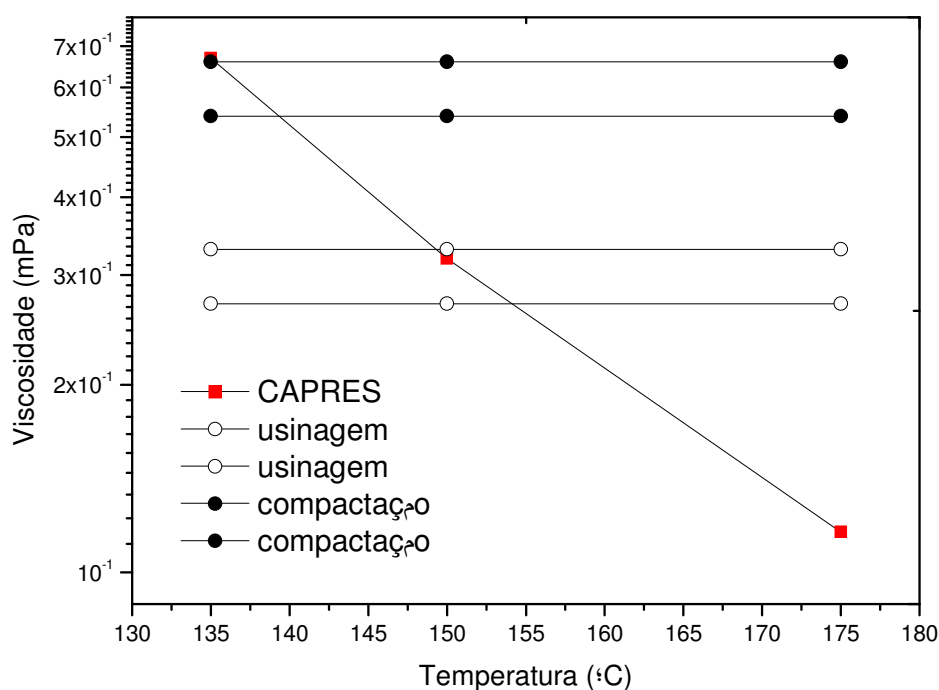


Figura 24: Temperatura de compactação e usinagem para o CAPRES.**Tabela 7:** Valores de TUC obtidos.

	CAP PURO	CAPRES
Faixa de compactação (°C)	147 – 152	135 - 139
Faixa de Usinagem (°C)	161 – 167	149 - 153

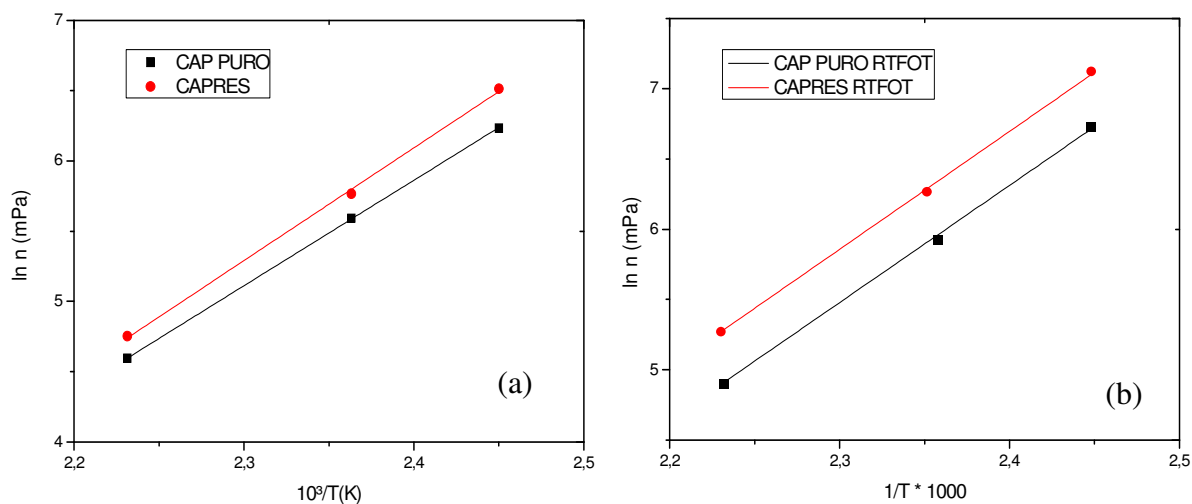
Para o CAPRES (Figura 24) foram observados resultados bastante baixos de TCU. Isso é excelente, visto que valores acima do recomendado para as TCUs podem apresentar riscos operacionais devido à liberação de gases tóxicos, bem como a degradação do CAP.

5.2.3.2 Energia de Ativação de Fluxo nas Temperaturas 135, 150 e 175 °C

A faixa de temperatura utilizada foi de 135 a 175°C visto que a faixa normalmente utilizada na prática para os processos de mistura e compactação, por exemplo, é entre 125 e 165°C. Na Figura 18 observam-se os valores das viscosidades

obtidas através de viscosímetro de *Brookfield* em função do inverso da temperatura, considerados deste modo para avaliação da energia de ativação de fluxo das amostras.

Figura 25: Gráfico de Arrhenius para CAP puro e modifica antes (a) e após envelhecimento (b)



A Energia de Ativação de Fluxo (E_f) foi calculada utilizando a equação de Arrhenius ($\ln(n) = A + E_a/RT$), onde multiplica-se a inclinação da reta pela constante universal dos gases ($R = 8,314$). A Tabela 10 indica os valores da E_f encontrados para cada mistura asfáltica.

Tabela 8: Valores da E_f na faixa de temperatura entre 135 e 175°C, antes e após o envelhecimento RTFOT.

	Antes RTFOT (E_f)	Após RTFOT (E_f)
Amostras	(Kj/mol)	(Kj/mol)
CAP PURO	62,3	69,3
CAPRES	66,7	69,7

Os resultados indicam diferentes valores de Energia de Ativação de Fluxo para o ligante asfáltico puro e modificado pelo oligômero. Obteve-se maior valor de E_f para a mistura. Embora seja um aumento muito pequeno, é suficiente para deixar a mistura mais susceptível termicamente (COE e CUI, 2001).

Verifica-se também, que o envelhecimento aumenta a Energia de Ativação de Fluxo do ligante. Este incremento é explicado pelo fato de que a oxidação ocasiona um aumento na quantidade de moléculas polares presentes no ligante asfáltico, e uma

concentração elevada dessas moléculas proporciona um aumento das forças intermoleculares que por sua vez conduzem à interações mais fortes. Estas interações dentro do ligante resultam em uma maior resistência ao fluxo e, por consequência, uma maior barreira da Energia de Ativação de Fluxo.

5.2.4 Determinação de Parâmetros Viscoelásticos Dinâmicos

O efeito da frequência no módulo complexo (G^*) e no ângulo de fase (δ) está ilustrado nas Figuras 26 e 28 para o CAP puro e modificado, respectivamente. Uma temperatura de referência foi escolhida (60°C) e todas as outras temperaturas foram transportadas horizontalmente até se ajustarem na curva de referência (Curva Mestre). A temperatura de 60°C foi utilizada em virtude dos ensaios terem sido feitos apenas em altas temperaturas. O efeito da adição do oligômero foi observado avaliando-se o comportamento dos parâmetros G^* e δ nas curvas mestras do ligante. O módulo complexo (G^*) está relacionado à rigidez do material em diferentes velocidades de cisalhamento, o ângulo de fase (δ) fornece informações sobre a razão entre a resposta elástica e viscosa durante o processo de cisalhamento. O módulo de armazenamento (G') pode ser comparado com o retorno elástico, quanto maior for o G' maior a elasticidade do material em uma dada frequência. Um alto valor do módulo complexo representará maior rigidez. Um maior valor de G' representa um material mais elástico, assim como um menor ângulo de fase representa uma maior resposta elástica.

Figura 26: Curva Mestre de G^* em função da frequência do CAP PURO (a) e CAPRES (b) à temperatura de referência de 60°C .

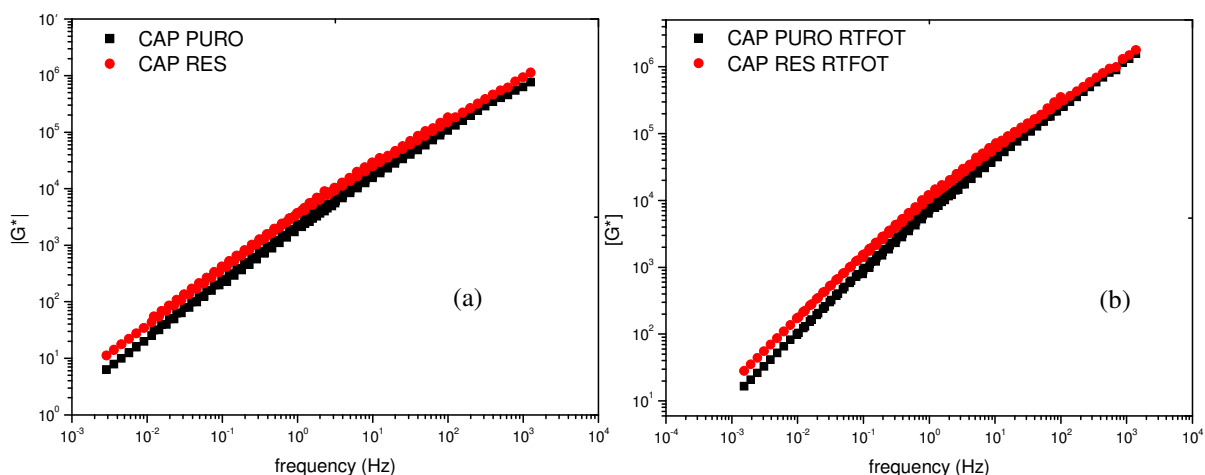
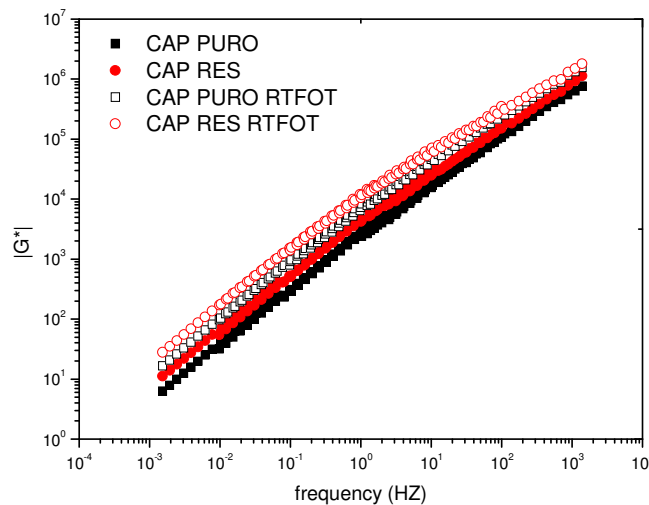


Figura 27: Curva Mestra de G^* em função da frequência do CAP PURO e CAPRES à temperatura de referência de 60°C antes (a) e após envelhecimento simulado.



Em função da validade tempo-temperatura para os ligantes asfálticos, o efeito da temperatura é equivalente ao da frequência. Observando-se às Figura 26 e 27, verifica-se um comportamento típico para os ligantes asfálticos; o G^* aumenta com a frequência, ou seja, em temperaturas baixas o ligante tende a ser mais rígido. Enquanto que o δ tende a diminuir com o aumento da frequência (Figura 28), ou seja, em temperaturas baixa há um aumento no módulo de armazenamento (G'), em outras palavras, o CAP torna-se mais elástico.

Quando se compara o CAP puro com o CAPRES, verifica-se um aumento no valor do módulo complexo (G^*) em temperaturas elevadas a intermediárias (frequências baixas a intermediárias). Observou-se, também, que o CAPRES apresentou uma maior diminuição do ângulo de fase (Figura 20) o que nos leva a inferir que houve um aumento no módulo de armazenamento (G'), ou seja, a mistura apresentou um maior caráter elástico em relação ao CAP puro.

Figura 28: δ em função da frequência para o CAP PURO e CAPRES antes (a) e após envelhecimento (b).

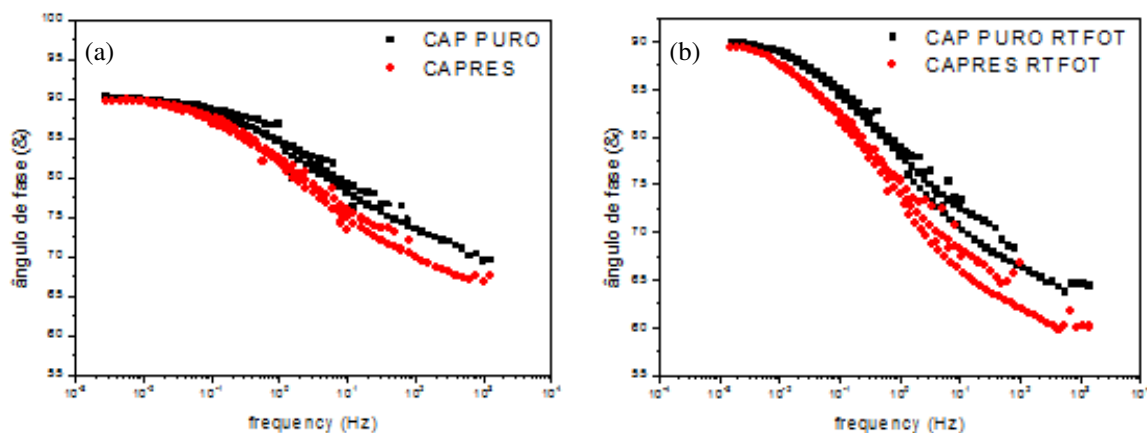


Figura 29: G' em função da frequência para o CAP puro e modificado.

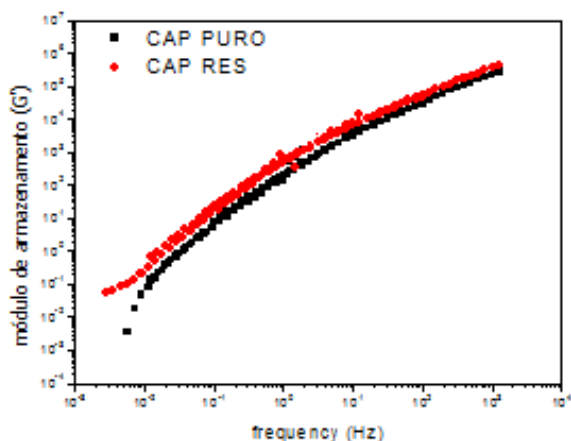
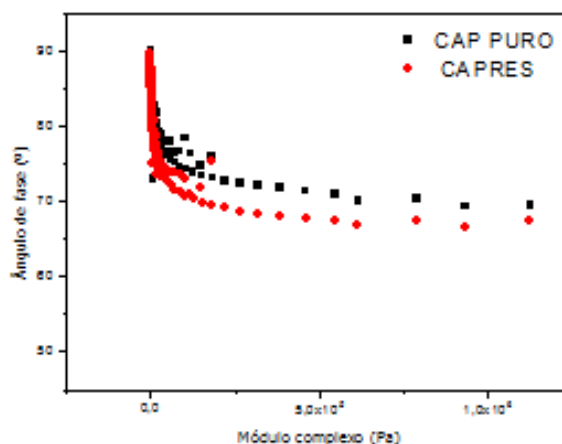


Figura 30: Curva *Black* do CAP puro e modificado.



A análise do gráfico das Figuras 21e 22 comprova que, realmente, houve um melhoramento no caráter elástico da mistura, devido ao aumento no módulo de armazenamento (G'). Outro fato importante a ser notado, é que o aumento do G^* e a diminuição do δ ocorre tanto antes como após o envelhecimento oxidativo. O melhoramento dessas propriedades pode ser justificado pelo fato do oligômero apresentar características surfactantes, logo, haverá uma afinidade não somente pelas moléculas apolares do ligante, como também, nos asfaltenos, estabilizando o sistema coloidal. Além disso, moléculas polares tendem a contribuir para um aumento na rigidez. Portanto, a resina polimérica proporcionou ao ligante asfáltico uma maior rigidez e elasticidade, melhorando, assim, o desempenho do ligante em relação à deformação permanente (CHANG e FOGLER, 1994).

5.3 Determinação do Grau de Desempenho

Na Tabela 9 estão registrados os valores obtidos de PG para o CAP puro e CAPRES. A Figura 22 mostra a variação do parâmetro $G^*/\sin \delta$ em função da temperatura antes do envelhecimento oxidativo para CAP puro (a) e modificado (b). O teste pelo SHRP (1994) considera que o valor de grau de desempenho (PG) é a temperatura na qual $G^*/\sin \delta$ é superior a 1,0 KPa.

Os resultados mostram que os valores de $G^*/\sin \delta$ em função da temperatura, antes RTFOT, foram os mesmos tanto para o CAP puro como para o CAPRES, ambos possuem PG igual a 70.

Figura 31: Gráfico de $G^*/\sin(\delta)$ em função da temperatura para o CAP puro (a) e CAPRES (b).

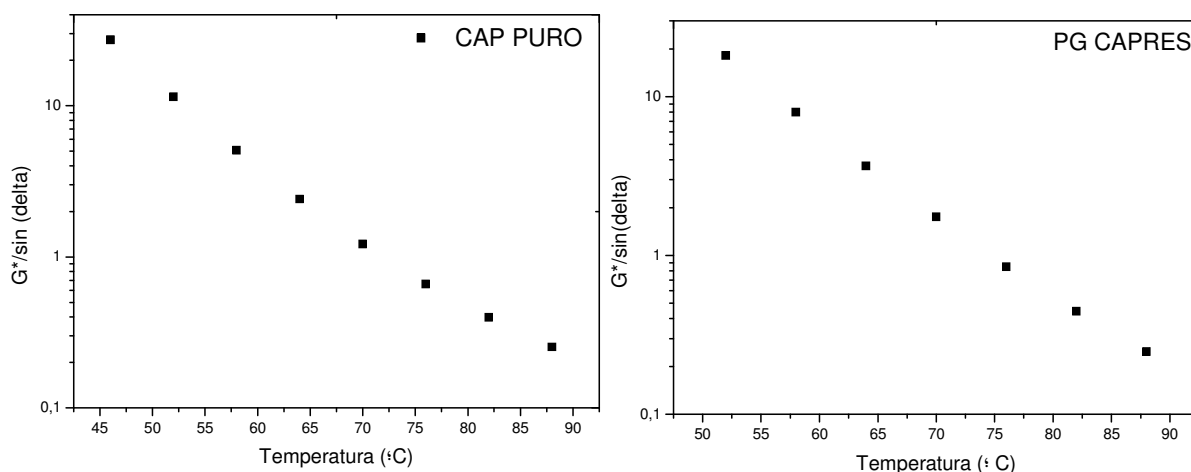


Tabela 91: Valores de PG encontrados para o CAP puro e CAPRES.

Amostras	CAP puro	CAPRES
Temperatura (°C) antes RTFOT, onde $G^*/\sin \delta > 1,0$ KPa	70	70
PG	70	70

Esses valores são relativos à classificação SUPERPAVE, conhecido como “grau de desempenho à temperatura elevada”, ou seja, a temperatura máxima que o ligante pode ser submetido sem sofrer deformação permanente.

5.4 Estabilidade à Estocagem

A Estabilidade do CAP aditivado é de fundamental importância, pois a separação de fases durante o transporte e armazenamento provoca inúmeros prejuízos, como entupimentos de tubulações, tornando a mistura inutilizável.

Neste ensaio, a mistura foi submetida à temperatura de 163°C durante 24 h, em seguida, deixada em refrigerador com temperatura de -4°C. Em seguida, analisadas através de seu ponto de amolecimento (PA). Adotou-se que o PA do topo e do fundo da amostra deve apresentar no máximo 5°C de diferença para esta ser considerada estável.

Os resultados encontrados para o CAPRES mostraram que a mistura ligante-oligômero é compatível e não ocorreu a separação de fases (asfalto-resina), uma vez que o ponto de amolecimento de ambas às amostras ocorreu em 56°C.

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES

A prospecção química do cardanol e à adição do seu derivado em ligantes asfálticos mostraram resultados bem promissores em relação ao melhoramento das propriedades físico-químicas e reológicas do CAP, além de propiciar uma valorização do LCC.

A partir do cardanol sintetizou-se uma resina polimérica que através do GPC pode-se afirmar que se tratava de um oligômero com massa molar de 1000g/mol. Esse aditivo contribuiu para um aumento de viscosidade não tão significativa, uma vez que, normalmente ao adicionar material polimérico a ligantes tem-se um elevado grau de viscosidade, sendo, portanto, muitas vezes necessário adicionar compatibilizante para diminuir a viscosidade.

A análise de *FTIR* da resina apresentou bandas bem características. Através destas, foi possível confirmar que o cardanol polimerizou no anel aromático.

Levando-se em consideração que o ligante em serviço é submetido, à no máximo, a faixa de temperatura que varia de 150 a 175°C, por meio da Análise Termogravimétrica inferiu-se que a resina é um excelente aditivo, uma vez que, a mesma começa a se decompor, apenas, a partir de 300°C.

A caracterização estrutural do CAP por *FTIR* mostrou bandas de absorções bem características para o ligante, como por exemplo, a presença de aromáticos, saturados e heteroátomos como oxigênio e enxofre. Além disso, foi possível observar a presença de grupos carbonílicos e sulfóxidos após o envelhecimento (*RTFOT*), o que confirma a oxidação que o CAP sofre com este procedimento. Verificou-se também, que o aditivo agiu como um antioxidante, uma vez que o CAPRES após *RTFOT* não apresentou bandas tão significativas que indicasse a presença de carbonilas e sulfóxidos, como ocorreu com o ligante puro, após o envelhecimento.

O ligante modificado apresentou melhor desempenho que o CAP puro em relação aos parâmetros reológicos, como por exemplo; maior rigidez, menor ângulo de fase e maior módulo de armazenamento, o que lhes proporciona um melhor desempenho em relação à deformação permanente e elasticidade.

A mistura apresentou-se menos susceptível termicamente, uma vez que o CAP puro possui IST de -1,3, enquanto no CAPRES obteve-se o valor de -1,0. Os resultados obtidos, tanto para o ligante puro como para a mistura asfáltica, indicam valores dentro dos limites estabelecidos, que varia de -1,5 a +1, logo, a mistura apresenta-se adequada para a pavimentação.

Os valores de temperatura de compactação e usinagem mostraram excelentes resultados. O aditivo reduziu em aproximadamente 12 °C a TCU. Considerando que em temperaturas altas há a liberação de gases tóxicos, envelhecimento, degradação e uma possível separação do polímero em relação ao ligante, esse decréscimo é bastante significativo.

Portanto, a utilização do oligômero obtido a partir do LCC como aditivos em ligantes asfálticos parece bastante promissor, não somente pelas melhorias aqui apresentadas, mas também, como uma excelente oportunidade para agregar valor ao LCC que atualmente é totalmente desvalorizado.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 6560, Materiais betuminosos: determinação do ponto de amolecimento: método do anel e bola. Rio de Janeiro, **2000**.

ABNTNBR 6576, Materiais Betuminosos: Determinação da Penetração. Rio de Janeiro, **1998**.

ALVES, C. R., Utilização de frações de alcatrão vegetal na síntese de resinas fenólicas para substituição parcial de fenol e formaldeído. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2003**.

AMARAL, S. C., Estudos de Misturas Asfálticas Densas com Agregados do Estado do Pará, utilizando asfalto convencional (CAP-40) e asfalto modificado com Polimeros SBS (Betuflex B 65/60). Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos/SP. São Paulo, **2000**.

ANDRICIC B, KOVACIC T. Nonisothermal degradation of poly (vinylchloride) / methylmethacrylate-butadiene-styrene blends, *Polymer Degradation and Stability*, 65, 59-64, **1999**.

ASSUNÇÃO RB, MERCADANTE AZ. Carotenoids and ascorbic acid from cashew apple (*Anacardium occidentale L.*): variety and geographic effects, *Food Chemistry*, 81, 495- 502, **2003**.

ASTM 5892, *Annual book of Standard Specification for Type IV Polymer-Modified Asphalt Cement for Use in Pavement Construction*. American Society for Testing and Materials, **1996**.

ASTM D2493, *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 D2872, *Standard 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, **2000**.

ASTM D4402, *Standard Test Method for Viscosity determinations of Unfilled Asphalts Using the Brookfield Thermosel Apparatus*. American Society for Testing and Materials, **2002**.

ASTM D5, *Annual Book of Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials*. American Society for Testing and Materials, **2005**.

ASTM D5976, *Standard Specification for type 1 Polymer-Modified Asphalt Cement for Use in Pavement Construction*. American Society for Testing and Materials, **1996**.

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

ASTM D6521, *Standard Practice Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV)*. American Society for Testing and Materials, **2003**.

BAHIA H. U., HANSON, D. I. Project NCHRP 9 – 10 – Superpave Protocols for Modified Asphalt Binders, TRB – 5:48, **2000**.

BARROS, L.M. Caju. Produção: aspectos técnicos. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 148p.148, (Embrapa Agroindústria Tropical. Frutas do Brasil, 30), **2002**.

BAYER DE-PS 85588. 1894; FARBENFARB. Bayer DE-PS 87335. 1895 *apud* KNOP, A., SHEIB, W. Chemistry and Application of Phenolic Resins Polymer/Properties and Applications 3) Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, p.269, **1979**.

BERNUCCI, LIDIBARIANI; MOTTA, LAURA MARIA GORETTI da; CERATTI, JORGE AUGUSTO PEREIRA; SOARES, JORGE BARBOSA; Pavimentação Asfáltica; Rio de Janeiro – RJ, **2008**.

BISANDA, E. T. N., ANSELL, M.P., “Properties of sisal-CNSL composites”; Journal of Materials Science 27, p. 1690-1700, **1992**.

BONEMAZZI, F., Characteristics of polymers and polymer-modified binders. Transportation Research Record.v.1535, p.36-48, **1996**.

BRÚLE, B., polymer-modified asphalt cements used in the road construction industry: Basic Principles. Transportation Research Record. v. 1535, **1996**.

CARIOCA, J. O. B.; VASCONCELOS, G. F. C.; ABREU, R. F. A.; MONTEIRO, C. T. F. Processo de purificação do líquido da castanha do caju (LCC) para isolamento do cardanol. Disponível em: <<http://www.portalbpg.org.br/PD/Petro/3/trabalhos/I...>>. Acesso em: 5 set. **2012**.

CHANG, C., FOGLER, H. S. Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. Langmuir., v.10, p. 1749-1757, **1994**.

CHRISTJANSONA P., PEHKB, T., and PAJUC J. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 59, 3, 225–232, **2010**.

CLAUDY P., Characterization des bitumes routiers par analyse calorimétrique différentielle. Bull. Laboratoire des ponts e chaussées. v. 165, p. 85, **1990**.

COE, D. S.; CUI, H. Z. Determinación de La energia de activación de flujo em ligantes asfálticos. Anais do Congresso ibero-Latino americano Del asfalto, **2003**. Disponível em:<<http://www.technopave.com/publications>>, último acesso: 06.01.13, as 01:49.

COMISSÃO DE ASFALTO DO IBP. Informações básicas sobre materiais asfálticos. 2ed. Rio de Janeiro: Gráfica do IBP , **1994**.

CORBETT, L. W. e PETROVSKI, U., Research & Development v.17, p.342, **1978**.

CORBETT, L. W., composition of asphalt based on generic fractionation using solvent deasphalting, elution – adsorption chromatography and densimetric characterization. An. Chem., v. 41, p. 576, 1969. *apud* SILVA, L. S., Contribuição ao estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos. Influência da adição de polímeros e comportamento frente a radiação UV. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2005**.

CRANK, M., PATEL, M., Marscheider-Weidemann, F., Schleich, J., Hüsing, B., Angerer, G., “Techno-economic feasibility of large-scale production of biobased

polymers in Europe (PROBIP) – Final Report”; European Commission’s Institute for perspective technological studies (IPTS), Sevilha, Spain. **2004**.

CRAUS, J.; ISHAI, I.;SIDES, A.; Some Physico-Chemical Aspects of the Effect and Role of the Filler in Bituminous Paving Mistures. Proceedings of the Association of Asphaltc Paving Tecnologist, vol. 47, pag. 558-588, **1978**.

DANNER, H. BRAUNN, R., “Biotechnology for the production of commodity chemical from biomass”. Chemical Society Reviews, 28, 395-405. **1999**.

DAS P, GANESH A, Bio-oil pyrolysis of cashew nut shell – a near fuel, Biomass and Bioenergy, 25, 113-117, **2003**.

DNIT 095/2006 – EM Cimentos asfálticos de petróleo – Especificação de materiais. Departamento Nacional de Infraestrutura Terrestre,Rio de Janeiro, **2006**.

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

FARBENFABR ANDRICIC B, KOVACIC T. Nonisothermal degradation of poly (vinylchloride) / methylmethacrylate-butadiene-styrene blends, Polymer Degradation and Stability, 65, 59-64, **1999**.

FERNANDES, M. R. S., Efeitos de aditivo tipo óleo e enxofre na reologia de asfaltos modificados com SBS.Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2009**.

FRANÇA, F. C. F., Síntese e Caracterização de Novos Glicosídeos a partir da Amilose e Constituintes do LCC Natural. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, **2007**.

GAESTEL, C., SMADJAR, R., LAMMINAN, K. A., Contribution of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction. Analytical chemistry, v.33, p.1587-1594, **1961**.

GLITAS, S., Contribution à l’étude physico-chimie des bitumes. Thèse Doctorar em Sciences, Faculté des Sciences et Techniques de l’Université du Havre,Havre,**1988**.

GONZALEZ, G.; MIDDEA, A. Colloids Surf, 52, p.207–217. **1991**.

IKEDA, R.; TANAKA, H.; UYAMA, H.; KOBAYASHI, S. Macromol Rapid Commun, 21, 496. **2000**.

JINHUO, L.; BINGHUAN, H. Study on the cardanol-aldehyde condensation polymer containing boron-nitrogen coordinate bond. Chinese Journal of Polymer Science. V. 16,3,**1998**.

JONES, R. A., JENKINS, G. M. Volume Chang in Phenolic Resin During Carbonization, Carbon 76, Baden-Baden, 27.6-27.7, **1976**

JUNIOR, A. M., KAKUDAATE, T., HIDESHIMA, T.- J Polym Sci Polym Phys, 23, pp 809-24, 2, 1985.

JUNIOR, F.G. S., FERREIRA, P. R. R., OLIVEIRA, G. E., JUNIOR, P. A. M., NELE, M., SOARES, B. G. and PINTO, J. C., Misturas de resina cardanol/formaldeído e polianilina – uma nova bio-resina condutora. 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, Paraíba, **2007**.

KHAN, M.A., ASHRAF, S.M., MALHOTRA, P.V., Ecalyptus bark lignin substituted PF adhesives: a study o optimization of reaction parameters and characterization, J. Appl. Polym. Sci. 192, 3514–3523.2004.

KING, G.N.; MUNCY, H.W.; PRUDHOMME, J.B. Polymer Modification: Binder's Effect on Mix Properties. *Journal of Association of Asphalt Paving Technologists*, V. 68, 1999. Rodrigues, F. O., Efeito do Líquido da Castanha do Caju (LCC) nas Propriedades Reológicas do Ligante Asfáltico Modificado por SBS. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, **2010**.

KNOP, A., PILATO, L. A. Phenolic Resins, 1ed, Spring-Verlag, Berlim, Heidelberg, New York, **1985**.

KNOP, A., SHEIB, W. Chemistry and Application of Phenolic Resins Polumer/Properties and Applications 3) Springer-Verlag, Berlim, Heidelberg, New York, p.269, **1979**.

KUMAR, P. S., KUMAR, N. A., SILVA R., KAUSHI, C., Experimentation on solvent extration of polyphenols from natural waste. J. Mater Sci 44:5894-5899. **2009**.

KUMAR, P.P.; PARAMASHIVAPPA, P.J.; VITHAYATHIL, P.J., SUBRA RAO, P.V.; SRINIVASA RAO, A., Process for isolation of cardanol from technical cashew (*Anacardium occidentale*.) nut shell liquid. J. Agric. Food Chem., 50, 4705-4708. **2002**.

LANDA, P. A., KNEEPKENS, T. and ZUWAN, V. D. *3th Eurasphalt & Eurobitume Congress*, Vienna, Paper, 140, **2004**.

LARSEN, O. R., ROBERTUS, C., WAM, B. G. K.. *3th Eurasphalt & Eurobitume Congress*, Vienna, Paper, 137, **2004**.

LEDERER, L. J., Prakt Chem., v. 50. 1894.p. 223 *apud* KNOP, A., SHIEB, W. Chemistry and Application of Phenolic Resins Polumer/Properties and Applications 3) Springer-Verlag, Berlim, Heidelberg, New York, p269. **1979**.

LEITE, L.F.M. Estudos de Preparo e Caracterização de Asfaltos Modificados por Polímero. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **1999**.

LUCENA, M. C. C., Caracterização Química e Reológica de Asfalto Modificados por Polímeros. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, **2005**.

LUCIANI, G., Estudo do comportamento dos ligantes asfálticos utilizados na imprimação asfáltica relacionados à emissão de VOC's. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2011**.

MADGE, D. N., GARNER, W. N., Theory of asphaltene precipitation in a hydrocarbon cyclone. Minerals Engineering, v.20,p.387-394, **2007**.

MAHANWAR, P. A.; KALE, D. D., J Appl Polym Sci., 61, 2107. **1996**

MASSON, J. F., PELLETIER L. e COLLINS P., Journal of Applied Polymer Science v. 79, p. 1034, **2001**.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha do caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. *Química Nova*, v. 32, n.3, p. 732-741, **2009**.

MENON, A. R. R.; PILLAI, C. K. S.; SUDHA, J. D.; MATHEW, A. G. ,Cashew nut shell liquid-its polymeric and other industrial products. *J. Sci. Ind. Res.*, 44, 324-338. 2381-2383. **1985**.

MORILHA, A.J. Estudo sobre a ação de Modificadores no Envelhecimento dos Ligantes Asfálticos e nas Propriedades Mecânicas e de Fadiga das Misturas Asfálticas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, **2004**.

MOTHE, C. G., AMARAL, P. S.T., Revestimento fenólico de blendas LCC/poliéster para cerâmicos: parâmetros cinéticos. *Revista Analytica*, **2004**.

MOTHÉ, CHEILA - MILFONT, W. - DRUMMOND, A. Aplicações do LCC na Indústria ; *Revista de Química Industrial* nº 695 -Tintas

MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. *J Mater Sci.*, 36, 3693. **2001**.

NEGRÃO, D. P., Estudo de asfalto modificado por polímeros do tipo Ret para aplicações em pavimentos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, **2006**.

NONATO, R.V., MANTELATO, P.E., ROSSELL, C.E.V., “Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol”. *Applied Microbiology Biotechnology*, 57:1-5. **2001**.

LARSEN, O.R.; ROBERTUS, C.; KOENDERS, W. B.G. *3th Eurasphalt & Eurobitume Congress*, Vienna, Paper, 137, **2004**.

ODA, S. Análise da viabilidade técnica da utilização do ligante asfalto-borracha em obras de pavimentação. 250f. Tese (Doutorado em transportes) – Escola de Engenharia de São Carlos – EESC, Universidade de São Paulo, São Paulo, **2000**.

LANDA, P.A.; KNEEPKENS T.; ZUWAN, V.D., *3th Eurasphalt & Eurobitume Congress*, Vienna, Paper, 140, **2004**.

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

PAPADIMITRIOU, N.I.; ROMANOS, G.E.; CHARALAMBOPOLOU, G.C.H. Experimental investigation of asphaltene deposition mechanism during oil flow in core samples. *Journal of petroleum science and engineering*, v.57, p.281-293, **2007**.

PAPADOPOULOU, E., CHISSAFIS, K., Thermal study of phenol-formaldehyde resin modified with cashew nut shell liquid. *Thermochimica Acta*, vol. 512, 105-109, **2011**.

PAPADOPOULOU, E., CHISSAFIS, Thermal study of phenol-formaldehyde resin modified with cashew nut shell liquid. K.512, 105-109, **2011**.

PARAMSHIVAPPA, R. J.; Kumar, P. S. ; Vithayathil, P. J., Srinivasa Rao, A., Novel method for isolation of major phenolic components from cashew (*Anacardium occidentale L.*) nut shell liquid. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 2548-2551. **2001**.

PARANHOS, C. A. S., Tecnologia de Materiais Betuminosos; Petróleo Ipiranga; São Paulo – SP, 1982 *apud* GUSMÃO, M., Restauração Rodoviária Usando Asfalto Modificado Por Polímero. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, **2009**.

PARANHOS, C. A. S., Tecnologia de Materiais Betuminosos; Petróleo Ipiranga; São Paulo – SP, **1982**

PARK, H.M.; CHOI, J.Y.; LEE, J.H.; HWANG, E.Y. Performance Evaluation of a High Durability Asphalt Binder and a High Durability Asphalt 154 Mixture for Bridge Deck Pavements. *Construction and Building Materials*, V. 23, 2008.

Patriota, Marcelo de Barros, Análise Laboratorial de Concreto Betuminoso Usinado a Quente Modificado com Adição de Borracha Reciclada de Pneus – Processo Seco. Dissertação de Mestrado; 314 p.; Universidade Federal de Pernambuco; **2004**.

PESSOA, P.F.A. LEITE, L.A.S. Cadeia produtiva do caju: subsídios para a pesquisa e desenvolvimento. *apud* CASTRO, A.M.G.; LIMA, S. M.V.; GOEDWERT, W.J.;

FREITAS FILHO, A.; VASCONCELOS, J.R.P. (Ed.). Cadeias produtivas e sistemas naturais: prospecção tecnológica. Brasília: EMBRAPA-SPI, cap.11. p.275-301. **1998**.

PETERSEN J. C., Transportatio Research Record v. 999, p. 13,**1984**.

PINTO, S.; Estudo do Comportamento à Fadiga de Misturas Betuminosas eAplicação na Avaliação Estrutural de Pavimentos; Tese de Doutorado, UFRJ; Rio de Janeiro – RJ, **1991**.

PINTO, S.; Estudo do Comportamento à Fadiga de Misturas Betuminosas e Aplicação na Avaliação Estrutural de Pavimentos; Tese de Doutorado, UFRJ; Rio de Janeiro – RJ, **1991**.

RAVAIOLI S., Last draft of the European Specification. FAX enviado em 30 de abril de **1998**.

RIBEIRO, E. A., O efeito da modificação de ligante asfáltico com o líquido da castanha de caju (lcc) na resistência ao dano por umidade em misturas asfálticas, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, **2011**.

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

RODRIGUES, F. O.; Alencar, A. E. V.; Costa, F. M. L. L.; Soares, J. B.; Soares, S. A. Investigação das Propriedades Reológicas de Ligante Asfáltico Modificado por SBS e EVA com Adição de LCC. **2009**.

RODRIGUES, J. F., BEZERRA, C. C., *Polymer Bulletin*, A viscometric method for the determination of induction period for polymer thermal oxidation, v. 36, p. 347- 353, **1996**.

ROSTLER, F. S., WHITE, R. M., Fraction components of asphalt's, **1959**.

ROY, D.; BASU, P. K.; RAGHUNATHAN, P.; ESWARAN, S. V. J Appl Polym Sci 2003, 89, **1959**.

SANTOS, F. O. Atividades Biológicas de *Anacardium occidentale* (Linn), Dissertação De Mestrado, Universidade Federal de Campinas, Patos, Paraíba, **2011**.

SANTOS, M. L. D.; MAGALHÃES, G. C. D. J Braz Chem Soc, 10, 13. **1999**.

SENÇO, W. Manual de técnicas de pavimentação, v. II, Pini, São Paulo, **1997**.

SERFASS, J., JOLY A., SAMANOS J., SBS-modified asphalts for surface dressing – A comparison between hot-applied and emulsified binders. Special Technical Publication – ASTM n.STP 1108, p281-308.

SHEL, The shel bitumem handbook, 5, Cambridge, England, 2003 *apud* LUCIANI, G., estudo do comportamento dos ligantes asfálticos utilizados na imprimação asfáltica relacionados à emissão de VOC's. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2011**.

SILVA, A. J. C. Apostila resumo (Impermeabilização), **2005**. Departamento de Engenharia Civil. Universidade Católica de Pernambuco. Disponível em: WWW.tecomat.com.br/angelo/aquivo/imperm_aApostila_unicap.pdf. Acesso em: 10 de agosto de 2012.

SILVA, L. S., Contribuição ao estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos. Influência da adição de polímeros e comportamento frente a radiação UV. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2005**.

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T.C. – Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, Guanabara Koogan S.A – **1994**.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T.A. – Princípios de Análise Instrumental, 5º Ed, Bookman, Porto Alegre, **2008**.

SOLOMONS, T.W.G., FRYHLE, G.B. Química Orgânica.v.1,7ed., LCT, RIO DE Janeiro, **2001**.

TONIAL, I. A., *Influencia do Envelhecimento do Revestimento Asfáltico na Vida de Fadiga de Pavimentos*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro/RJ. **2001**

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

VU, Y. T.; MARK, J. E. *Polym-Plast Technol Eng*, 38, 189. **1999**.

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

WHITEOAK, D., “Shell Bitumen Handbook”. SHELL, Inglaterra, **1990**.

YADAV, R. and SRIVASTAVA, D. Studies on cardanol-based epoxidized novolac resin and its blends. *Chemistry & Chemical Technology*, V. 2,3, **2008**.

YADAV, R., SRIVASTAVA, D. Studies on cardanol-based epoxidized novolac resin and its blends, *Chemistry & chemical technology*, vol. 2, n. 3, **2008**.

YEN, T. F. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Mark, H. M.; Bikales, H. F.; Overberger, C. G.; Menges, G., Eds.; Wiley: New York, Index, pp 1–10. **1990**.

YEN, T.F., Asphaltene/Resin plus Oil Interconversion: an investigation into colloidal model of asphaltenes. *Proceedings of workshop – the chemical components and structures of asphaltic materials*. Roma, **1984**.

YEN, T.F.; EDERMAN J.G; POLLACK, S. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-ray Diffraction. *Analytical Chemistry*, V.33, **1961**.