

**MARIA DA CONCEIÇÃO CAVALCANTE LUCENA**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E REOLÓGICA DE  
ASFALTOS MODIFICADOS POR POLÍMEROS**

**FORTALEZA  
Maio- 2005**

MARIA DA CONCEIÇÃO CAVALCANTE LUCENA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E REOLÓGICA DE  
ASFALTOS MODIFICADOS POR POLÍMEROS**

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

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Sandra de Aguiar Soares

Co-orientador: Prof. Dr. Jorge Barbosa Soares

**FORTALEZA**

**Maio - 2005**

## FICHA CATALOGRÁFICA

L968c Lucena, Maria da Conceição Cavalcante  
Caracterização química e reológica de asfaltos modifica-  
dos por polímeros / Maria da Conceição Cavalcante Lucena.  
163f.: il.-

Orientador: Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares  
Co-Orientador: Prof. Dr. Jorge Barbosa Soares  
Tese (Doutorado) em Química Inorgânica -  
Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

1.Asfalto 2.SBS 3.EVA 4.Reologia I. Título

C.D.D. 546

C.D. U. 665.637.3

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende”.

(Leonardo da Vinci)

“Tentar e falhar é, pelo menos, aprender. Não chegar a tentar é sofrer a inestimável perda do que poderia ter sido”.

(Geraldo Eustáquio)

“A morte do homem começa no instante em que ele desiste de aprender”.

(Albino Teixeira)

“Nos campos da observação, o acaso favorece apenas as mentes preparadas”.

(Louis Pasteur)

A Deus por todas as minhas conquistas.

“Uma prova de que Deus esteja conosco não é o fato de que não venhamos a cair, mas que nos levantemos depois de cada queda”.

(Santa Teresa de Ávila)

Aos meus filhos: Priscila e Saulo, pelo afeto, paciência e abdicação de momentos de lazer durante esta jornada.

“O talento educa-se na calma, o caráter no tumulto da vida”.

(Goethe)

Ao meu esposo: Paulo Saulo Lucena Bezerra, pelo companheirismo, apoio e incentivo constante no meu desenvolvimento pessoal.

“O amor pequeno se mostra grandioso nas catástrofes; o amor grande se prova todos os dias nas coisas pequenas”.

(Anônimo)

“O verdadeiro amor nunca se desgasta. Quando mais se dá mais se tem”.

(Saint-Exupéry)

## AGRADECIMENTOS

---

À prof<sup>a</sup>. Dra. Sandra de Aguiar Soares pela amizade, incentivo e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Jorge Barbosa Soares pela orientação neste trabalho.

À Dra. Leni Leite pela amizade e imenso apoio no desenvolver deste trabalho.

Ao Engenheiro João Augusto Paiva pela confiança e apoio no desenvolver deste trabalho.

Às professoras do grupo de polímeros: Judith Feitosa, Regina Célia e Nágila Ricardo.

Aos professores do grupo de bioinorgânica: Luís Constantino, Ícaro, Luís, Selma, Isaura e Idalina.

Aos colegas do grupo de polímeros: Jeanny, Raquel, Cristina, Durcilene, Hélder, Carlos, Neto, Célio, Júnior, Leônia, Ellen, Aline, Pablina, Tiago, Marília, Janaína, e Sávio pela amizade e companheirismo.

Aos colegas da Bionorgânica: Ordelei, Adilson, Erivaldo, Karine.

Aos colegas do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos: Cícero, Gardênia, Tiago Becker, Ayres, Daniel Aldigueri, Tiago Loureiro, Everton, Annie, Kamilla, Verônica, Moreira, Jorge Pinheiro, Rômulo, Cleiton, André.

À Jeanny pela amizade e disponibilidade para me ajudar durante todo o período de desenvolvimento deste trabalho.

Ao Daniel pela realização das amostras de ressonância magnética nuclear dos asfaltos.

À Tereza, pelo grande auxílio técnico e amizade oferecidos.

Ao Orlando pela disposição e apoio, sempre presentes.

Ao CENAUREM pela realização de amostras de ressonância magnética nuclear dos asfaltos.

Ao Cenpes/Petrobras pelo treinamento, realização de ensaios de asfaltos e doação de amostras de asfaltos e de polímeros.

À Lubnor/Petrobras pela doação de amostras e realização de ensaios de asfaltos.

À Agência Nacional do Petróleo pela bolsa concedida.

## SUMÁRIO

---

RESUMO .....	iv
ABSTRACT .....	v
LISTA DE ABREVIATURAS.....	vi
LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	xv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	1
I.1. Cimento Asfáltico de Petróleo .....	1
<i>I.1.1. Definições</i> .....	1
<i>I.1.2. Usos e Produção do Cimento Asfáltico</i> .....	2
<i>I.1.3. Propriedades Químicas</i> .....	7
<i>I.1.4. Modelos Aplicados ao Cimento Asfáltico</i> .....	8
<i>I.1.5. Processo de Envelhecimento dos Asfaltos</i> .....	13
I.2. Asfaltos Modificados por Polímeros.....	16
<i>I.2.1. Os copolímeros SBS e EVA</i> .....	19
I.3. Especificações para Avaliação de Asfaltos Puros e Modificados.....	20
<i>I.3.1. Especificações Empíricas</i> .....	20
<i>I.3.2. Especificações Superpave</i> .....	26
I.4. Métodos Úteis na Caracterização dos Cimentos Asfálticos.....	32
<i>I.4.1. Infravermelho</i> .....	32
<i>I.4.2. Cromatografia de Permeação em Gel</i> .....	32
<i>I.4.3. Análises Térmicas</i> .....	33
<i>I.4.4. Ressonância Magnética Nuclear</i> .....	35
<i>I.4.5. Propriedades Reológicas</i> .....	36
I.4.5.1. Viscosidade e Temperatura de Compactação e Usinagem.....	37
I.4.5.2. Viscosidade <i>Zero Shear</i> .....	39
CAPÍTULO II - JUSTIFICATIVA .....	40
CAPÍTULO III - OBJETIVOS.....	42
III.1. Objetivo Geral .....	42
III.2. Objetivos Específicos .....	42
CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS .....	44
IV.1. Materiais.....	44
<i>IV.1.1. Polímeros</i> .....	44

<i>IV.1.2. Cimentos Asfálticos</i> .....	44
IV.2. Metodologia .....	48
<i>IV.2.1. Fracionamento SARA</i> .....	48
<i>IV.2.2. Preparo das Misturas</i> .....	49
IV.2.2.1. Ensaio de Estabilidade a Estocagem .....	49
<i>IV.2.3. Ensaio de Consistência (penetração)</i> .....	50
<i>IV.2.4. Ponto de Amolecimento</i> .....	50
<i>IV.2.5. Índice de Susceptibilidade Térmica</i> .....	51
<i>IV.2.6. Retorno Elástico pelo Ductilômetro</i> .....	51
<i>IV.2.7. Recuperação Elástica por Torção de Cimentos Asfálticos Modificados</i> .....	51
<i>IV.2.8. Determinação da Viscosidade</i> .....	51
<i>IV.2.9. Ensaio Dinâmico-Mecânicos</i> .....	52
<i>IV.2.10. Ensaio no Rêometro de Fluência em Viga</i> .....	52
<i>IV.2.11. Cromatografia de Permeação em Gel</i> .....	53
<i>IV.2.12. Ressonância Magnética Nuclear</i> .....	54
<i>IV.2.13. Infravermelho</i> .....	54
<i>IV.2.14. Estudo do Envelhecimento Oxidativo</i> .....	54
<i>IV.2.15. Calorimetria Exploratória Diferencial</i> .....	56
<i>IV.2.16. Análise Termogravimétrica</i> .....	56
CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	57
V.1. Caracterização dos Polímeros .....	57
<i>V.1.1. Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila</i> .....	57
V.1.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial .....	57
V.1.1.2. Análise Termogravimétrica .....	57
V.1.1.3. Infravermelho .....	58
<i>V.1.2. Copolímero de Estireno e Butadieno</i> .....	59
V.1.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial .....	59
V.1.2.2. Análise Termogravimétrica .....	60
V.1.2.3. Infravermelho .....	62
V.2. Asfaltos Puros e Modificados .....	64
<i>V.2.1. Composição Química</i> .....	64
<i>V.2.2. Ensaio de Compatibilidade</i> .....	65
<i>V.2.3. Ensaio Empíricos</i> .....	65
<i>V.2.4. Determinação da Viscosidade</i> .....	66

V.2.4.1. Determinação das Temperaturas de Compactação e Usinagem pelo Método Tradicional.....	69
V.2.4.2. Determinação das Temperaturas de Compactação e Usinagem pelo Método <i>Zero Shear</i> .....	73
V.2.5. <i>Ensaio Dinâmico-Mecânico</i> .....	77
V.2.5.1. Determinação da Região Viscoelástica Linear de Asfaltos.....	77
V.2.5.2. Determinação de Parâmetros Viscoelásticos Dinâmicos.....	82
V.2.5.3. Determinação do Grau de Desempenho .....	87
V.2.6. <i>Cromatografia de Permeação em Gel</i> .....	89
V.2.6.1. Correlação do HP-GPC com Ensaio Reológico.....	94
V.2.7. <i>Ressonância Magnética Nuclear</i> .....	94
V.2.8. <i>Infravermelho</i> .....	104
V.2.9. <i>Estudo do Envelhecimento Oxidativo</i> .....	108
V.2.9.1. Ressonância Magnética Nuclear.....	108
V.2.9.2. Infravermelho .....	115
V.2.10. <i>Calorimetria Exploratória Diferencial</i> .....	125
V.2.11. <i>Análise Termogravimétrica</i> .....	127
V.2.12. <i>Energia de Ativação</i> .....	133
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES.....	137
RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES .....	140
CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	141
ANEXO I – LAUDOS DOS ENSAIOS DE GPC.....	148
ANEXO II – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS E DERIVADAS DAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS OBTIDAS NO TGA-50. ....	154

## RESUMO

---

Neste trabalho foi realizado o estudo da caracterização química e reológica do cimento asfáltico produzido recentemente no país, oriundo de petróleo do Campo Fazenda Alegre, no estado do Espírito Santo. Para efeito de comparação, também foram estudados os asfaltos da refinaria Vale do Paraíba e os estrangeiros árabe e venezuelano. Os asfaltos foram modificados por incorporação dos polímeros SBS e EVA, e os efeitos resultantes da modificação foram avaliados. Os parâmetros investigados visaram a avaliação de problemas usuais como: deformação permanente, trincas térmicas e oxidação.

Os polímeros foram caracterizados através da termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial e por espectroscopia no infravermelho. Os asfaltos puros e modificados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear, calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria e cromatografia de permeação em gel. A composição química foi realizada através do fracionamento SARA e teor de enxofre. Ensaio empíricos como ponto de amolecimento, penetração e retorno elástico também foram realizados. As propriedades reológicas foram avaliadas através da viscosidade absoluta e de ensaios dinâmico-mecânicos.

O envelhecimento oxidativo dos asfaltos foi avaliado a partir da análise dos espectros no infravermelho e de ressonância magnética nuclear, além da variação do módulo complexo de cisalhamento dinâmico. Observou-se que os asfalto brasileiros diferem em relação aos teores de carbonos aromáticos, quando comparados com o asfalto árabe. Além disso, apresentaram comportamentos diversos frente à presença de oxigênio.

Nos asfaltos modificados por SBS, o ensaio de calorimetria exploratória diferencial mostrou uma diminuição na transição vítrea do material. A presença do SBS aumentou a resistência do asfalto ao processo oxidativo. A adição do SBS e do EVA provocou um aumento da viscosidade do asfalto de forma não linear indicando que os polímeros não são aditivos inertes. O comportamento Newtoniano não foi verificado para os ligantes modificados. Ensaio dinâmico-mecânicos demonstraram que o SBS elevou o grau de desempenho dos ligantes. Os ensaios com as aparas da indústria de calçados (EVA), indicaram uma melhoria na elasticidade do ligante.

## ABSTRACT

---

This work presents a study on chemical and rheological characterization of an asphalt cement (AC) recently produced in Brazil, originated of petroleum of the field of Fazenda Alegre at the state of Espírito Santo. A second Brazilian petroleum and also a foreign one were also studied, and their respective asphalts were compared to the Fazenda Alegre AC. The effect of polymers such as SBS and EVA on the chemical and rheological behavior of the investigated ACs was also object of the study. Typical pavement distresses were considered, such as permanent deformation, thermal cracking and oxidation.

The polymers were examined using thermogravimetry and differential scanning calorimetry and also infrared spectroscopy. Base and modified asphalt cements were characterized by infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, thermogravimetry, differential scanning calorimetry and gel permeation chromatography. The chemical composition was found by the SARA method and the sulfur amount. Empirical tests such as softening point, penetration and elastic recovery were also performed. Rheological properties were determined by the absolute viscosity and dynamic mechanical analyses.

The oxidative aging of asphalts was analyzed by the infrared and nuclear magnetic resonance as well by the variation of complex shear modulus. The observed structural characteristics showed that the Brazilian asphalt has a different structure when compared to foreign asphalts, evidenced by a different amount of aromatic carbon. In addition, the asphalts showed different behavior when exposed to oxidative conditions.

The differential scanning calorimetry results showed a decrease in glass transition temperatures in the polymer modified asphalts. The effect of SBS and EVA were also observed in the viscosity measurements. An increase in the absolute viscosity and a Non-Newtonian behavior was observed. Therefore, polymers acted as non-inert additives. Dynamic mechanical analyses demonstrated that SBS increases the binder performance grade. The analyses performed in the asphalts modified by the residue of sandal's industry showed an improvement in elasticity.

## LISTA DE ABREVIATURAS

---

$\delta$	ângulo de fase
ABS	acrilonitrila-butadieno-estireno
ANP	Agência Nacional do Petróleo
APM	alto peso molecular
ASTM	American Society for Testing and Materials
BBR	reômetro de fluência em viga
BPM	baixo peso molecular
CAP	cimento asfáltico do petróleo
CAPBA	CAP 50/60 da Lubnor (Bachaquero)
CAPFA	CAP 50/60 da Lubnor (Fazenda Alegre)
CAPFLEX	CAP 20 comercializado pela BR Distribuidora
CAPRE	CAP 20 da REDUC
CAPVP	CAP 20 da REVAP
CLVT	curva logarítmica versus temperatura
CP/MAS	rotação segundo ângulo mágico
DEPT	intensificação sem distorção por transferência de polarização
DNER	Departamento Nacional de Estradas e Rodagem
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DSR	reômetro de cisalhamento dinâmico
EVA	poliacetato de etil vinila
FAEVA	CAPFA modificado por 4,5 % de aparas de EVA
FASBS	CAPFA modificado por 4,5 % de SBS
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
$G^*$	módulo complexo
$G'$	módulo elástico recuperável
$G''$	módulo viscoso não-recuperável
GPC	cromatografia por permeação em gel
HDPE	polietileno de alta densidade
IMA	Instituto de Macromoléculas
IST	índice de susceptibilidade térmica

IV	infravermelho
LDPE	polietileno de baixa densidade
LLDPE	polietileno de muita baixa densidade
MPM	peso molecular médio
NCHRP 9-10	National Cooperative Highway Research Program
NR	borracha natural
P/P	peso por peso
PA	ponto de amolecimento
PAV	vaso de pressão
PBD	polibutadieno
PE	polietileno
PEN	penetração
PG	grau de desempenho
PI	polisopreno
PS	poliestireno
PVC	policloreto de vinila
REDUC	Refinaria Duque de Caxias
RESBS	CAPRE modificado por 4,5 % de SBS
RMN	ressonância magnética nuclear
RTFOT	estufa de filme fino rotativo
SARA	saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
SB	estireno-butadieno
SBR	borracha de estireno butadieno
SBS	estireno-butadieno-estireno
SEBS	estireno-etileno-butileno-estireno
SHRP	Strategic Highway Research Program
SIS	estireno-isopreno-estireno
Superpave	Superior Performance Pavements
TC	temperatura de compactação
TCU	temperatura de compactação e usinagem
Tg	transição vítrea
TGA	termogravimetria
THF	tetrahidrofurano
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

VMD

Número de veículos médio diário

VPEVA

CAPVP modificado por 7,0 % de EVA

ZSV

viscosidade a cisalhamento zero

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1. Composição do petróleo bruto (Tonial, 1993). .....	3
Figura 2. Produção de asfaltos em dois estágios (Tonial, 1993). .....	5
Figura 3. Esquema simplificado da produção de asfaltos em um único estágio de destilação (Tonial, 1993). .....	6
Figura 4. Estruturas representativas das quatro frações betuminosas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (Masson <i>et al.</i> , 2001). .....	8
Figura 5. Modelo de micelas para o cimento asfáltico (Yen, 1991). .....	10
Figura 6. Estrutura do tipo SOL para o CAP (Soares, 2000). .....	11
Figura 7. Estrutura do tipo GEL para o CAP (Soares, 2000). .....	11
Figura 8. Modelo SHRP do asfalto (Soares, 2000). .....	13
Figura 9. Modelo do envelhecimento oxidativo do cimento asfáltico (Petersen <i>et al.</i> , 1993). .....	14
Figura 10. Funções químicas presentes ou formadas decorrentes do envelhecimento oxidativo dos cimentos asfálticos (Petersen, 1984). .....	15
Figura 11. Esquema da estrutura do SBS linear e radial (Leite, 1999). .....	19
Figura 12. Molécula de EVA. ....	20
Figura 13. Foto ilustrativa do DSR com geometria de placa paralela. ....	30
Figura 14. Esquema representativo do fenômeno de cargas cíclicas obtido no DSR. ...	31
Figura 15. Equipamento utilizado no ensaio de penetração. ....	50
Figura 16. Aparelhagem do ensaio de ponto de amolecimento anel e bola. ....	50
Figura 17. Esquema do reômetro de fluência em viga. ....	53
Figura 18. Curva de DSC do EVA em atmosfera de N <sub>2</sub> . Fluxo de gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 mL/min. ....	57
Figura 20. Espectro vibracional na região do infravermelho do filme de EVA. ....	59
Figura 21. Curva do DSC do SBS. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min. ....	60
Figura 22. Curva termogravimétrica do SBS em ar e N <sub>2</sub> . Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min. ....	61
Figura 23. Mecanismo proposto para a degradação do SBS (Masson <i>et al.</i> , 2001). .....	62
Figura 24. Espectro vibracional na região do infravermelho do SBS em pastilha de KBr. ....	63

Figura 25. Gráfico da tensão em função da taxa de cisalhamento para os CAPs puros a 135 °C.....	67
Figura 26. Gráfico da viscosidade em função da temperatura para os CAPs puros.....	67
Figura 27. Viscosidade absoluta em função da taxa de cisalhamento dos asfaltos puros e modificados a 105°C. ....	68
Figura 28. Viscosidade absoluta em função da taxa de cisalhamento dos asfaltos puros e modificados a 135°C. ....	69
Figura 29a. Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPRE. ....	70
Figura 29b. Determinação da temperatura de mistura e compactação do RESBS.....	70
Figura 29c. Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPFA. ....	71
Figura 29d. Determinação da temperatura de mistura e compactação do FASBS.....	71
Figura 29e. Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPVP. ....	72
Figura 29f. Determinação da temperatura de mistura e compactação do VPEVA. ....	72
Figura 30a. Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPRE pelo ZSV.....	73
Figura 30b. Determinação da temperatura de mistura e compactação do RESBS pelo ZSV.....	73
Figura 30c. Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPFA pelo ZSV.....	74
Figura 30d. Determinação da temperatura de mistura e compactação do FASBS pelo ZSV.....	74
Figura 30e. Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPVP pelo ZSV.....	75
Figura 30f. Determinação da temperatura de mistura e compactação do VPEVA pelo ZSV.....	75
Figura 31. Curvas do módulo complexo em função da tensão de cisalhamento dos CAPs puros a 52°C. ....	77
Figura 32. Curvas do módulo complexo em função da tensão de cisalhamento dos CAPs puros a 58 °C. ....	78
Figura 33a. Efeito da temperatura na região de viscoelasticidade linear para o CAPBA. ....	78
Figura 33b. Efeito da temperatura na região de viscoelasticidade linear para o CAPRE. ....	79

Figura 33c. Efeito da temperatura na região de viscoelasticidade linear para o CAPFA. .....	79
Figura 34a. Efeito do SBS na região de viscoelasticidade linear do CAPRE. ....	80
Figura 34b. Efeito do SBS na região de viscoelasticidade linear do CAPFA. ....	81
Figura 35. Efeito da temperatura na região de viscoelasticidade linear do CAPFA e FASBS. ....	81
Figura 36. $G^*$ em função da frequência do CAPRE às temperaturas de 52, 58 e 64 °C. ....	82
Figura 37. $\delta$ em função da frequência para o CAPRE às temperaturas de 52, 58 e 64 °C. .....	83
Figura 38. $G^*$ em função da frequência do CAPFA às temperaturas de 52, 58 e 64 °C. ....	83
Figura 39. $\delta$ em função da frequência para o CAPFA às temperaturas de 52, 58 e 64°C. .....	84
Figura 40. $G^*$ em função da temperatura para o CAPFA, CAPRE e CAPBA. ....	85
Figura 41. $\delta$ em função da temperatura para o CAPFA, CAPRE e CAPBA. ....	85
Figura 42. $G^*$ em função da temperatura para o CAPFA e CAPFASBS. ....	86
Figura 43. $\delta$ em função da temperatura para o CAPFA e CAP FASBS. ....	86
Figura 44. Curvas de $G^*/\text{sen}\delta$ em função da temperatura para os CAPs puros. ....	88
Figura 45. Curvas de $G^*/\text{sen}\delta$ em função da temperatura para o CAPFA e FASBS. ....	89
Figura 46. Cromatograma da amostra CAPVP. ....	90
Figura 47. Cromatograma da amostra CAPRE. ....	90
Figura 48. Cromatograma da amostra CAPBA. ....	91
Figura 49. Cromatograma da amostra CAPFA. ....	91
Figura 50. Cromatograma da amostra FASBS. ....	92
Figura 51. Cromatograma da amostra RESBS. ....	92
Figura 52. Cromatogramas das amostras de CAPFA e FASBS. ....	93
Figura 53. Cromatogramas do CAPRE puro e modificado por SBS. ....	93
Figura 54. Espectro RMN de $^1\text{H}$ do CAPFA. ....	98
Figura 55. Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ do CAPFA. ....	98
Figura 56. Espectro de DEPT135 de RMN de $^{13}\text{C}$ do CAPFA. ....	99
Figura 57. Espectro RMN de $^1\text{H}$ do CAPRE. ....	100
Figura 58. Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ do CAPRE. ....	100
Figura 59. RMN de $^1\text{H}$ do RESBS. ....	102
Figura 60. RMN $^{13}\text{C}$ GATED inverso do RESBS antes do RTFOT. ....	102

Figura 61. RMN <sup>1</sup> H do FASBS. ....	103
Figura 62. RMN <sup>13</sup> C GATED inverso do FASBS. ....	103
Figura 63. Espectro de infravermelho do CAPFA. ....	104
Figura 64. Espectro de infravermelho do CAPRE. ....	105
Figura 65. Espectro de infravermelho do CAPVP. ....	105
Figura 66. Espectro de infravermelho do FASBS. ....	106
Figura 67. Espectro de infravermelho do RESBS. ....	107
Figura 68. Espectro de infravermelho do CAPFLEX. ....	107
Figura 69. Esquema de possíveis reações que podem ocorrer durante a oxidação dos asfaltos (Jennings e Pribanic, 1991). ....	109
Figura 70. RMN <sup>1</sup> H antes (a) e após o RTFOT (85 minutos) (b) do CAPFA. ....	110
Figura 71. RMN <sup>13</sup> C do CAPFA antes (a) e após o RTFOT (85 minutos) (b). ....	110
Figura 72. RMN <sup>1</sup> H do CAPRE antes (a) e após o RTFOT (85 minutos) (b). ....	111
Figura 73. Espectros <sup>13</sup> C RMN do CAPRE antes (a) e após o RTFOT (85 minutos)(b). ....	111
Figura 74. Espectros <sup>1</sup> H RMN do FASBS antes (a) e após o envelhecimento (b). ....	113
Figura 75. Espectros de <sup>13</sup> C RMN do FASBS antes (a) e após o envelhecimento (b). ....	113
Figura 77. RMN <sup>13</sup> C GATED inverso do RESBS antes (a) e após o RTFOT (b). ....	114
Figura 78. Espectros IV do CAPFA antes e após o RTFOT (0, 85, 105 e 135 minutos) e PAV (1200 minutos). ....	116
Figura 79. Espectros IV do FASBS antes e após o RTFOT (0, 85, 105 e 135 minutos) e PAV (1200 minutos). ....	117
Figura 80. Espectros de infravermelho do CAPFLEX antes e após o RTFOT. ....	118
Figura 81. Tipos de produtos de oxidação formados durante o envelhecimento do asfalto ....	119
Figura 82. Reação de oxidação da unidade vinil 1,2 do polibutadieno. ....	119
Figura 83. Evolução da taxa relativa de alifático ( $A_{1376} + A_{1460}$ )/ $\Sigma A$ para os CAPFA e CAPVP. ....	120
Figura 84. Evolução da taxa relativa de aromático ( $A_{1600}$ / $\Sigma A$ ) para os CAPFA e CAPVP. ....	121
Figura 85. Evolução da taxa relativa de carbonila ( $A_{1700}$ / $\Sigma A$ ) para os CAPFA e CAPVP. ....	121

Figura 86. Evolução da taxa relativa de sulfóxido ( $A_{1030}/\Sigma A$ ) para os CAPFA e CAPVP.....	122
Figura 87. Evolução da taxa relativa de alifático ( $A_{1376} + A_{1460})/\Sigma A$ para os CAPFA e FASBS.....	123
Figura 88. Evolução da taxa relativa de aromático ( $A_{1600})/\Sigma A$ ) para os CAPFA e FASBS.....	123
Figura 89. Evolução da taxa relativa de carbonila ( $A_{1700}/\Sigma A$ ) para os CAPFA e FASBS.....	124
Figura 90. Evolução da taxa relativa de sulfóxido ( $A_{1030}/\Sigma A$ ) para os CAPFA e FASBS.....	124
Figura 91. DSC do CAPFA e do FASBS em atmosfera inerte.....	125
Figura 92. DSC do CAPRE e do RESBS em atmosfera inerte.....	126
Figura 93. DSC de CAPFLEX em atmosfera inerte.....	127
Figura 94. Curvas termogravimétricas do CAPFA em ar e N <sub>2</sub> . Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.....	128
Figura 95. Curvas termogravimétricas do CAPRE em ar e N <sub>2</sub> . Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.....	129
Figura 96. Curvas termogravimétricas do CAPBA em ar e N <sub>2</sub> . Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.....	129
Figura 97. Curvas termogravimétricas do CAPVP em ar e N <sub>2</sub> . Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.....	130
Figura 98. Curvas termogravimétricas do RESBS em ar e N <sub>2</sub> . Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.....	131
Figura 99. Curvas termogravimétricas do FASBS em ar e N <sub>2</sub> . Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.....	132
Figura 100. Curvas termogravimétricas do CAPFLEX em ar e N <sub>2</sub> . Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.....	132
Figura 101. Curvas termogravimétricas do VPEVA em ar e N <sub>2</sub> . Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.....	133
Figura 102. Curvas termogravimétricas do CAPFA em N <sub>2</sub> , a várias taxas de aquecimento. Fluxo do gás: 50 mL/min.....	134

Figura 103. Curvas termogravimétricas do CAPFA em ar, a várias taxas de aquecimento. Fluxo do gás: 50 mL/min. ....	134
Figura 104. Curvas termogravimétricas do FASBS em ar, a várias taxas de aquecimento. Fluxo do gás: 50 mL/min. ....	135
Figura 105. Curvas termogravimétricas do FASBS em N <sub>2</sub> , a várias taxas de aquecimento. Fluxo do gás: 50 mL/min. ....	135
Figura 106. Gráfico da energia de ativação em função da % de decomposição do CAPFA e FASBS em atmosfera inerte e oxidativa. ....	136

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 1. Especificações empíricas para asfaltos classificados por viscosidade como CAP 20 (Portaria DNC, 1993).....	22
Tabela 2. Especificações empíricas para asfaltos classificados por penetração como CAP 50/60 (Portaria DNC, 1993). .....	23
Tabela 3. Propriedades físicas exigidas para asfalto modificado por SBS sem reticulação (ASTM D 5976-96). .....	25
Tabela 4. Propriedades físicas exigidas para asfalto modificado por EVA (ASTM 5841-95). .....	26
Tabela 5. Parte das especificações Superpave do cimento asfáltico adequada às temperaturas no Brasil (ASTM D6373, 1999). .....	28
Tabela 6. Características do polímero SBS utilizado. ....	45
Tabela 7. Características do CAP 20 da REDUC. Ensaio da especificação ANP realizados na própria refinaria. ....	45
Tabela 8. Características do CAP 20 da REVAP. Ensaio da especificação ANP realizados na própria refinaria. ....	46
Tabela 9. Características do CAP 50/60 do CAPFA, cedidas pela Lubnor. Ensaio da especificação ANP, realizados na própria refinaria.....	47
Tabela 10. Características do CAP 50/60 do CAPBA cedidas pela Lubnor. Ensaio da especificação ANP, realizados na própria refinaria.....	48
Tabela 11. Atribuições das bandas de absorção do SBS utilizado (Masson <i>et al.</i> , 2001). .....	63
Tabela 12 . Dados do fracionamento SARA e percentagem de enxofre. ....	64
Tabela 13. Resumo dos ensaios empíricos realizados nos asfaltos. ....	66
Tabela 14. Comparação entre os métodos ZSV e CLVT das TCUs dos asfaltos estudados. ....	76
Tabela 15. Definição de limites da região viscoelástica linear dos CAPFA, CAPRE e CAPBA.....	80
Tabela 16. Classificação dos CAPs por grau de desempenho do ligante.....	87
Tabela 17. Dados obtidos a partir de ensaios de GPC e reologia.....	94
Tabela 18. Atribuições dos picos do espectro RMN de <sup>1</sup> H do CAPFA e CAPRE (Jennings, 1991) .....	96

Tabela 19. Atribuições dos picos do espectro RMN de $^{13}\text{C}$ do CAPFA e CAPRE (SHRP, 1991). .....	97
Tabela 20. Valores de carbono aromático e carbono alifático calculados a partir da técnica integrável de $^{13}\text{C}$ GATED inverso. ....	97
Tabela 21. Comparativos dos valores de % de carbono aromático e % de carbono alifático dos asfaltos puros e modificados por SBS, calculados a partir da técnica integrável de $^{13}\text{C}$ GATED inverso.....	101
Tabela 22. Atribuições das bandas obtidas nos espectros FTIR dos CAPFA, CAPRE e CAPVP (Masson <i>et al.</i> , 2001; Lamontagne <i>et al.</i> , 2001). ....	104
Tabela 23. Valores de carbono aromático e carbono alifático, calculados a partir da técnica integrável de $^{13}\text{C}$ GATED inverso, dos asfaltos.....	109
Tabela 24. Valores de carbono aromático e carbono alifático calculados a partir da técnica integrável de $^{13}\text{C}$ GATED inverso de asfaltos puros e modificados por SBS, antes e após o RTFOT. ....	112
Tabela 25. Atribuições das bandas obtidas nos espectros FTIR dos asfaltos modificados por SBS antes e após o RTFOT.....	118
Tabela 26. Resumo dos dados obtidos a partir das curvas termogravimétricas dos asfaltos.....	128
Tabela 27. Dados extraídos das curvas termogravimétricas dos asfaltos em ar e $\text{N}_2$ ...	131
Tabela 28. Dados comparativos da energia de ativação do CAPFLEX em atmosfera inerte e oxidativa. ....	136

## **CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO**

---

O desenvolvimento de novas tecnologias aplicadas aos asfaltos é de grande interesse, uma vez que o tipo de material utilizado na pavimentação de rodovias influi de modo incisivo na qualidade do pavimento, o que garante a durabilidade e a segurança para o usuário. Além disso, o transporte tem um papel preponderante na integração e no desenvolvimento das comunidades, intensificando a indústria e o comércio e gerando divisas. Deve ser levado em consideração que o transporte tem um grande peso no custo final dos produtos. No Brasil, infelizmente, pouco mais de 10 % das estradas são pavimentadas, a maioria apresentando má conservação, causando enormes prejuízos. A utilização de materiais poliméricos em asfaltos vem sendo utilizada para atender demandas especiais, em situações que exigem desempenho superior e durabilidade do revestimento. Além disso, leva-se em conta a relação custo/benefício.

O estudo da química e reologia destes materiais é considerado importante para a previsão do desempenho dos asfaltos quando em serviço. Os fundamentos científicos estabelecidos podem ser transferidos para o setor produtivo, que pode se beneficiar dos conhecimentos adquiridos. Por outro lado, o conhecimento atual sinaliza para a possibilidade de uso de materiais descartados no ambiente, resolvendo um grande problema ecológico do país.

### **I.1. Cimento Asfáltico de Petróleo**

A terminologia utilizada neste trabalho é muito específica do setor em estudo. Deste modo, a definição de alguns termos foi considerada para melhor compreensão do texto.

#### *I.1.1. Definições*

As definições de alguns termos empregados na pavimentação relativo ao asfalto, utilizadas neste trabalho, foram baseadas no Manual de Asfalto do Instituto de Asfalto (2002) e são apresentadas a seguir.

**Asfalto** é um material cimentante marron escuro ou negro cujos constituintes principais são betumes que ocorrem na natureza ou se obtém do processamento do petróleo. O asfalto existe em diferentes proporções na maioria dos petróleos crus.

**Cimento asfáltico** é o asfalto refinado que deve atender às especificações de pavimentação, aplicação industrial e finalidades especiais. Abrevia-se, freqüentemente

CAP ou AC em inglês. Usualmente também se utiliza o termo “ligante” para se designar o cimento asfáltico.

**Asfalto natural** é o asfalto existente na natureza que provém do petróleo através de processo natural de evaporação das frações voláteis, restando as frações asfálticas. Os asfaltos naturais mais importantes são os dos depósitos dos lagos de Trinidad e Bermudez. São chamados asfaltos lacustres.

**Asfalto de petróleo** é o asfalto refinado do petróleo cru.

**Betume** é a mistura de hidrocarbonetos de origem natural ou pirogênica ou de combinação de ambas; é, freqüentemente, acompanhada de derivados não-metálicos que podem ser gasosos, líquidos, semi-sólidos e sólidos; são totalmente solúveis no bissulfeto de carbono.

**Agregado** é todo material mineral duro e inerte usado nas misturas como fragmento graduados. Inclui: areia, pedregulho, pedra britada e escória.

**Filer mineral** é o produto mineral muito fino que passa, pelo menos, 70 por cento na peneira de 75  $\mu\text{m}$  (nº 200). O filer produzido mais comum é o calcário pulverizado, embora outros possam ser usados: pó-de-pedra de outras rochas, cal hidratada, cimento Portland, cinza volante, e certos depósitos naturais de minerais finamente divididos.

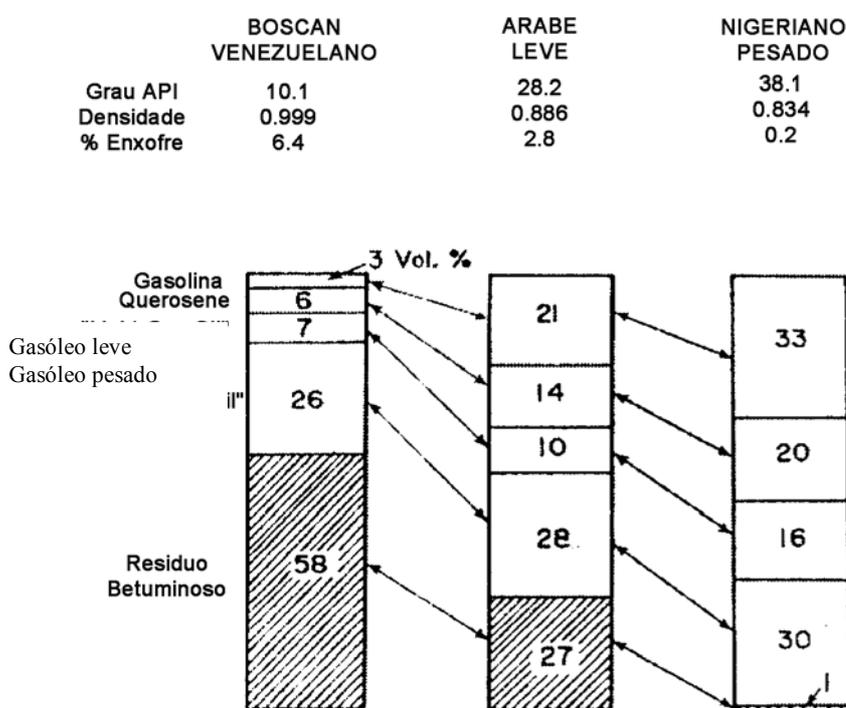
**Pavimentos asfálticos** são pavimentos constituídos de uma camada superficial de agregado mineral revestido e cimentado por cimento asfáltico, sobre uma camada de apoio que pode ser: base asfáltica, pedra britada, escória e cascalho; ou sobre concreto de cimento Portland, tijolos e blocos.

A mistura asfáltica, empregada na pavimentação, é geralmente constituída de três componentes principais: o agregado; o filer e o cimento asfáltico usado como ligante dos agregados minerais.

### *1.1.2. Usos e Produção do Cimento Asfáltico*

O asfalto é utilizado desde a antiguidade como material de engenharia por suas propriedades adesivas e impermeabilizantes (Amaral, 2000). São várias as suas aplicações que incluem a pavimentação, impermeabilização, proteção contra corrosão e usos elétricos (Soares, 2000). O asfalto pode ser utilizado juntamente com outros componentes, formando uma mistura com características apropriadas para resistir a condições climáticas adversas.

O cimento asfáltico apresenta uma grande variedade de tipos, dependendo da composição do petróleo, que pode variar de acordo com a fonte. O cimento asfáltico pode ser produzido de diversas maneiras, em função do tipo de petróleo. A composição do petróleo varia bastante, especialmente no que diz respeito aos teores de frações destiláveis e resíduo de vácuo. A Figura 1 apresenta a composição do petróleo bruto e mostra os percentuais típicos das frações, considerando petróleos de diferentes origens. Na mesma Figura, o gásóleo leve possui moléculas com aproximadamente 10 carbonos (C-10); enquanto, o gásóleo pesado está associado à faixa entre C-20 e C-50. O resíduo betuminoso, por sua vez, é constituído por moléculas com C>50.



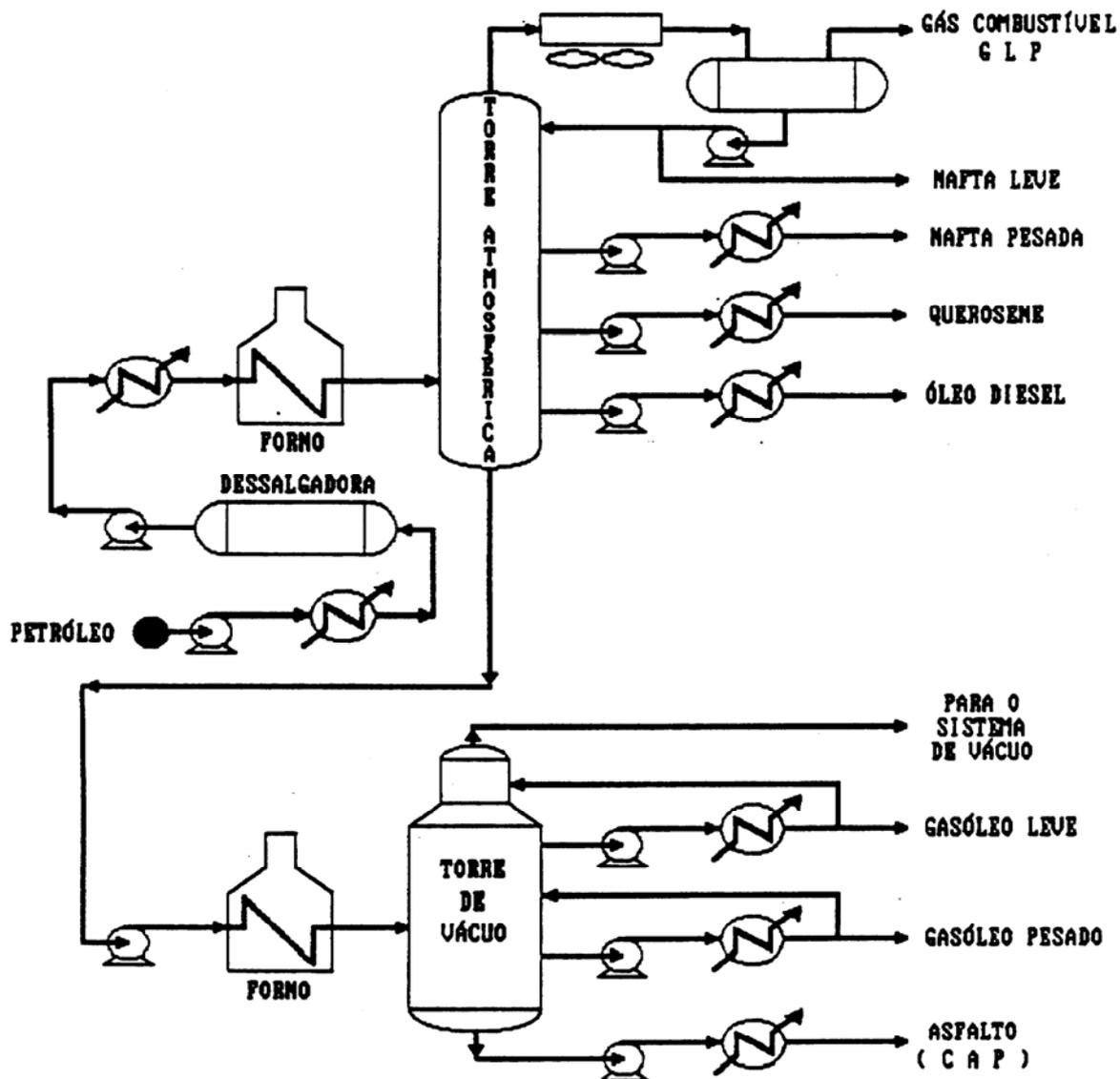
**Figura 1.** Composição do petróleo bruto (Tonial, 1993).

Os petróleos adequados à produção de cimento asfáltico são de base naftênica e intermediária (Dyke, 1997). Os de base naftênica contém alto teor de resíduo e sofrem destilação em apenas um estágio. São, por exemplo, os petróleos venezuelanos (Boscan e Bachaquero) e os brasileiros (Fazenda Belém e Fazenda Alegre). Os petróleos intermediários requerem destilação em dois estágios (Figura 2), a pressão atmosférica e à vácuo. São, por exemplo, os petróleos do Oriente Médio (Khafji, Árabe Médio, Árabe Pesado) e o brasileiro Cabiúnas, que apresentam o grau API mais elevado. Outros petróleos mais leves também podem gerar cimento asfálticos, desde que submetidos a

processos especiais. É o exemplo do Árabe Leve, submetido a desasfaltação.

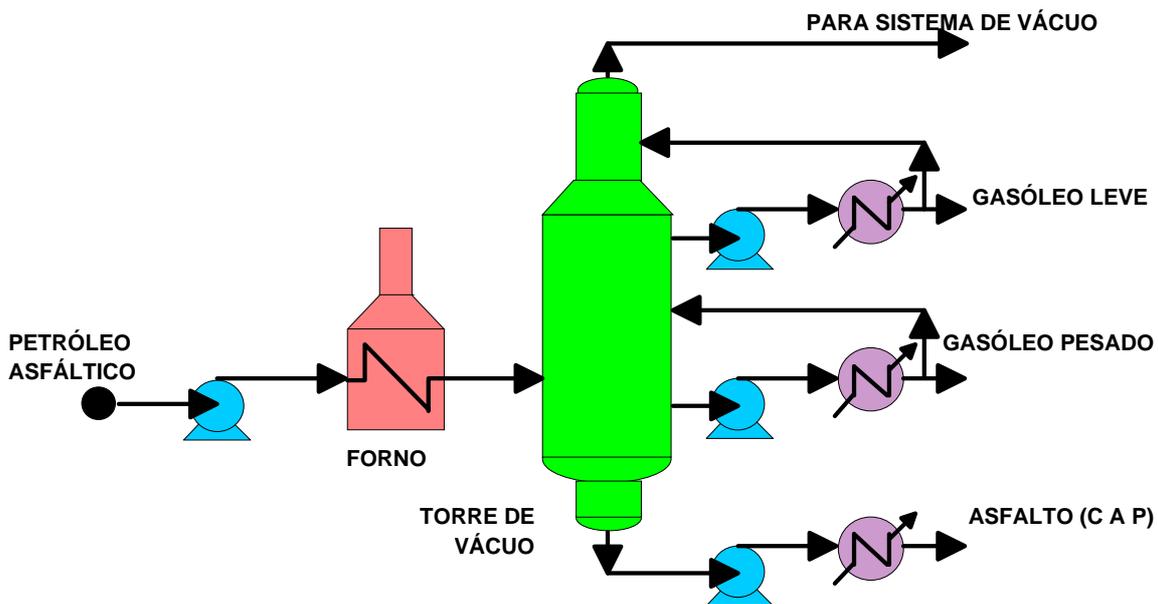
O primeiro passo no processamento do petróleo bruto, que não é de base asfáltica, é o fracionamento por destilação atmosférica, usada para separar as frações que possuem diferentes intervalos e vaporização (Teckno, 2000). Isto é feito em grandes torres conhecidas como torres de fracionamento ou destilação, que são divididas em intervalos por bandejas horizontais. O óleo cru é aquecido entre 340 e 385 °C e parcialmente vaporizado. Então ele é colocado na torre de destilação (mistura de líquido e vapor) onde os componentes leves vaporizam, sobem ao topo, esfriam, condensam e são retirados para processamento adicional. A diferentes alturas na torre, as diversas frações atingem seu ponto de vaporização, e, à medida que a temperatura é reduzida, as frações se condensam em bandejas dentro da torre. Os componentes intermediários são retirados nos respectivos níveis e tratados para resultar em outros produtos como combustível de aviação, querosene e diesel. Nesta etapa de destilação atmosférica (primeiro processamento do óleo cru), as cinco principais correntes são: gasolina, querosene, nafta leve, nafta pesada e resíduo atmosférico (Tonial, 1993).

O resíduo da destilação atmosférica é colocado, então, numa unidade de destilação à vácuo. O objetivo da destilação à vácuo é a separação do resíduo atmosférico em várias frações petrolíferas, que dependem da composição do resíduo e das utilizações subseqüentes das diferentes frações. A Figura 2 mostra o processo de obtenção de asfaltos por destilação em dois estágios.



**Figura 2.** Produção de asfaltos em dois estágios (Tonial, 1993).

Outro processo produtivo de asfaltos é baseado em um único estágio de destilação e é usado para petróleos de base naftênica. A Figura 3 mostra este esquema de produção.



**Figura 3.** Esquema simplificado da produção de asfaltos em um único estágio de destilação (Tonial, 1993).

Primeiramente, é feito o bombeamento do petróleo do tanque em que ele está armazenado para que o óleo passe, então, por um trocador de calor para pré-aquecê-lo. Em seguida, o óleo é aquecido em um forno até chegar à temperatura de 380 °C, sendo pré-vaporizado e entrando na torre de destilação à vácuo.

A destilação à pressão atmosférica não é utilizada, uma vez que não separa hidrocarbonetos pesados, com pontos de ebulição acima de 480 °C, em frações menores. As altas temperaturas requeridas para vaporizar estas moléculas podem quebrá-las em moléculas menores, alterando a composição do petróleo. Para prevenir isto, estas frações pesadas são processadas em uma torre de destilação à vácuo. A torre cria um vácuo parcial, baixando a pressão interna e implicando numa diminuição do ponto de ebulição das moléculas que vaporizam a uma menor temperatura. A destilação à vácuo separa as frações de gasóleos leves e pesados do resíduo que permanece no fundo, onde se obtém o cimento asfáltico.

É importante observar que nas saídas das frações de topo existem condensadores acoplados, que têm por objetivo impedir que alguma fração mais pesada seja removida no topo. Nas saídas das frações de fundo, por sua vez, existem retervedores que impedem a remoção de alguma fração leve junto às pesadas.

### 1.1.3. Propriedades Químicas

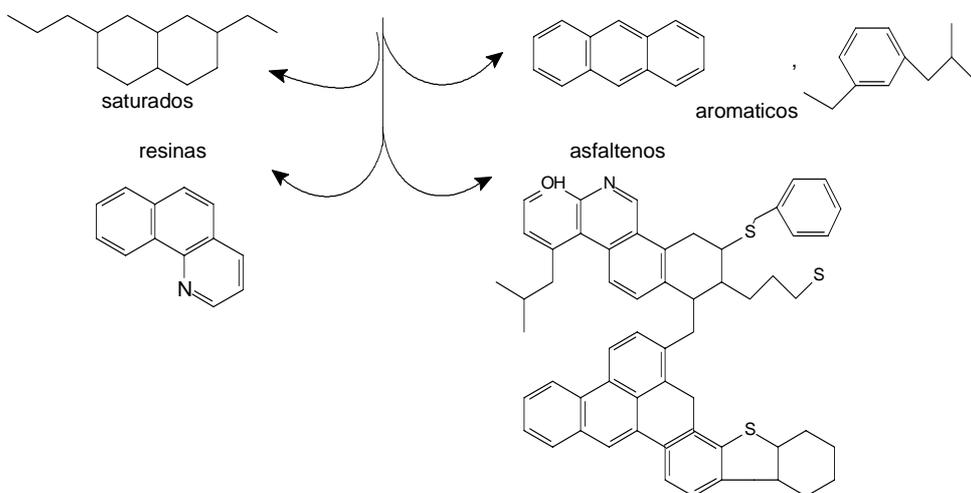
O cimento asfáltico foi definido por Samanos (1995) como adesivo termoplástico, viscoelástico, impermeável à água e pouco reativo. O comportamento termoplástico do cimento asfáltico possibilita o manuseio a quente e o retorno às suas propriedades viscoelásticas por simples resfriamento, quando utilizado na pavimentação.

Mundialmente, o estudo da química do cimento asfáltico iniciou-se na década de 50. No Brasil, pode-se considerar a tese de doutorado de Leite (1999), desenvolvida no IMA/UFRJ, como um dos trabalhos mais representativos nesta área.

A composição química do cimento asfáltico depende da fonte e do processo de refino que o originou (Mônaco *et al.*, 2002). No Brasil, em virtude do preço elevado do petróleo importado e recentes descobertas de petróleo pesado (campo Fazenda Alegre no estado do Espírito Santo, explorado a partir do ano 2000), as refinarias produtoras de cimento asfáltico vêm substituindo petróleos estrangeiros por petróleos brasileiros. A unidade de Negócios da Petrobras no Ceará (Lubnor), por exemplo, substituiu gradativamente o petróleo venezuelano Bachaquero pelo petróleo Fazenda Alegre para produção de cimento asfáltico. Faz-se necessário, portanto, um estudo aprofundado da química destes novos cimentos asfálticos produzidos no Brasil, já que são oriundos de uma fonte de petróleo pouco estudada.

O conhecimento da química do cimento asfáltico é vital para o esclarecimento de processos que ocorrem na pavimentação. O cimento asfáltico é constituído principalmente de hidrocarbonetos (em torno de 93 %) apresentando também de 5 a 10 % de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio) e metais como níquel, vanádio e ferro. Os CAPs apresentam um número de átomos de carbono entre 24 e 150 e peso molecular de 300 a 2.000. O fracionamento químico, muito empregado em Centros de Pesquisas na Europa e nos Estados Unidos, separa o cimento asfáltico em compostos saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A), sendo este método conhecido como SARA (Figura 4). Os asfaltenos separam-se, primeiro por precipitação, com a adição de n-heptano ou n-pentano. Os outros constituintes, solúveis em n-heptano, são separados por cromatografia de adsorção. Os asfaltenos são aglomerados de compostos polares e polarizáveis, formados em conseqüência de associações intermoleculares, constituídos de hidrocarbonetos naftênicos condensados e de cadeias curtas de saturados. O peso molecular dos asfaltenos é da ordem de 3.000. Resinas são

compostos polares e polarizáveis poliaromáticos, com alto teor de heteroátomos e peso molecular inferior ao dos asfaltenos.



**Figura 4.** Estruturas representativas das quatro frações betuminosas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (Masson *et al.*, 2001).

Segundo Corbett e Petrovski (1978), as propriedades do cimento asfáltico podem ser relacionadas com essas frações. Os saturados agem no sentido de influenciar negativamente a susceptibilidade térmica, os aromáticos contribuem para a melhoria de propriedades físicas, as resinas melhoram a ductibilidade e dispersão dos asfaltenos e os asfaltenos contribuem aumentando a viscosidade e tornando os cimentos asfálticos menos susceptíveis a variações de temperatura.

As ligações químicas que ocorrem no asfalto são responsáveis pelas propriedades físicas. No asfalto observamos ligações  $\pi$ - $\pi$ , ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals. As moléculas aromáticas são responsáveis pelas ligações  $\pi$ - $\pi$ . Nas moléculas contendo heteroátomos formam-se ligações de hidrogênio e as forças de Van der Waals são encontradas nas ligações intermoleculares de longas cadeias alifáticas.

#### 1.1.4. Modelos Aplicados ao Cimento Asfáltico

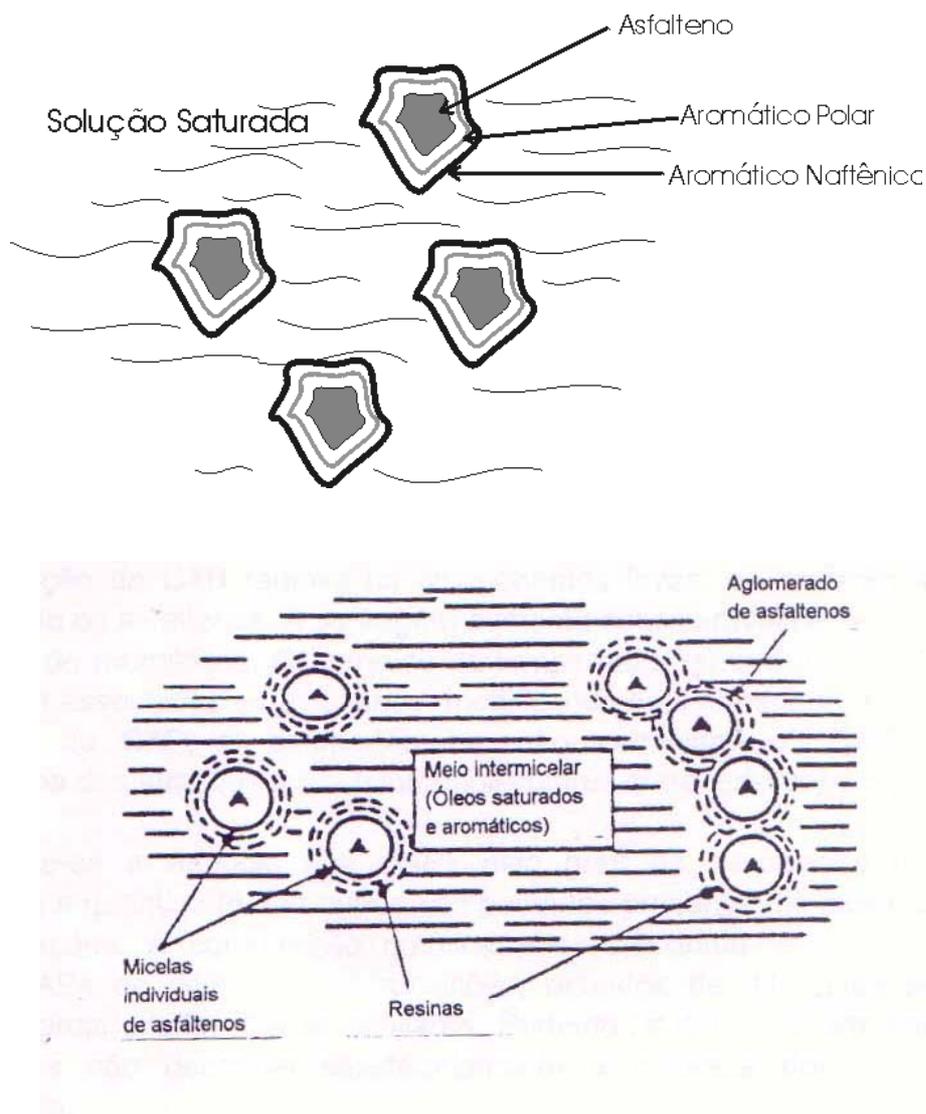
Segundo Yen (1991), o CAP pode ser considerado uma dispersão coloidal de asfaltenos em saturados e aromáticos, circundados por resinas que agem como agentes peptizantes. Este modelo é representado na Figura 5. A aglomeração de micelas de asfaltenos com adsorção de resinas, chamada de supermicela, é dependente da

temperatura, teor de parafinas e outros compostos químicos. Neste modelo simples e bastante utilizado de composição do asfalto, o cimento asfáltico é considerado como formado por asfaltenos, resinas (polares aromáticos e nafteno aromáticos) e óleos (saturados). Os asfaltenos são insolúveis quando o cimento asfáltico é dissolvido num solvente apolar como o pentano, hexano ou heptano. O componente que é dissolvido é chamado “malteno” (ou petroleno) e é composto de resinas e óleos.

Asfaltenos são geralmente sólidos friáveis de cor marron escura. O tipo de solvente apolar usado para precipitar os asfaltenos afeta a determinação do seu teor total no cimento asfáltico. Maiores quantidades são precipitadas pelo n-pentano em comparação ao n-heptano em função do menor número de átomos de carbono do n-pentano. Os asfaltenos, responsáveis pela viscosidade do CAP, são os componentes mais complexos e com a maior polaridade. Estudos têm demonstrado que a quantidade e as características dos asfaltenos variam consideravelmente de asfalto para asfalto. Um baixo teor de asfaltenos (menor que 10 %), ou asfaltenos com baixa capacidade de associação, têm sido associados a misturas asfálticas pouco estáveis.

Resinas são geralmente escuras e semi-sólidas ou sólidas. São fluidas quando aquecidas e tornam-se frágeis quando esfriadas. Funcionam como agentes que dispersam os asfaltenos nos óleos formando um líquido homogêneo. São solúveis no n-pentano, mas são adsorvidas no alumínio. Na oxidação, as resinas transformam-se em asfaltenos.

No modelo de micelas, o CAP não é uma verdadeira solução, mas sim considerado um sistema coloidal que consiste em micelas (asfaltenos) de grande peso molecular dispersas ou dissolvidas num meio oleoso de menor peso molecular (maltenos). Afastando-se do centro das micelas, há uma transição gradual para resinas menos polares, estas camadas estendendo-se até o meio oleoso de dispersão (Figura 5). Trata-se de uma dispersão de micelas, peptizadas pelas resinas, num meio oleoso. A quantidade relativa e as características dos asfaltenos, resinas e óleos presentes num cimento asfáltico, influenciam as propriedades físicas e o desempenho das misturas asfálticas.

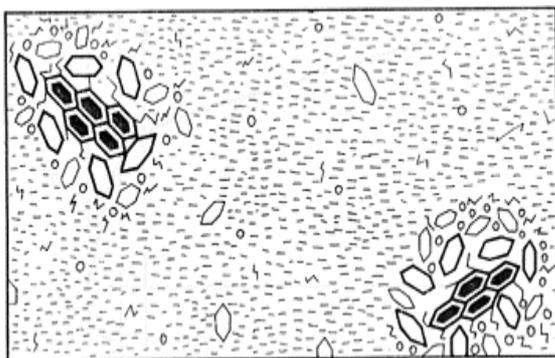


**Figura 5.** Modelo de micelas para o cimento asfáltico (Yen, 1991).

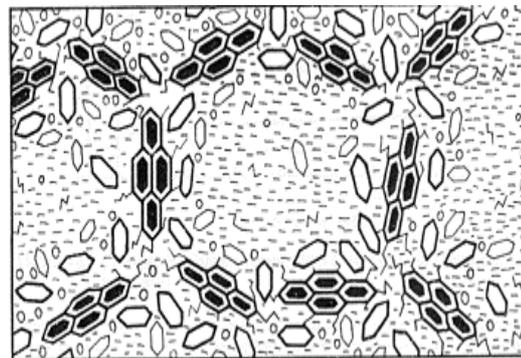
Na presença de quantidades suficientes de resinas e aromáticos com poder adequado de solvência, os asfaltenos são totalmente peptizados ou dispersos, e as micelas resultantes possuem boa mobilidade no CAP. Estes são conhecidos como asfaltos do tipo SOL (soluções) (Figura 6). Os CAPs SOL exibem características de um fluido Newtoniano. A presença de bases nitrogenadas no CAP é responsável pelas características SOL. Estes CAPs apresentam susceptibilidade térmica muito alta e um ponto de amolecimento baixo. Por isso, são chamados de CAPs “moles”. O fluxo é facilitado pela presença das múltiplas camadas de solvência em torno das micelas. O CAP do tipo SOL ajuda pouco o revestimento a resistir à aplicação da carga, devido a sua alta capacidade de fluxo plástico, mas em compensação, ajuda muito o revestimento no retorno das micelas a posição original. Se a razão aromáticos/resinas não é suficiente

para peptizar as micelas, ou possuem baixo poder de solvência, os asfaltenos podem associar-se. Isto leva a uma estrutura irregular com aberturas entre as micelas interligadas, na qual os vazios internos são preenchidos com um fluido intermicelar ou de constituição mista. Estes CAPs são conhecidos como do tipo GEL (gelatinosos). O CAP do tipo GEL (Figura 7) se peptiza energeticamente em temperaturas mais altas que o do tipo SOL, o que lhes garante uma menor susceptibilidade térmica e um ponto de amolecimento mais alto. São chamados de CAPs “duros” e o seu fluxo é dificultado pela presença dos aglomerados micelares. O CAP GEL exibe comportamento de um fluido não-Newtoniano e ajuda o revestimento no sentido de resistir à aplicação da carga, mas dificulta o retorno das micelas à posição original.

Na prática, a maioria dos CAPs é de natureza intermediária. As propriedades reológicas do CAP, características de envelhecimento, e desempenho em misturas asfálticas são influenciadas pelo comportamento do CAP como SOL ou GEL. A compatibilidade e a relação entre os diferentes componentes na mistura microscopicamente homogênea controlam o comportamento global do CAP, e não a quantidade de um único componente.



**Figura 6.** Estrutura do tipo SOL para o CAP (Soares, 2000).



**Figura 7.** Estrutura do tipo GEL para o CAP (Soares, 2000).

Um outro modelo muito utilizado atualmente é o modelo estudado em um programa de pesquisa denominado SHRP (*Strategic Highway Research Program*) que será discutido posteriormente. Segundo pesquisadores deste programa (SHRP, 1994), o modelo estrutural coloidal descrito anteriormente não explica o comportamento reológico do CAP, em função da temperatura, tempo de carga, envelhecimento e sua relação com o desempenho em serviço. A evolução da química, através de técnicas desenvolvidas na última década de determinação de pesos moleculares e raios x,

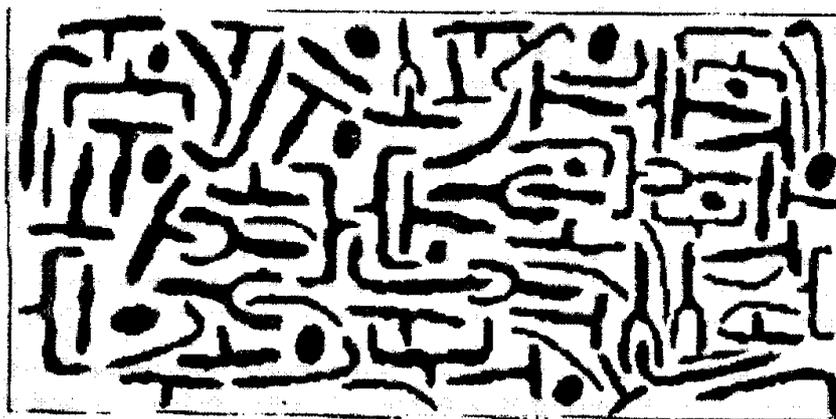
demonstrou que o peso molecular médio do CAP é de 700 a 900, bem menor do que se imaginava anteriormente e evidenciou a existência de estruturas formadas por associações moleculares, fracamente ligadas, denominadas microestruturas.

O modelo estrutural do programa SHRP não considera o conceito de asfaltenos e maltenos de Yen (1991) e classifica os compostos constituintes do CAP em polares e apolares. Em contrapartida, propõe que forças intra e intermoleculares (Van der Waals, ligações de hidrogênio e ligações  $\pi$ - $\pi$ ) são responsáveis pela formação de redes tridimensionais que resultam em características elásticas e viscosas. Por aumento da temperatura ou por ação de forças cisalhantes, ocorrem destruição de aglomerados, com conseqüente redução da elasticidade e aumento das características viscosas. O comportamento não-Newtoniano do CAP ao esfriar é conseqüência das atrações inter e intramoleculares entre asfaltenos e outros compostos.

De acordo com os pesquisadores do SHRP, o asfalto é uma matriz molecular tridimensional formada por moléculas polares dentro de moléculas neutras (apolares). A natureza tridimensional torna o asfalto elástico, porém aplicando-se uma determinada tensão (mecânica ou térmica), as ligações fracas se rearranjam e o asfalto experimenta deformação permanente.

Na pesquisa, a técnica da Cromatografia por Troca de Íons (IEC) foi usada para isolar uma fração denominada “anfotéricos”. Acredita-se que esta fração é a peça chave do comportamento do asfalto. Apesar destes constituírem apenas 10 a 15 % dos asfaltos, eles são largamente responsáveis pelas propriedades viscoelásticas do material segundo dados da pesquisa SHRP.

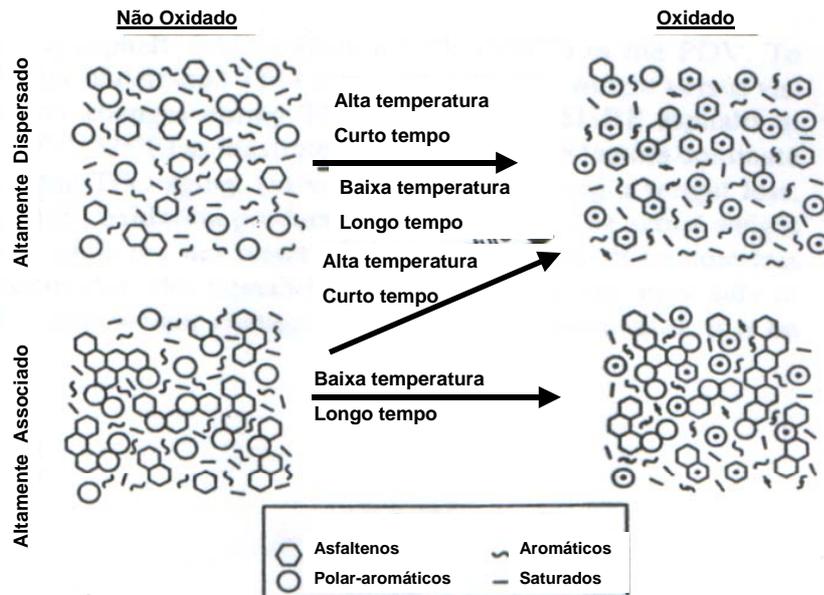
Em resumo, o novo modelo SHRP (Figura 8) assume que o CAP é composto por várias moléculas polares e apolares que estão numa fase contínua unidas por fortes ligações covalentes e ligações fracas como as forças de atração intermoleculares. Neste novo modelo as frações do asfalto não são consideradas como no modelo das micelas. Os grupos polares interagem uns com os outros formando ligações fracas. Essas ligações estão constantemente sendo quebradas e reformuladas (modelo dinâmico). A compatibilidade dos grupos polares e apolares, ou o grau no qual um pode se dissolver no outro, é controlado pela aromaticidade relativa das duas frações (uma medida do número de aromáticos em função das moléculas alifáticas e cíclicas).



**Figura 8.** Modelo SHRP do asfalto (Soares, 2000).

#### *1.1.5. Processo de Envelhecimento dos Asfaltos*

O cimento asfáltico apresenta algumas características físicas e químicas que são alteradas quando sujeitas a processos termo-oxidativos. A sensibilidade de um cimento asfáltico à oxidação varia de acordo com a fonte de petróleo que o originou. Um modelo de oxidação dos cimentos asfálticos foi proposto por Petersen *et al.* (1993), sugerindo que fatores físico-químicos dominam a cinética de oxidação na maioria dos cimentos asfálticos. O modelo simplificado da Figura 9 ilustra os princípios envolvidos no processo oxidativo. As quatro frações, já apresentadas no modelo da Figura 4, estão representadas simbolicamente. A Figura 9 não pretende mostrar o exato arranjo espacial das moléculas nas referidas frações porque é desconhecido. Este é apresentado somente com o propósito de ilustrar os princípios envolvidos. A polaridade molecular e a reatividade das frações com o oxigênio seguem a seguinte ordem: asfaltenos > polar aromáticos (mesmo que resinas) > aromáticos > saturados. Em alguns cimentos asfálticos, mais de 85 % das moléculas de hidrocarbonetos facilmente oxidados residem nas frações dos asfaltenos e polar aromáticos. Normalmente, em cimentos asfálticos altamente dispersos, as moléculas polares são “solvatadas” e retêm considerável mobilidade molecular. Por outro lado, no cimento asfáltico altamente associado as moléculas mais polares interagem para formar microestruturas que reduzem a mobilidade molecular significativamente. Quando a temperatura oxidativa é aumentada, as moléculas polares são mobilizadas pela dissociação da microestrutura, tornando a maior parte destas disponível para a oxidação. A baixas temperaturas, no entanto, as moléculas reativas são altamente imobilizadas pela associação, que fisicamente inibe a oxidação.



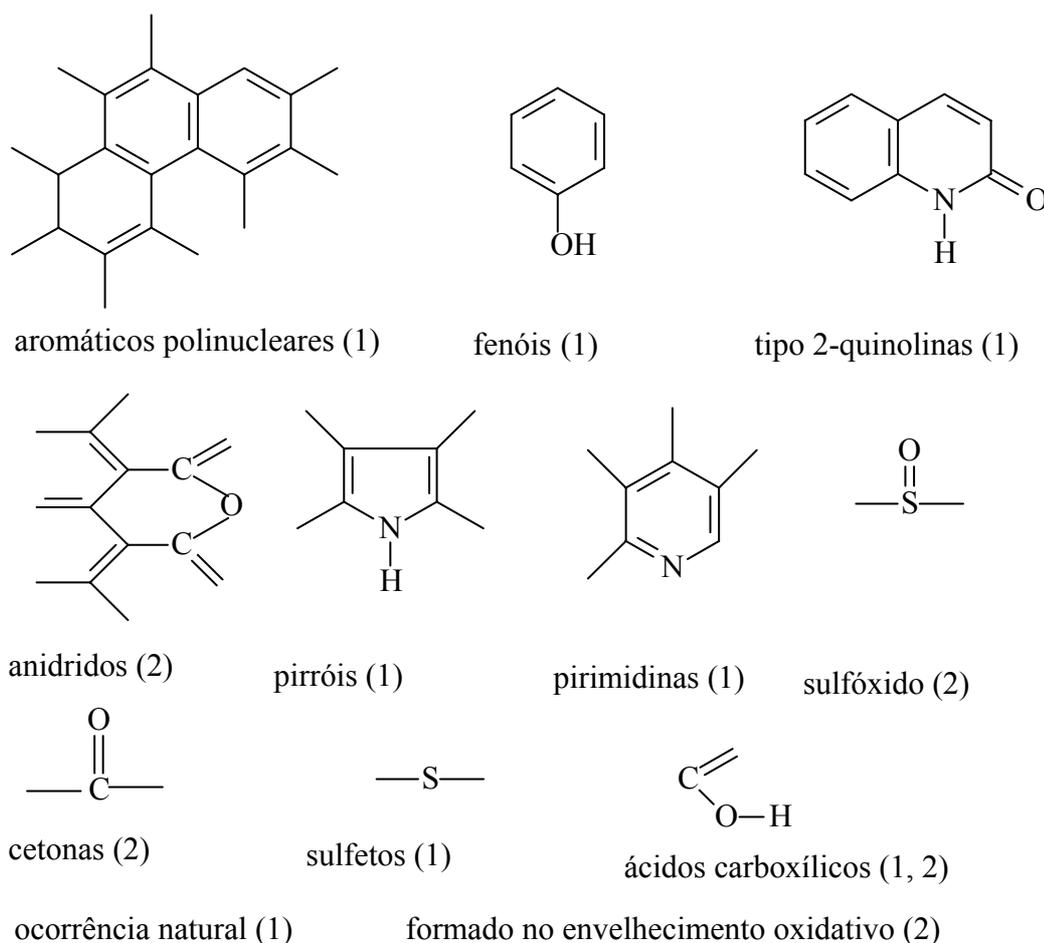
**Figura 9.** Modelo do envelhecimento oxidativo do cimento asfáltico (Petersen *et al.*, 1993).

O endurecimento oxidativo do cimento asfáltico contribui significativamente para a deterioração de pavimentos asfálticos (Petersen, 1984). Esse endurecimento é atribuído primariamente à introdução de grupamentos funcionais que aumentam as interações das moléculas no cimento asfáltico. O calor excessivo é um dos fatores que contribui para o processo oxidativo. Temperaturas elevadas são necessárias tanto na produção e estocagem do cimento asfáltico como na aplicação e preparação de misturas asfálticas usadas como revestimentos em pavimentos. Essas temperaturas submetem o cimento asfáltico a um processo de envelhecimento. Por outro lado, quando o cimento asfáltico é submetido a baixas temperaturas observa-se o surgimento de trincas térmicas.

Alguns ensaios simulam condições às quais os ligantes asfálticos são submetidos durante o processo de usinagem e vida em serviço. O envelhecimento de asfaltos em estufa de filme fino rotativo (RTFOT) simula o processo de usinagem, enquanto o processo em vaso de pressão (PAV) simula o endurecimento oxidativo que ocorre no ligante, ao longo da vida útil do pavimento. As alterações químicas e reológicas ocorridas após o envelhecimento dos ligantes asfálticos podem ser monitoradas por espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear, cromatografia de permeação em gel e ensaios dinâmico-mecânicos.

Petersen (1984) identificou as diferentes funções químicas presentes ou formadas no envelhecimento oxidativo dos cimentos asfálticos, que são mostradas na

Figura 10. Cetonas e sulfóxidos são considerados os maiores produtos de oxidação formados durante o envelhecimento oxidativo dos cimentos asfálticos. Combinados com o oxigênio atmosférico, os grupos funcionais transformam-se em frações ainda mais polares e susceptíveis a associações moleculares que contribuem para o seu endurecimento.



**Figura 10.** Funções químicas presentes ou formadas decorrentes do envelhecimento oxidativo dos cimentos asfálticos (Petersen, 1984).

Outros fatores adicionais que podem ser considerados para o envelhecimento dos cimento asfálticos são os efeitos da luz, água, reações químicas com os agregados, deterioração microbiológica e absorção dos componentes pesados do cimento asfáltico na superfície dos agregados. O envelhecimento oxidativo durante o tempo de serviço de um revestimento asfáltico também pode ser acelerado devido à influência de uma alta taxa de vazios da mistura, permitindo uma maior circulação de ar, água e luz.

## **I.2. Asfaltos Modificados por Polímeros**

Os cimentos 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 betuminosos mais resistentes e técnicas construtivas mais modernas. A modificação de cimento asfálticos por polímeros tem sido uma solução para suprir algumas deficiências do cimento asfáltico e melhorar propriedades como a susceptibilidade térmica, resistência à deformação permanente e à trincas térmicas (Airey, 2003).

Mano (2001) definiu polímeros como sendo moléculas relativamente grandes, de pesos moleculares da ordem de  $10^3$  a  $10^6$  em cuja estrutura se encontram repetidas unidades químicas simples conhecidas como meros. Os polímeros são materiais viscoelásticos dependentes do tempo e da temperatura. As propriedades mecânicas são afetadas pelo peso molecular, estrutura química, distribuição da cristalinidade e temperatura.

A adição de polímeros ao cimento asfáltico vem sendo estudada desde 1969 (Xiaohu e Isacson, 2001), verificando-se uma melhora significativa nas propriedades deste, especialmente em relação à resistência à fratura a baixas temperaturas e ao escoamento sob condições de aquecimento elevado (Varma *et al.*, 2002). França, Espanha, Alemanha e Estados Unidos são os países onde a pesquisa neste sentido está mais avançada. Em 1970, no Texas, testes já eram realizados com incorporação de borracha ao cimento asfáltico.

Segundo o DNER (Amaral, 2000), no Brasil os estudos de asfaltos modificados foram iniciados em 1968 com a utilização de látex SBR. Posteriormente, foram executados estudos e trechos experimentais utilizando-se vários materiais, contudo, sem o monitoramento adequado. Em 1969 foram pavimentados trechos com látex nas ruas internas da Petroflex e na década de 70 estudou-se a aplicação de asfalto epóxi na Ponte Rio-Niterói e Via Dutra. Em 1982, na Ponte Rio-Niterói foi utilizada lama asfáltica com SBR. Em 1984 foi utilizado asfalto modificado por SBR nas juntas de dilatação do Aeroporto Santos Dumont e nas pistas auxiliares do Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro. Em 1990 um trecho experimental foi realizado na Rua Leopoldo Bulhões com SBS e EVA e em 1992 um outro trecho com SBS na Rodovia dos Bandeirantes. Em 1993 e 1994 foram construídos trechos em Pernambuco com SBS na PE-74 e PE-75,

respectivamente. Em 1995 utilizou-se asfaltos modificados por SBS nos autódromos de Interlagos e Jacarepaguá. E, em 1996 foi utilizado asfalto modificado por SBS na reforma do autódromo Nelson Piquet, na cidade do Rio de Janeiro. A companhia Ipiranga, desde 1997 comercializa cimentos asfálticos modificados por SBS. Há dez anos a Petrobras pesquisa asfaltos modificados por polímeros e desde 1998 comercializa cimentos asfálticos modificados por SBS e SBR (Leite, 1999). No Ceará, em 2004, foram realizados dois trechos experimentais com asfalto modificado por pneu moído (Pinheiro, 2004; Pinheiro e Soares, 2004), sendo um trecho em zona urbana e outro em uma rodovia estadual e em 2005 foi aprovado um projeto pelo DNIT para pavimentar um grande trecho na BR-116 com asfalto modificado por polímero.

Existe uma grande variedade de polímeros que estão sendo usados na indústria de pavimentação (Lewandowski, 1994; Xiaohu e Isacson, 2001). Alguns pesquisadores têm preparado blendas de betume com uma variedade de polietilenos (Fawcett *et al.*, 1999). Os tipos de polímeros mais utilizados podem ser divididos em três categorias: copolímeros em blocos e outros termoplásticos, polímeros sintéticos e borrachas naturais. Os copolímeros em blocos contêm estireno na extremidade do bloco e butadieno no meio do bloco. Nesse grupo estão o estireno-butadieno (SB), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) e acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). Incluso no grupo dos termoplásticos estão o polietileno de baixa densidade (LDPE) e o copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA). O segundo grupo consiste de homopolímeros como a borracha natural (NR), polibutadieno (PBD), polisopreno (PI) e poli (2-cloro-1,3-butadieno) e copolímeros como a borracha de estireno butadieno (SBR). Os outros tipos de modificadores são, por exemplo, as fibras e o pneu moído. A utilização de pneus inservíveis, além de buscar melhorias nas propriedades do betume, visa possibilitar a utilização do lixo plástico proveniente destes materiais. A compatibilidade entre os materiais também é requerida e tem papel fundamental na determinação das propriedades da mistura.

Os critérios adotados para a incorporação dos polímeros ao cimento asfáltico baseiam-se no estudo da compatibilidade dos dois materiais, que podem ser verificados através de parâmetros de solubilidade, peso molecular, e utilizando-se técnicas como ressonância magnética nuclear entre outras. Alguns autores (Zenke, 1979; Dony, 1989; Kraus, 1981) usam os parâmetros de solubilidade de Hildebrand (Seymour e Carraher, 1984). O valor dos maltenos do cimento asfáltico varia de  $8 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0,5}$  para cimentos

asfálticos parafínicos até  $9 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0,5}$  para os cimentos asfálticos aromáticos. Polímeros com parâmetros de solubilidade próximos a este valor  $8-9 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0,5}$  seriam apropriados para a produção de cimentos asfálticos modificados compatíveis. Polímeros como SBR e poliisopreno apresentam parâmetros de solubilidade dentro da faixa mencionada, mas o PVC, com parâmetro de solubilidade de  $9,5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0,5}$ , mostrou-se péssimo para ser incorporado ao cimento asfáltico. Outro parâmetro a ser considerado é o peso molecular dos componentes da mistura. Os polímeros mais utilizados na modificação de cimentos asfálticos apresentam peso molecular variando de 50.000 a 300.000.

Em virtude da dificuldade de se obter misturas compatíveis de asfalto-polímero, patentes de processos que garantiam a homogeneidade das misturas foram surgindo. Em 1978, a empresa ELF patenteou um processo de reticulação com a adição de enxofre em presença de um acelerador de vulcanização escolhido do grupo dos mercapto benzotiazóis (Maldonado *et al.*, 1978). Boutevin sugeriu em 1989, dentre várias maneiras de melhorar a estabilidade dos asfaltos modificados, a reticulação da mistura asfalto-polímero com enxofre ou peróxido. Em 1993, a empresa COPERBO patenteou no seu processo de reticulação, um promotor da família dos peróxidos bifuncionais (Ramos *et al.*, 1993). E, em 1995, Collins patenteou o processo de obtenção de asfalto modificado por SBS com a adição de enxofre na faixa de 0,01 a 2 % da mistura durante trinta minutos e com agitação em alto cisalhamento. Lesage, em 1987, patenteou o uso associado do polímero poliisobutileno com o EVA como modificador do cimento asfáltico.

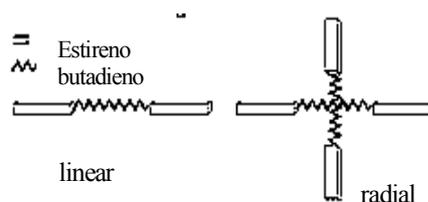
Existem vários estudos que mostram uma melhoria nas propriedades físicas e mecânicas dos cimentos asfálticos convencionais com a adição do SBS (Isacson e Lu, 1997, 1998; Leite, 1999; Costa, 2002; Wen *et al.*, 2002; Lucena *et al.*, 2003). Outro polímero que também se destaca por suas características de reforço do cimento asfáltico é o EVA.

A adição de polímeros ao asfalto no Brasil teve início em 1968, sendo que, no Nordeste, a prática é mais recente (1995) (Costa, 2002). A aplicação do asfalto modificado, no entanto, tem sido baseada em sua grande maioria, em ensaios empíricos, o que, evidentemente, não garante a qualidade do material. Tendo em vista os trabalhos prospectivos realizados e o crescente interesse na utilização do produto pelo mercado local, alguns pesquisadores têm se voltado para o estudo pouco explorado das propriedades químicas e reológicas destes materiais. Além disso, tornou-se necessária a

adequação dos parâmetros já existentes e que são tradicionalmente utilizados, em função da incorporação do polímero.

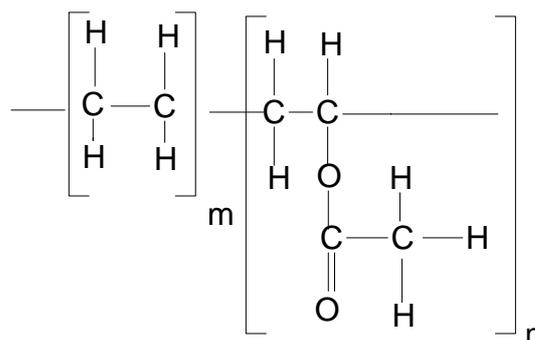
### 1.2.1. Os copolímeros SBS e EVA

Existem diversos tipos de copolímeros em bloco de estireno e butadieno (SBS), sendo mais significativa a distinção entre os lineares e os radiais (Figura 13). A conformação espacial do SBS é formada por duas regiões distintas chamadas de microdomínios estirênicos e butadiênicos, em que ocorre microseparação de fase. No cimento asfáltico, o bloco de poliestireno forma âncoras rígidas que são também seguras pelo meio do bloco de butadieno. O butadieno forma uma blenda com a fase maltênica do cimento asfáltico ocupando muitas vezes o volume original do cimento asfáltico. Isso permite que pequenas quantidades do SBS formem uma forte rede elástica dentro do cimento asfáltico. Essa rede propicia melhorias nas propriedades de resistência ao fluxo e deformação permanente (Leite, 1999).



**Figura 11.** Esquema da estrutura do SBS linear e radial (Leite, 1999).

O copolímero de etileno e acetato de vinila apresenta propriedades que variam de um termoplástico muito semelhante ao polietileno de baixa densidade até um elastômero. Os segmentos de etileno são semi-cristalinos, enquanto os que contém os grupos acetato constituem a fase amorfa (Figura 12). Suas maiores vantagens são a resistência à flexão e a estabilidade térmica, aliadas a um custo razoável (Marcilla *et al.*, 2001). Nestes copolímeros a redução do teor de acetato de vinila acarreta aumento da cristalinidade e, em consequência, do módulo de rigidez, das temperaturas de amolecimento e de fusão e a diminuição da temperatura de fragilidade. É dito um termoplástico plastômero, ou seja, escoar irreversivelmente quando se aplica uma tensão cisalhante, pois não possui microdomínios como o SBS. O EVA, devido a sua natureza alifática, se solubiliza nas frações saturadas do cimento asfáltico, em virtude da existência de seqüências etilênicas de elevado peso molecular, modificando o escoamento do material.



**Figura 12.** Molécula de EVA.

### I.3. Especificações para Avaliação de Asfaltos Puros e Modificados

#### I.3.1. Especificações Empíricas

Os cimentos asfálticos são oferecidos comercialmente em várias faixas padronizadas de consistência (tipos ou graus). Por muitos anos estas faixas referiam-se a medições do ensaio de penetração tão somente; dispunham-se de cimentos asfálticos de cinco graus padronizados: 40-50, 60-70, 85-100, 120-250 e 200-300 dmm, estes números indicando as faixas de penetração de cada tipo. O mais “mole” (200-300) é moderadamente rijo à temperatura ambiente; nesta temperatura, uma suave pressão com o dedo deixa marca na superfície da amostra. O cimento asfáltico mais “duro” (40-50) tem uma consistência que só permite uma leve impressão do dedo polegar quando aplicado com força, estando o material à temperatura ambiente.

A graduação dos asfaltos com base no ensaio de penetração é um procedimento empírico que se sabe hoje inadequado diante da moderna tecnologia. A base mais apropriada é o ensaio de viscosidade. O método utilizado atualmente é a graduação dos cimentos asfálticos de acordo com suas viscosidades a 60 °C. A unidade de viscosidade no sistema CGS é 1 g/cm.s (1 dina.s/cm<sup>2</sup>) e se chama poise (P). No SI a unidade de viscosidade é o Pa.s (1 N.s/m<sup>2</sup>) o que equivale a 10 P. Existem duas séries de graus de viscosidade dos cimentos asfálticos disponíveis. Uma consiste nos graus CAP-5, CAP-10, CAP-20 e CAP-40 e às vezes o CAP-30, cujos valores indicam a viscosidade em centenas de poises a 60 °C.

As especificações dos tipos padronizados de cimentos asfálticos foram adotadas pela *American Association of State Highway and Transportation Officials* (AASHTO) e pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM).

No Brasil, especificam-se quatro tipos de CAP, classificados por penetração que se destinam exclusivamente aos produtos asfálticos da Unidade de Negócios da Petrobras no Ceará (Lubnor) e à Refinaria da Petrobras em Salvador (RLAM). São estes: CAP 30-45, 50-60, 85-100 e 150-200. A classificação brasileira, com base na viscosidade a 60 °C, engloba os três tipos seguintes: CAP 7, CAP 20 e CAP 40; aplicado ao restante do país. As Tabelas 1 e 2 mostram, respectivamente, as especificações por viscosidade e penetração dos cimentos asfálticos, baseadas no que é regulamentado atualmente no Brasil pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) através da portaria do DNC (1993). A partir de julho de 2005, entrarão novamente em vigor as especificações para os cimentos asfálticos baseadas em classificação por penetração e não mais por viscosidade (Leite, 2004). Alguns avanços foram observados nesta nova especificação considerando-se que são levadas em conta os ensaios no viscosímetro Brookfield, ensaios de envelhecimento simulado em estufa RTFOT e acompanhamento do ponto de amolecimento antes e após o RTFOT. Alguns destes novos ensaios fazem parte das especificações Superpave que são utilizadas internamente na Petrobras por serem consideradas como a metodologia mais apropriada para a avaliação do desempenho do material.

Além do ensaio de viscosidade a 60 °C, também se especifica, usualmente, um valor mínimo de viscosidade a 135 °C. A finalidade é prescrever valores limites de consistência nestas duas temperaturas. A temperatura de 60 °C foi escolhida por se aproximar da temperatura máxima das superfícies de pavimentos asfálticos em serviço nos Estados Unidos e em outras regiões do mundo onde se verifica substancial atividade de construção de estradas. A temperatura de 135 °C foi escolhida por estar próxima das temperaturas de mistura e espalhamento nos pavimentos de misturas asfálticas a quente.

Alguns ensaios são relativos à pureza do asfalto, como por exemplo a solubilidade em tricloroetileno e o ensaio de aquecimento a 175 °C, que verifica se o asfalto possui água como impureza pela visualização de uma espuma quando o asfalto é aquecido até a temperatura de 175 °C. O cimento asfáltico compõe-se quase inteiramente de betume, o qual é totalmente solúvel em tricloroetileno. Os asfaltos refinados são betumes quase puros e usualmente mais de 99,5 % solúveis em tricloroetileno. As impurezas, quando existentes, são inertes. Ao deixar a refinaria, o cimento asfáltico é, normalmente, isento de água ou umidade. Contudo, os veículos de transporte do asfalto podem ter um pouco de umidade nos seus tanques. Se existir um pouco de água, isto causará espuma do asfalto quando aquecido até 175 °C.

O ensaio de espuma do asfalto também é relativo à segurança do material. Outro ensaio que se refere à segurança dos asfaltos é o ponto de fulgor. O cimento asfáltico se aquecido a temperaturas muito elevadas, desprenderá vapores que irão chamejar por ação de uma centelha ou chama exposta. A temperatura em que tal fato ocorre é designada ponto de fulgor, sendo bem maior que as temperaturas usadas, normalmente, nas operações de pavimentação. Contudo, para que se assegure uma margem de segurança adequada, mede-se e controla-se o ponto de fulgor do asfalto.

**Tabela 1.** Especificações empíricas para asfaltos classificados por viscosidade como CAP 20 (Portaria DNC, 1993).

Característica	Método	Especificação	Unidade
Viscosidade Absoluta a 60 °C	D 2171	2000 a 3500	P
Viscosidade Saybolt Furol a 135 °C	E 102	> 120	s
Viscosidade Saybolt Furol a 177 °C	E 102	30 a 150	s
ECA-Variacão em Massa	D 1754	< 1,0	%
ECA-Relação de Viscosidade	X 016	< 4,0	
ECA-Dutilidade a 25 °C	D 113	> 20	cm
Índice de Susceptibilidade Térmica	X 018	-1,5 a 1,0	
Penetração	D 5	> 50	0,1 mm
Ponto de Fulgor	D 92	> 235	° C
Solubilidade no Tricloroetileno	D 2042	> 99,5	% massa
Densidade Relativa a 20/4 °C	D 70	Anotar (1)	
Aquecimento a 175 °C	X 215	NESP (2)	

**Notas:**

(1) Ensaio não faz parte da especificação. Informação para fins de faturamento.

(2) NESP = Não espuma.

**Tabela 2.** Especificações empíricas para asfaltos classificados por penetração como CAP 50/60 (Portaria DNC, 1993).

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

**Notas:**

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

(2) NESP = Não espuma.

O ensaio de efeito do calor e do ar (ECA) é um procedimento destinado a submeter uma amostra de asfalto a condições de enrijecimento próximas àquelas que ocorrem nas operações de instalações das mistura a quente. A perda de massa no aquecimento e alguns ensaios que são feitos, antes e após o ensaio do ECA, são tidos como uma medida da resistência do material a mudanças em condições que causam o enrijecimento.

O índice de susceptibilidade térmica (IST) foi desenvolvido por Pfeiffer Van Doormaal e expressa a variação da consistência do asfalto com a temperatura na faixa de serviço em pavimentos. A especificação ANP estabelece, para este parâmetro, como limites inferior e superior, respectivamente, os valores de -1,5 e 1,0. O IST da ordem de -1,5 a 1,0 identifica o CAP de uso rodoviário. O valor zero significa susceptibilidade adequada, e valores abaixo de -1,5 indicam CAPs muito susceptíveis, ou seja, que variam muito de consistência com a temperatura. O IST é calculado a partir dos valores de penetração e ponto de amolecimento. O ponto de amolecimento não faz parte das especificações do asfalto puro, mas é utilizado para o cálculo do IST. É a temperatura na qual o asfalto “amolece” a determinadas condições de temperatura e taxa de aquecimento.

Um outro ensaio também utilizado nas especificações é a ductilidade. É definido como a distância em “cm” que um fio de asfalto se rompe após ser esticado a uma

determinada temperatura e velocidade. Mede-se também a variação deste parâmetro antes e após o ensaio na estufa de ECA. O equipamento onde se realiza este ensaio é denominado de ductilômetro.

As especificações ASTM desenvolvidas para prover referências para especificação de asfalto modificado por polímero refletem as propriedades de produtos comerciais atualmente disponíveis. Não são especificações baseadas em desempenho. Nas normas ASTM constam que o cimento asfáltico modificado por polímero deverá ser homogêneo, livre de água e não espumar quando aquecido a 175 °C. E ainda que o polímero modificador e o cimento asfáltico deverão ser pré-misturados e dispersos uniformemente antes do uso. Os ensaios são praticamente os mesmos dos asfaltos puros, com exceção do retorno elástico e do ensaio de estabilidade a estocagem.

A estabilidade a estocagem, definida termodinamicamente, se refere à situação em que o asfalto e o polímero se encontram em uma única fase. Sendo o polímero solúvel no asfalto, não existe, portanto a separação de fases o que implica em estocagem sem agitação. Se houver separação de fases é necessária estocagem com agitação, o que encarece o processo de produção dos asfaltos. Logo, é desejável que os asfaltos modificados por polímeros sejam compatíveis.

O retorno elástico também chamado de recuperação elástica verifica o grau de elasticidade que os CAPs modificados apresentam, em particular, com polímeros, para aplicação na construção de rodovias.

As Tabelas 3 e 4 mostram as especificações para os asfaltos modificados por SBS e EVA, respectivamente.

**Tabela 3.** Propriedades físicas exigidas para asfalto modificado por SBS sem reticulação (ASTM D 5976-96).

ENSAIOS	MÉTODOS	IV-A	IV-B	IV-C	IV-D
Penetração a 25 °C, 100 g, 5 s, dmm	ASTM D 5	100 - 150	75 - 100	50 - 75	40 - 75
Viscosidade aparente a 60 °C, 1s <sup>-1</sup> mm/s <sup>2</sup>	ASTM D4957	> 1250	> 2500	> 5000	> 5000
Viscosidade a 135 °C, cSt	ASTM D2170	< 2000	< 2000	< 2000	< 5000
Ponto de fulgor, °C	ASTM D92	> 232	> 232	> 232	> 232
Solubilidade em tricloroetileno, %	ASTM D2042	> 99	> 99	> 99	> 99
Estabilidade a estocagem, °C	ASTM D5892	< 2,2	< 2,2	< 2,2	< 2,2
Testes após o RTFOT					
Recuperação elástica a 25 °C, %	ASTM D6084	> 60	> 60	> 60	> 60
Penetração a 4 °C, 200 g, 60 s, dmm	ASTM D5	> 20	> 15	> 13	> 10

**Tabela 4.** Propriedades físicas exigidas para asfalto modificado por EVA (ASTM 5841-95).

ENSAIOS	MÉTODO	III-A	III-B	III-C	III-D	III-E
Penetração a 4 °C, 200 g, 60 s, dmm	ASTM D 5	> 48	> 35	> 28	> 22	> 18
Penetração a 25 °C, 100 g, 5 s, dmm	ASTM D 5	30-150	30-150	30-150	30-150	30-150
Viscosidade a 135 °C, cSt	ASTM D2170	150-1500	150-1500	150-1500	150-1500	150-1500
Ponto de fulgor, °C	ASTM D92	> 219	> 219	> 219	> 219	> 219
Ponto de amolecimento, °C	ASTM D36	> 51,7	> 54,4	> 57,2	> 60	> 62,8
Separação* a 135 °C, 18 h		reportar	reportar	reportar	reportar	reportar
Solubilidade em tricloroetileno, %	ASTM D2042	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99
RTFOT Penetração a 4 °C, 200 g, 60 s, dmm Perda de massa, %	ASTM D5	> 24 < 1	> 18 < 1	> 14 < 1	> 11 < 1	> 9 < 1

\* Separação é o mesmo que compatibilidade. Reportar – significa apresentar os valores observados, não existe exigência de limites.

### 1.3.2. Especificações Superpave

As especificações americanas de cimentos asfálticos, assim como as brasileiras, eram baseadas nos ensaios de penetração a 25 °C e de viscosidade a 60 °C. alguns pesquisadores (SHRP, 1994) não concordavam com o empirismo das especificações ASTM e desenvolveram novos requisitos, baseados em ensaios reológicos com critérios

relacionados ao desempenho em serviço. Em 1987, nos Estados Unidos, cientistas se reuniram durante cinco anos em um programa de pesquisa visando desenvolver novas especificações para os ligantes e misturas asfálticas. O Programa foi o *Strategic Highway Research Program* (SHRP), e as especificações resultantes foram denominadas Superpave (**S**uperior **P**erformance **P**avements). Esses ensaios e especificações foram desenvolvidos para controlar ou eliminar três tipos de falha em pavimentos: deformação permanente, trincamento por fadiga e trincamento térmico.

Deformação permanente é um defeito caracterizado por uma seção transversal que não está em sua posição original. É chamada de permanente, pois, representa um acúmulo de pequenas parcelas de deformação que ocorrem a cada carregamento. Esta deformação não pode ser recuperada e ocorre, geralmente, a altas temperaturas, nos primeiros anos de vida do pavimento. O trincamento por fadiga é um problema decorrente da repetição pela aplicação de cargas pesadas e ocorre a temperaturas intermediárias. O trincamento térmico ocorre mais por condições ambientais adversas do que pela ação do tráfego. As trincas a baixa temperatura surgem quando uma camada betuminosa se contrai em clima frio. As especificações de ligantes Superpave se baseiam na rigidez do material virgem e envelhecido, medida numa combinação de propriedades viscoelásticas, influenciadas por temperatura e tempo de carregamento. Em 1994, Leite e Tonial realizaram estudos para adaptação das especificações Superpave de ligantes às condições brasileiras.

As novas especificações Superpave de ligantes asfálticos, baseadas em desempenho, estão mostradas na Tabela 5 e se baseiam em um conjunto de testes realizados, válidos tanto para ligantes modificados como puros. Este sistema de especificações de ligantes asfálticos altera radicalmente a linha das antigas especificações, baseadas em penetração ou viscosidade, tentando incorporar ensaios que apresentam correlação real com o desempenho do material, com base no clima e no tráfego onde se pretende usar o ligante. Os requisitos quanto às propriedades físicas medidas pelos novos ensaios permanecem os mesmos, porém muda a temperatura em que o ligante deve atendê-los. Por exemplo, a rigidez de um ligante não envelhecido medida em um reômetro de cisalhamento dinâmico e expressa por  $G^*/\sin\delta$  deve ser no mínimo 1,0 kPa, requisito que deve ser obtido à temperatura mais elevada que a prevista para o trecho em questão onde será usado aquele ligante. A especificação de ligante utiliza o parâmetro  $G^*/\sin\delta$  para temperaturas altas ( $>46^\circ\text{C}$ ) e  $G^*\sin\delta$  para temperaturas intermediárias (entre 7 e 34 °C) como forma de controlar a rigidez do

asfalto. Controlando a rigidez a altas temperaturas, a especificação de ligante assegura que o asfalto fornece resistência ao cisalhamento global da mistura em termos de elasticidade a altas temperaturas. Da mesma forma, a especificação assegura que o ligante não contribui para o trincamento por fadiga controlando sua rigidez a temperaturas intermediárias.

**Tabela 5.** Parte das especificações Superpave do cimento asfáltico adequada às temperaturas no Brasil (ASTM D6373, 1999).

PG	PG 64	PG 70	PG 76	PG 82
Temperatura, °C	-10 -16 -22	-10 -16-22	-10 -16 -22	-10-16 -22
Temperatura no ligante original em que:				
Viscosidade Brookfield (< 3000 cP), °C	135			
Ponto de fulgor, °C	230			
Cisalhamento Dinâmico: 10 rad/s, G*/senδ (> 1,0 kPa), °C	64	70	76	82
Temperatura no ligante original após o RTFOT em que:				
Varição em massa, % m/m	< 1	< 1	< 1	< 1
Cisalhamento Dinâmico: 10 rad/s, G*/senδ (> 2,2 kPa), °C	64	70	76	82
Temperatura no ligante original após o RTFOT/PAV em que:				
Cisalhamento Dinâmico: 10 rad/s, G*.senδ (< 5,0 MPa), °C	31 28 25	34 31 28	37 34 31	40 37 34
Fluência (BBR) a 60 s, °C Coef. Angular, m (> 0,3 Módulo Rigidez, S (< 300 MPa)	0 -6 -12	0 -6 -12	0 -6 -12	0 -6 -12
Alongamento na ruptura, °C > 1,0% a 1,0 mm/min	0 -6 -12	0 -6 -12	0 -6 -12	0 -6 -12

O grau desempenho (PG) dos ligantes é representado, por exemplo, por PG 64-22. O primeiro número 64, freqüentemente, é chamado de “grau à alta temperatura”. Isto significa que o ligante possui propriedades físicas adequadas até 64 °C no máximo. Esta deve ser a temperatura mais elevada esperada no pavimento, correspondente ao clima da região. Da mesma forma, o segundo número (-22) é freqüentemente chamado de “grau à baixa temperatura” e significa que o ligante possui propriedades físicas adequadas no pavimento até a temperatura mínima de -22 °C. Além disso, devem ser feitas considerações adicionais em termos de volume de tráfego (caminhões pesados) e tempo de aplicação de carga (autopistas, corredores de ônibus, etc.), para se especificar adequadamente o ligante em cada caso.

Os ensaios Superpave são realizados nos seguintes equipamentos: estufa RTFOT, PAV, viscosímetro rotacional e reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), usado para a caracterização do comportamento viscoso e elástico do ligante à temperatura elevada e intermediária. Também é usado o reômetro de fluência em viga (BBR) para medir a rigidez à baixa temperatura.

Os ensaios realizados em estufa RTFOT promovem o envelhecimento do ligante de modo a simular o processo que ocorre durante a usinagem e compactação. O envelhecimento no vaso de pressão, por sua vez, simula o que ocorre no ligante, ao longo da vida útil do pavimento.

O DSR (Figura 13) é usado para a realização de ensaios dinâmico-mecânicos. No método Superpave medem-se as propriedades do ligante a temperaturas elevadas e intermediárias de pavimentos em serviço. As temperaturas nas quais o ensaio é de fato realizado são baseadas na temperatura de serviço onde o cimento asfáltico será utilizado. Um alto módulo de cisalhamento complexo  $G^*$  representará maior rigidez, enquanto que um menor ângulo de fase  $\delta$  representará uma maior resposta elástica, portanto, recuperável.

O DSR mede parâmetros viscoelásticos  $G^*$  e o  $\delta$ .  $G^*$  é formado por dois componentes: o  $G'$  recuperável e  $G''$  não-recuperável.  $G'$  e  $G''$  podem ser calculados utilizando-se as equações 1 e 2, respectivamente.

$$G' = |G^*| \cos\delta \quad (\text{equação 1})$$

$$G'' = |G^*| \sin\delta \quad (\text{equação 2})$$

Na determinação do parâmetro para controle de deformação permanente, os pesquisadores do projeto SHRP (1994) consideram o fenômeno de cargas cíclicas

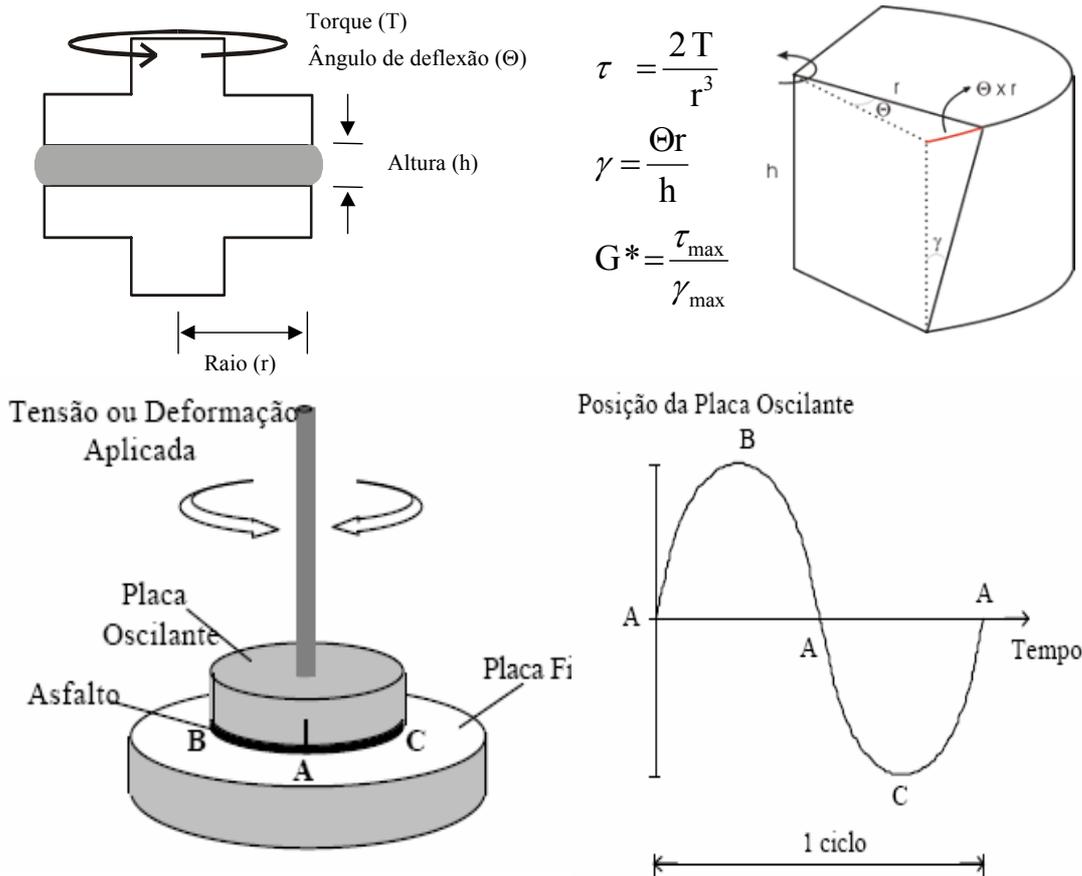
(Figura 14). A cada ciclo de carga está sendo realizado um trabalho para deformar a superfície asfáltica. Parte desse trabalho é recuperado e parte dissipado na forma de deformação permanente e calor. A fim de minimizar as deformações permanentes, a quantidade de trabalho dissipado durante cada ciclo deve ser reduzida. Matematicamente, o trabalho dissipado por ciclo de carregamento (à tensão constante) ( $W_c$ ) é dado pela equação 3.

$$W_c = \pi \sigma_0^2 [1/(G^*/\text{sen}\delta)] \quad (\text{equação 3})$$

em que  $\sigma_0$  é a tensão aplicada durante o ciclo de carregamento. Portanto, o trabalho dissipado é inversamente proporcional a  $G^*/\text{sen}\delta$ . Esse parâmetro foi selecionado como um dos requisitos da especificação Superpave para ligantes asfálticos ligada a resistência à deformação permanente.



**Figura 13.** Foto ilustrativa do DSR com geometria de placa paralela.



**Figura 14.** Esquema representativo do fenômeno de cargas cíclicas obtido no DSR.

O reômetro de fluência em viga (BBR) é usado na caracterização da rigidez do ligante à baixa temperatura. Este mede a rigidez estática (S) e o logaritmo do módulo de relaxação (m). A especificação de ligante estabelece limites para “S” e “m” em função do clima aonde o ligante será usado. Ligantes que possuem baixa rigidez estática não trincarão em clima frio. Da mesma forma, ligantes que possuam altos valores de “m” são mais eficientes na dissipação das tensões formadas durante a contração do ligante, quando a temperatura do pavimento cai abruptamente, minimizando a formação de trincas e fissuras térmicas. Ligantes modificados por polímeros tendem a exibir uma rigidez estática a baixa temperatura maior que a desejada. Entretanto, estes podem não trincar devido a capacidade de deformar sem romper a baixa temperatura. Desta forma, a especificação permite que o ligante possua uma rigidez maior, desde que se comprove, através do teste de tração direta (alongamento na ruptura), que este possui ductilidade suficiente a baixas temperaturas. De modo semelhante ao BBR, o teste de tração direta assegura que a resistência à ruptura do ligante, a baixa temperatura, seja maximizada.

As medidas de viscosidade, obtidas em um viscosímetro rotacional, asseguram o adequado bombeamento, transporte e usinagem.

Não foram incluídos ensaios de ligante relacionados com os problemas de adesividade e sensibilidade à água na especificação SHRP, pois foi verificado que estes problemas estão ligados a interações de CAP com os agregados, não podendo, portanto, ser avaliado apenas através do CAP.

#### **I.4. Métodos Úteis na Caracterização dos Cimentos Asfálticos**

As análises químicas mais usadas na caracterização de cimentos asfálticos incluem espectroscopia no infravermelho (IV), cromatografia por permeação em gel (GPC), análises térmicas como a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise termogravimétrica (TGA) bem como a ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , além de ensaios reológicos.

##### *I.4.1. Infravermelho*

A espectroscopia IV é uma ferramenta útil para o estudo dos grupamentos que se formam ou se alteram ao longo de um processo de oxidação. Pesquisadores (Petersen, 1984; Masson *et al.*, 2001) utilizaram a técnica de infravermelho para mostrar que compostos carbonílicos são produtos decorrentes da oxidação dos cimentos asfálticos, embora existam controvérsias sobre os grupos funcionais predominantes (cetonas, anidridos, ésteres ou ácidos carboxílicos). Esta técnica também pode ser utilizada para quantificação do teor de polímero nos cimentos asfálticos.

##### *I.4.2. Cromatografia de Permeação em Gel*

A cromatografia de permeação em gel (GPC) tem sido utilizada na caracterização química de cimentos asfálticos por vários pesquisadores (Isacsson e Zenke, 1997; Siddiqui e Ali, 1999; Baginska e Gawel, 2004). A técnica de GPC, bastante utilizada para determinação da distribuição de massa molar de substâncias macromoleculares, foi introduzida por Moore (1963) e desenvolvida e comercializada pela Waters Associates of Framingham. Em 1965, Alget utilizou GPC no estudo de frações pesadas de petróleo. Garrick e Wood (1986) utilizaram o GPC com o intuito de correlacionar propriedades químicas do cimento asfáltico com propriedades reológicas. Nos estudos desenvolvidos pelo programa de pesquisa (SHRP, 1994), que utilizaram a técnica de GPC, foi possível identificar algumas características de cimentos asfálticos

relacionados com as faixas de pesos moleculares. Observou-se que cimentos asfálticos destilados a partir de petróleos pesados, geralmente, possuem boas propriedades a altas temperaturas, mas apresentam problemas de sensibilidade à oxidação. O modelo SHRP afirma que bons cimentos asfálticos devem ter uma quantidade balanceada de moléculas polares e apolares, pois o peso molecular de moléculas apolares afeta o desempenho do cimento asfáltico, particularmente em ambientes a baixas temperaturas. Asfaltos que têm muitos grupos polares ficam sujeitos a trincas térmicas e trincas por fadiga em pavimentos de camadas finas. Asfaltos que possuem uma grande quantidade de materiais apolares ou apolares de baixo peso molecular irão sofrer deformações permanentes, sensibilidade à umidade e trincas por fadiga em pavimentos de camadas espessas.

#### *1.4.3. Análises Térmicas*

As propriedades físico-químicas e a composição química dos petróleos e seus derivados podem ser controladas com o auxílio de alguns métodos analíticos como a termogravimetria e a calorimetria exploratória diferencial.

A análise termogravimétrica é rotineiramente utilizada para medir variações de massa de uma amostra, decorrentes de uma transformação física (evaporação, condensação, sublimação, etc.) ou química (decomposição, oxidação, etc.) em função da temperatura ou do tempo.

O efeito combinado de reações químicas irreversíveis como a oxidação do asfalto, e fenômenos reversíveis, como a eliminação de frações voláteis, pode ser observado através deste ensaio. A durabilidade dos cimentos asfálticos, por exemplo, usualmente avaliada através de ensaios realizados em estufas que simulam o envelhecimento a curto e longo prazo, tais como a estufa de filme fino rotativo e o vaso de pressão, também pode ser investigada observando-se as propriedades que se alteram durante este procedimento. Além disso, a técnica oferece vantagens como à de requerer uma pequena quantidade de amostra (10 mg) e um rápido tempo de resposta.

A termogravimetria é também utilizada como uma ferramenta útil para se estudar separadamente os efeitos decorrentes do envelhecimento simulado, pela execução de dois experimentos separados, considerando-se atmosfera de gás inerte e de oxigênio.

O estudo cinético tem se tornado muito prático e efetivo com a utilização de técnicas de análise térmica. Os modelos cinéticos descrevem a mudança de alguma

propriedade macroscópica com o tempo ou a temperatura. Alguns métodos, como ASTM E-1641 (2004) e Ozawa (2000) utilizam a termogravimetria como ferramenta para o estudo de muitos sistemas poliméricos. Estes métodos envolvem cálculos que são realizados de acordo com o modelo adequado ao experimento que está sendo aplicado. Ozawa (2000) propôs um método para obtenção de parâmetros cinéticos a partir de curvas termogravimétricas. O método é simples e aplicável a reações que não podem ser analisadas por outros métodos, por exemplo, a degradação randômica de compostos de alto peso molecular, portanto aplicável ao cimento asfáltico.

Os experimentos para avaliação cinética podem ser conduzidos em condições isotérmicas ou não-isotérmicas (modo dinâmico). Uma vez coletados os dados, parâmetros cinéticos tais como, ordem de reação, energia cinética e o fator pré-exponencial podem ser calculados.

Existem vários modelos teóricos e empíricos para representar as transformações que ocorrem em uma decomposição térmica. Para cada modelo, a velocidade de reação pode ser expressa matematicamente por uma função  $f(\alpha)$ , onde  $\alpha$  é a conversão. No entanto, não há uma correspondência direta de uma determinada equação matemática com um modelo, já que mais de um modelo pode ser descrito por uma mesma função matemática. A análise dos resultados experimentais de  $\alpha$  em função do tempo ( $t$ ) num experimento isotérmico, por exemplo, poderá indicar qual a forma matemática da função  $f(\alpha)$ , de acordo com a equação geral:

$$d\alpha/dt = k(T) f(\alpha) \quad (\text{equação 4})$$

onde  $\alpha$  é a conversão,  $t$  é o tempo,  $T$  é a temperatura e  $f(\alpha)$  é a função que representa o modelo que descreve a cinética de reação. A dependência da constante de velocidade,  $k(T)$ , com a temperatura pode ser descrita pela equação de Arrhenius:

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} \quad (\text{equação 5})$$

onde  $E_a$  é a energia de ativação,  $A$  é o fator pré-exponencial,  $R$  é a constante universal dos gases, e  $T$  a temperatura absoluta. Entretanto, a maioria das reações acontece com absorção ou liberação de calor, afetando a temperatura do sistema, sendo conveniente trabalhar em condições não isotérmicas, nas quais as mudanças do material são medidas em função da temperatura ( $T$ ), e os parâmetros cinéticos,  $k$  e  $E_a$ , serão determinados a partir das medidas de  $d\alpha/dT$  (Lucena, 2001).

Alguns estudos também têm levado em conta a decomposição dos componentes de cimentos asfálticos como, por exemplo, asfaltenos e maltenos. Análises

termogravimétricas realizadas em atmosfera inerte a temperatura constante de 483 K e 673 K em um sistema acoplado a cromatografia gasosa, mostrou que os produtos mais voláteis da decomposição de asfaltenos e maltenos são hidrocarbonetos alifáticos de C1 a C7, CO, CO<sub>2</sub>, COS e H<sub>2</sub>S. A termogravimetria também é útil para diferenciar amostras de fontes de petróleo distintas, a partir dos teores de resíduo e frações voláteis.

O DSC é uma técnica de análise térmica usada para detectar mudanças físicas ou químicas que são acompanhadas de ganho ou perda de calor. Na década passada, alguns trabalhos (Brulé *et al.*, 1991; Claudy *et al.*, 1991, 1992) relataram o uso do DSC para verificar o desempenho do cimento asfáltico a baixas temperaturas. Parâmetros medidos no DSC, tais como a transição vítrea (Leite *et al.*, 1998) e quantidades de frações cristalizáveis, podem ser correlacionados a várias propriedades físicas do cimento asfáltico. Em particular, o trincamento térmico a baixas temperaturas pode ser relacionado com mudanças de fase verificadas por DSC (Brulé *et al.*, 1991). A precipitação de frações cristalizadas a temperaturas controladas pode ser visualmente monitorada e então correlacionada com mudanças na entalpia resultantes da precipitação/dissolução.

#### *1.4.4. Ressonância Magnética Nuclear*

A técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear, especialmente com os modernos instrumentos de alta resolução, tem se tornado uma ferramenta indispensável na elucidação de compostos orgânicos. Quando aplicada a misturas complexas, como os cimentos asfálticos, embora não seja capaz de definir compostos específicos, exatamente, pode fornecer informações valiosas sobre a natureza química do material não fornecida por nenhuma outra técnica. As informações extraídas desta técnica, em conjunto com outras técnicas, podem ser úteis para se conseguir explicações sobre algumas propriedades dos cimentos asfálticos.

Há várias referências na literatura sobre o uso da espectroscopia RMN no estudo de uma variedade de materiais complexos incluindo óleos (Netzel e Miknis, 1982) bem como cimentos asfálticos e asfaltenos (Cantor, 1978). Snape (1989) escreveu uma revisão sobre as aplicações de medidas de próton e carbono 13 em solução e no estado sólido aplicado a combustíveis fósseis. Em 1958, Willians já usava a espectroscopia RMN de próton para definir alguns parâmetros estruturais do asfalto. Quase vinte anos depois, Smith (1976) improvisou um método fazendo medidas mais acuradas, e Dickinson (1980) e Yoshida (1980) reportou informações estruturais a partir de <sup>13</sup>C.

Dahbi (1992) subdividiu as regiões alifáticas e aromáticas do cimento asfáltico em partes menores para melhorar a precisão dos métodos e usaram a  $^{13}\text{C}$  RMN no estado sólido com o intuito de obter mais informações. Foi desenvolvido também um método para avaliar a compatibilidade de cimentos asfálticos modificados por polímeros através da RMN, usando a combinação das técnicas de polarização cruzada e rotação segundo ângulo mágico (CP/MAS), possibilitando o estudo de mobilidade molecular e homogeneidade de cimento asfálticos modificados (Storm, 1994).

#### 1.4.5. Propriedades Reológicas

As propriedades reológicas dos cimentos asfálticos podem influenciar significativamente no desempenho das misturas asfálticas durante o processo de usinagem, compactação e vida em serviço.

Devido a recentes descobertas de novos petróleos no Brasil, faz-se necessário um estudo da região de viscoelasticidade linear dos cimentos asfálticos produzidos nas refinarias brasileiras. Entendendo-se a reologia desses novos cimentos asfálticos, pode-se determinar temperaturas apropriadas de compactação, grau de desempenho desses ligantes, etc.

A teoria clássica define um sólido elástico como um material que exibe uma tensão proporcional a uma deformação. No outro extremo existem os fluidos perfeitamente viscosos (Newtonianos), que exibem a tensão proporcional à taxa de deformação e não à deformação (Bretas e D'Ávila, 2000). Um material viscoelástico exibe um comportamento viscoso e elástico e mostra uma relação dependente do tempo entre a tensão aplicada e a deformação resultante. Dentro de uma região linear de viscosidade, a relação da tensão/deformação é influenciada somente pelo tempo, e não pela magnitude da tensão.

Várias publicações tratam da importância de se estudar os limites da linearidade dos ligantes betuminosos e principalmente se forem modificados por polímeros (Collins *et al.*, 1991; Goodrich, 1991; Bahia *et al.*, 1998, 1999). Torna-se necessário conhecer as condições nas quais os cimentos asfálticos se comportam como viscoelásticos lineares para que se possa obter os parâmetros viscoelásticos, tais como: módulo complexo ( $G^*$ ), ângulo de fase ( $\delta$ ), módulo elástico de estocagem ( $G'$ ) recuperável e o módulo de perda viscoso ( $G''$ ) não-recuperável, já que estes são definidos dentro de uma região de viscoelasticidade linear. Soares e Souza (2002) descreveram uma metodologia para se verificar o comportamento viscoelástico linear em misturas asfálticas (cimentos

asfálticos + agregados) através de ensaios de laboratório. Outros estudos (Cheung e Cebon, 1997a, b, c; Airey *et al.*, 2002) também mostraram uma larga região de viscoelasticidade linear de cimento asfálticos.

O conceito de viscosidade, segundo Barnes *et al.* (1989), é relativo à resistência ao escoamento. A força por unidade de área ( $\tau$ ), denominada tensão de cisalhamento, requerida para produzir o escoamento é proporcional ao gradiente de velocidade denominado de taxa de cisalhamento  $dy/dt$ , conforme mostrado na equação 6. A constante de proporcionalidade,  $\eta$ , é denominada de coeficiente de viscosidade.

$$\tau = \eta \, dy/dt \quad (\text{equação 6})$$

Um fluido é dito Newtoniano quando a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento é linear. A viscosidade dos líquidos Newtonianos decresce com o aumento da temperatura, aproximadamente, de acordo com a equação de Arrhenius (Barnes *et al.*, 1989):

$$\eta = Ae^{-B/T} \quad (\text{equação 7})$$

em que T é a temperatura absoluta, sendo A e B constantes específicas do líquido.

#### I.4.5.1. Viscosidade e Temperatura de Compactação e Usinagem

Historicamente, valores de viscosidade têm sido usados para calcular temperaturas de mistura e compactação. A compactação Marshall utiliza viscosímetros capilares para medições de viscosidade desde 1940 (Martin e Wallace, 1958). Neste sistema, o cimento asfáltico deve ser aquecido para produzir uma viscosidade cinemática de  $170 \pm 20$  centistokes e  $280 \pm 30$  centistokes para temperatura de compactação e usinagem (TCU), respectivamente (ASTM D1559, 1998). Esses valores são os mesmos utilizados na metodologia AASTHO TP4 (2000) que estabelece o valor de  $0,17 \pm 0,02$  Pa.s para a viscosidade na temperatura de usinagem (TU) e  $0,28 \pm 0,03$  Pa.s para a viscosidade na temperatura de compactação (TC). O método Superpave (SHRP, 1994) utiliza o viscosímetro rotacional para medições de viscosidade a altas temperaturas (ASTM D4402, 2002). Neste procedimento, para o cálculo da TCU, no mínimo dois pontos devem constar em um gráfico de viscosidade em função da temperatura com comportamento linear. Está descrita no ASTM D2493 (2001) a metodologia de confecção destes gráficos. Usando limites de valores de viscosidade, facilmente é encontrado o valor de TCU. Pelo método Superpave a temperatura na qual o cimento asfáltico e os agregados são misturados numa planta de usinagem é

usualmente especificada na faixa de 120 a 165 °C. Quando o cimento asfáltico é aquecido, atua como um lubrificante e mistura-se facilmente ao agregado e ao esfriar possui propriedades aglutinantes que mantêm unidos os agregados.

Yildirim *et al.* (2000) mostraram que os ligantes asfálticos são fluidos Newtonianos a altas temperaturas enquanto os modificados por polímeros são não-Newtonianos, mostrando características pseudoplásticas. Um fluido é dito Newtoniano se a viscosidade independe da taxa de cisalhamento. Quando a viscosidade depende da taxa, são chamados de pseudoplásticos ou dilatantes. A viscosidade decresce com a taxa de cisalhamento para o fluido pseudoplástico e cresce com o aumento da taxa de cisalhamento para o fluido dilatante (Barnes *et al.*, 1989). Portanto, não se pode estabelecer uma relação entre viscosidade e temperatura para os cimentos asfálticos modificados pelo mesmo procedimento adotado para cimentos asfálticos puros. O ligante asfáltico é normalmente usinado em uma alta taxa de cisalhamento, diferente das taxas operadas nos ensaios de viscosidade. Como nos cimentos asfálticos modificados, observa-se uma variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento, não devem ser usados os valores obtidos através da norma ASTM D2493 que não especifica o valor da taxa de cisalhamento a ser utilizada.

Segundo Bahia *et al.* (1998), as TCUs dos cimentos asfálticos modificados, obtidas a partir de gráficos de viscosidade *versus* temperatura (CLVT), seriam bem superiores às necessárias para garantir recobrimento de agregados durante a usinagem e compactação das misturas. Este fenômeno acarretou um estudo por parte do *National Cooperative Highway Research Program* denominado NCHRP 9-10 (Bahia e Hanson, 2000), que por quatro anos desenvolveu várias metodologias de análise de cimento asfáltico modificado por polímeros, entre elas, a de determinação de viscosidade a cisalhamento zero (*zero shear* - ZSV) com a finalidade de estimar corretamente as temperaturas de mistura e compactação de cimentos asfálticos modificados não-Newtonianos. Considera-se neste estudo que o cimento asfáltico deve ser aquecido na temperatura de mistura para produzir uma ZSV de 3,0 Pa.s e uma ZSV de 6,0 Pa.s para temperatura de compactação. As temperaturas de usinagem estimadas por esta nova metodologia são bem mais baixas do que às obtidas empregando a metodologia tradicional.

#### I.4.5.2. Viscosidade *Zero Shear*

A ZSV é usada para se estimar a TCU (AASHTO TP6, 1999). O termo *zero shear* é difícil de compreender como mensurável e precisa ser predito utilizando-se complexas equações de fluxo. Usualmente utiliza-se um modelo simplificado. A viscosidade e os dados da taxa de cisalhamento a várias temperaturas são tratados usando-se o modelo de Cross-Williamsons, que é baseado na equação 8 (AASHTO TP6, 1999).

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{1 + (k \dot{\gamma})^n} \quad (\text{equação 8})$$

onde  $\eta_0$  é a viscosidade a cisalhamento zero,  $\eta_{\infty}$  a viscosidade terminal a uma taxa infinita de cisalhamento,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento, e  $k$ ,  $n$  são constantes do modelo.

## **CAPÍTULO II - JUSTIFICATIVA**

---

A maior parte do cimento asfáltico produzido no Brasil é utilizada na pavimentação. Atualmente, em torno de 10 % das estradas brasileiras são pavimentadas, sendo a grande maioria constituída de revestimento asfáltico. Apesar de existirem alguns estudos na área de pavimentação, os dados apresentados, na sua grande maioria, são ainda empíricos, sendo basicamente realizados ensaios físicos. Poucos são os estudos no Brasil que consideram a química de envelhecimento do cimento asfáltico. A falta de conhecimento destes aspectos leva muitas vezes à utilização de materiais asfálticos que não apresentam um bom desempenho, resultando na má conservação das estradas e, conseqüentemente, em gastos adicionais que chegam a, aproximadamente, 1,5 bilhão de reais por ano, levando-se em conta o aumento do consumo de combustíveis, acidentes, acréscimo de tempo no transporte de cargas, desgaste dos veículos, etc. Considera-se fundamental, portanto, um rigoroso controle na preparação, aplicação e estabilidade desses materiais.

Atualmente, as refinarias brasileiras produzem cimentos asfálticos a partir de diversos petróleos utilizando-se dos mais variados processos para atender a especificação vigente. Em 2000, iniciou-se a produção de cimentos asfálticos a partir de um petróleo pesado brasileiro do campo Fazenda Alegre no Espírito Santo. O novo produto, portanto, deve ser caracterizado e suas propriedades químicas avaliadas, a fim de ser disponibilizado ao mercado. Além disso, torna-se necessário desenvolver testes e especificações para cimentos asfálticos capazes de garantir a qualidade destes materiais quando em serviço.

Durante a validação das especificações Superpave verificou-se, tanto nos Estados Unidos como na Europa, que vários parâmetros não representavam adequadamente as propriedades relativas ao desempenho em pavimentos. Um estudo viscoelástico dos ligantes brasileiros puros e modificados é necessário a fim de verificar qual o comportamento desses ligantes segundo os novos parâmetros de desempenho. No Brasil, cimentos asfálticos modificados por polímeros estão sendo praticados e ainda têm as suas propriedades avaliadas empiricamente.

Outra meta que impulsiona parte deste estudo é a preservação ambiental. Refere-se à busca de um destino ecologicamente correto para polímeros descartados no ambiente, como é o caso da borracha de calçados (EVA). Tem sido observado que a aplicação do EVA em misturas betuminosas tende a melhorar as propriedades

viscoelásticas do ligante, proporcionando maior estabilidade e durabilidade à mistura. Por outro lado, as empresas geradoras de EVA, representadas pela indústria calçadista, responsável por 69 % do mercado, obtêm vantagens ao destinar seus resíduos para a reciclagem. Outro fator importante é que cimentos asfálticos modificados por adição de polímeros reciclados ou reutilizados podem apresentar desempenho similar àqueles que contém polímeros virgens, o que resulta na diminuição de custos operacionais.

Outro problema que preocupa os aplicadores de misturas betuminosas é a estimativa apropriada da temperatura de usinagem e compactação dos cimentos asfálticos modificados para construção de camadas betuminosas. Alguns estudos mostram que os cimentos asfálticos modificados não são fluidos Newtonianos a temperaturas acima de 100 °C, como os ligantes não modificados, e por isso tais temperaturas não podem ser determinadas através da curva logarítmica de viscosidade em função da temperatura. Atualmente se utilizam regras empíricas para estimar essas temperaturas. Com o estudo reológico, através da viscosidade *zero shear*, é possível estimar apropriadamente a temperatura de compactação e usinagem dos asfaltos modificados.

### **III.1. Objetivo Geral**

Este trabalho tem por finalidade caracterizar cimentos asfálticos brasileiros, produzidos em refinarias brasileiras a partir de petróleos tradicionalmente utilizados e de petróleo recém descoberto (2000), quanto às propriedades químicas e parâmetros reológicos estabelecidos em especificação Superpave, bem como avaliar os efeitos resultantes da modificação de ligantes asfálticos, por incorporação dos copolímeros SBS e EVA.

As propriedades químicas e reológicas serão correlacionadas com problemas observados nos cimentos asfálticos quando em serviço, como, por exemplo, a deformação permanente, trincas térmicas, trincas por fadiga, endurecimento por oxidação, comportamento de fluido Newtoniano a altas temperaturas e pseudoplástico a baixas temperaturas.

### **III.2. Objetivos Específicos**

- I. Estudo do comportamento de fluxo dos ligantes asfálticos e dos asfaltos modificados por polímeros no viscosímetro rotacional.
- II. Estudo de parâmetros reológicos dos ligantes asfálticos no DSR, empregando parâmetros das especificações Superpave.
- III. Estudo do efeito do envelhecimento RTFOT e PAV (estabelecidos no Superpave) na composição química dos ligantes asfálticos.
- IV. Estudo das transições vítreas e transições de cristalização dos ligantes asfálticos no DSC.
- V. Determinação de carbonos aromáticos e alifáticos presentes nos asfaltos por RMN.
- VI. Caracterização química dos asfaltos por GPC.
- VII. Verificação de propriedades químicas e reológicas de um cimento asfáltico modificado por polímero (CAPFLEX), comercializado pela BR distribuidora, já disponível no mercado.
- VIII. Avaliação dos efeitos da incorporação de aparas de EVA no cimento asfáltico, verificando-se apenas ensaios empíricos como penetração, ponto de amolecimento e retorno elástico, objetivando-se com isso, incentivar estudos posteriores das

características químicas e reológicas desses novos modificadores de asfaltos que podem ser utilizados em conjunto com o EVA puro e, portanto, reduzir os custos dos asfaltos modificados por EVA.

### IV.1. Materiais

#### IV.1.1. Polímeros

- SBS - o copolímero SBS (CAS N° 9003-55-8) foi fornecido pela SHELL na forma de pó. As suas características estão mostradas na Tabela 6.
- EVA - o copolímero EVA foi fornecido pela Politen, com teor de acetato de vinila de 28 %.
- EVA proveniente do resíduo da indústria de calçados (na forma de aparas), contendo ainda na sua composição: polietileno de baixa densidade (PEBD) e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

#### IV.1.2. Cimentos Asfálticos

- CAP 20 produzido na REDUC (Refinaria Duque de Caxias), a partir de um petróleo Árabe leve, por destilação em dois estágios seguida de desasfaltação a propano. A amostra foi denominada de CAPRE. As características do CAP estudado estão mostradas na Tabela 7.
- CAP 20 produzido na REVAP (Refinaria Vale do Paraíba) por destilação em dois estágios, seguida de desasfaltação a propano. A amostra foi denominada de CAPVP. As características do CAP estudado estão mostradas na Tabela 8.
- CAP 50/60 processado na Lubnor por destilação a vácuo em um único estágio oriundo de petróleo da Fazenda Alegre (Espírito Santo). Amostra foi denominada de CAPFA. As características do CAP estudado estão mostradas na Tabela 9.
- CAP 50/60 processado na Lubnor por destilação à vácuo em um único estágio oriundo de petróleo venezuelano (Bachaquero). A amostra foi denominada de CAPBA. As características do CAP estudado estão mostradas na Tabela 10.
- CAPFLEX - CAP 20, modificado com 4 % de SBS, produzido e comercializado pela BR Distribuidora.

**Tabela 6.** Características do polímero SBS utilizado.

Polímero	SBS SHELL
Estrutura	linear
Peso molecular numérico médio	99.000
Estireno, %p	31,4
Butadieno, %p	68,6
Polidispersão	1,2

**Tabela 7.** Características do CAP 20 da REDUC. Ensaio da especificação ANP realizados na própria refinaria.

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
Viscosidade Absoluta a 60 °C	D 2171	2000 a 3500	2160	p
Viscosidade Saybolt Furol a 135 °C	E 102	> 120.	179,0	s
Viscosidade Saybolt Furol a 177 °C	E 102	30 a 150	34,0	s
ECA-variação em Massa	D 1754	< 1,0	-0,04	%
ECA-relação de Viscosidade	X 016	< 4,0	2,1	
ECA-dutilidade a 25 °C	D 113	> 20	>150	cm
Índice de Suscetibilidade térmica	X 018	-1,5 a 1,0	-1,3	
Penetração	MB 107	> 50	61	0,1 mm
Ponto de Fulgor	D 92	> 235	338	° C
Solubilidade em Tricloroetileno	D 2042	> 99,5	100,0 (1)	% massa
Densidade Relativa a 25/25 °C	D 70	Anotar (2)	1,042 (3)	
Aquecimento a 175 °C	X 215	NESP (4)	NESP	

Notas: (1) 99,98 % massa. (2) Ensaio não faz parte da especificação. (3) Densidade Relativa 20/4 °C = 1,044, (4) NESP = Não espuma.

**Tabela 8.** Características do CAP 20 da REVAP. Ensaios da especificação ANP realizados na própria refinaria.

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
Viscosidade Absoluta a 60 °C	D 2171	2000 a 3500	2500	p
Viscosidade Saybolt Furol a 135 °C	E 102	> 120	181,5	s
Viscosidade Saybolt Furol a 177 °C	E 102	30 a 150	35,0	s
ECA-Varição em Massa	D 1754	< 1,0	0,56	%
ECA-Relação de Viscosidade	X 016	< 4,0	2,3	
ECA-Dutilidade A 25 °C	D 113	> 20	>150	cm
Índice de Suscetibilidade Térmica	X 018	-1,5 a 1,0	-1,1	
Penetração	D 5	> 50	55	0,1 mm
Ponto de Fulgor	D 92	> 235	284	° C
Solubilidade no Tricloroetileno	D 2042	> 99,5	100,0	% massa
Densidade Relativa a 20/4 °C	D 70	Anotar (1)	1,035	
Aquecimento a 175 °C	X 215	NESP (2)	NESP	

NESP = Não espuma

**Tabela 9.** Características do CAP 50/60 do CAPFA, cedidas pela Lubnor. Ensaio da especificação ANP, realizados na própria refinaria.

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

**Notas:**

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

(2) NESP = Não espuma

**Tabela 10.** Características do CAP 50/60 do CAPBA cedidas pela Lubnor. Ensaios da especificação ANP, realizados na própria refinaria.

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
Penetração	D 5	50 a 60	52	0,1 mm
ECA-% da Penetração Original	X021 (1)	> 50	65	%
ECA-Varição em Massa	D 1754	< 1,0.	0,2	%
Índice de Susceptibilidade Térmica	X 018	-1,5 a 1,0	-1,2	
Ponto de Fulgor	D 92	> 235	298,0	° C
Solubilidade no Tricloroetileno	D 2042	> 99,5.	100,0	% massa
Viscosidade Saybolt Furol a 135 °C	E 102	> 110	230	s
Aquecimento a 175 °C	X 215	NESP (2)	NESP	

**Notas:**

- (1) X 021 = Cálculo da % da penetração original determinada pelo método ASTM D5.  
 (2) NESP = Não espuma.

## **IV.2. Metodologia**

### *IV.2.1. Fracionamento SARA*

O fracionamento SARA foi realizado nas amostras de asfaltos puros, no laboratório do Cenpes/Petrobras. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo de camada fina com detector de ionização de chama – TLC/FID IATROSCAN MK5. O método consiste na precipitação dos asfaltenos com n-heptano, seguida por separação dos constituintes solúveis em capilares recheados com sílica ou alumina, como meio de adsorção. Após a eluição com solventes de diferentes polaridades, efetua-se, por ionização de chama, a detecção de saturados, aromáticos e resinas. O método Iatroscan também separa por polaridade os asfaltenos, além dos saturados, aromáticos e resinas, em colunas capilares, procedendo em seguida a eluição e detecção por chama.

#### *IV.2.2. Preparo das Misturas*

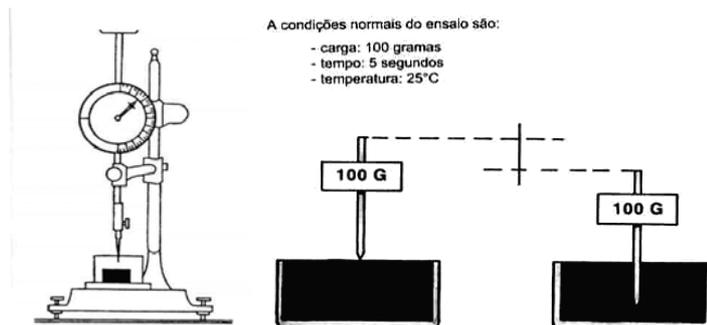
As formulações das misturas dos CAPs, modificados pelos polímeros SBS e EVA, e as condições operacionais foram baseadas em estudo realizado por Leite (1999). As misturas dos CAPs modificados por 4,5 % p/p de SBS foram feitas com os CAPs CAPRE e CAPFA, utilizando-se como agente compatibilizante um diluente aromático com teor de asfaltenos igual a zero, e foram denominadas RESBS e FASBS, respectivamente. O CAPVP foi modificado por 7,0 % p/p de EVA, sem agente compatibilizante, sendo denominado de VPEVA. O CAPFA também foi modificado por 4,5 % de aparas de EVA (granulometria passante na peneira de 24 mesh) e a mistura foi denominada FAEVA. Os CAPs modificados por SBS foram preparados utilizando-se um agitador de baixo cisalhamento IKA modelo RW20 com agitação constante de 1086 rpm por um período de 3 horas na temperatura de 175 °C. Os CAPs modificados por EVA foram preparados no mesmo misturador, com agitação constante de 600 rpm por 2 horas a 160 °C.

##### *IV.2.2.1. Ensaio de Estabilidade a Estocagem*

Após a realização das misturas dos asfaltos modificados por SBS, foram realizados ensaios de estabilidade a estocagem conforme o método ASTM D5892 (1996). A compatibilidade do polímero e do asfalto durante a estocagem a quente foi avaliada pela comparação de ensaios de ponto de amolecimento, realizado conforme o método ASTM D36 (2000), de amostras do topo e do fundo, retiradas de um tubo condicionado e selado. O condicionamento consiste na colocação de um tubo fechado, contendo asfalto modificado, na posição vertical, em um forno a  $163 \pm 5$  °C por um período de 48 horas. A estabilidade à estocagem foi determinada pelo ensaio de compatibilidade. O valor máximo de diferença de ponto de amolecimento pode ser 2,2 ou 5 °C, em função das especificações de asfaltos modificados por SBS selecionadas. Por exemplo, as especificações ASTM D5976 (1996) consideram uma amostra compatível quando a diferença entre o ponto de amolecimento das porções do topo e do fundo de um mesmo tubo forem inferiores a 2,2 °C; porém as especificações de asfalto modificado da comunidade europeia aceitam valores inferiores a 5 °C (Ravaioli, 1998). Neste trabalho uma mistura asfalto-polímero será aceita como compatível quando apresentar valores de compatibilidade inferiores a 5°C.

#### IV.2.3. Ensaio de Consistência (penetração)

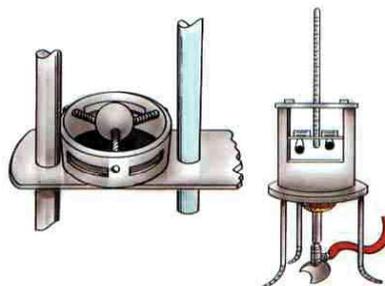
Penetração é um ensaio empírico que fornece uma indicação da consistência do CAP. É definida como a distância em décimos de milímetro (dmm) que uma agulha padrão penetra uma amostra sob determinadas condições de carga, tempo e temperatura. O ensaio de penetração foi realizado a 25 °C, sendo aplicada uma carga de 100 g por 5 s seguindo o método ASTM D5, 2005. O equipamento utilizado para este ensaio é denominado de penetrômetro (Figura 15).



**Figura 15.** Equipamento utilizado no ensaio de penetração.

#### IV.2.4. Ponto de Amolecimento

O ponto de amolecimento (ASTM D36, 2000) é a temperatura na qual o asfalto amolece quando aquecido. Trata-se de um ensaio empírico que se assemelha ao ensaio de ponto de fusão. Uma amostra de asfalto foi moldada em um anel de latão. Uma esfera de aço, cujas dimensões e pesos são padronizados, foi colocada no centro do anel. O conjunto (anel e bola) foi imerso suspenso (Figura 16) em um banho aquecido a uma taxa de 5 °C/min. Quando o asfalto amoleceu, a esfera e o asfalto deslocaram-se em direção ao fundo de uma placa. A temperatura na qual a esfera tocou o fundo da placa é o ponto de amolecimento.



**Figura 16.** Aparelhagem do ensaio de ponto de amolecimento anel e bola.

#### *IV.2.5. Índice de Susceptibilidade Térmica*

O índice de susceptibilidade térmica (IST) é uma medida de quanto o asfalto é resistente a variações de temperaturas. No caso dos asfaltos modificados por polímeros é determinado a partir da curva de penetração (PEN) em função da temperatura. Quando se trata de asfaltos puros é determinado a partir de valores de penetração e do ponto de amolecimento (PA) conforme mostra a equação 9, pois o ponto de amolecimento corresponde à temperatura em que qualquer CAP apresenta penetração 800, o que não se pode aplicar a asfaltos modificados.

$$IST = (500 \log PEN + 20 PA - 1951) / (120 - 50 \log PEN + PA) \quad (\text{equação 9})$$

#### *IV.2.6. Retorno Elástico pelo Ductilômetro*

Este método é usado para verificar se um material adicionado ao asfalto provê características elásticas significativas. O retorno elástico de uma amostra é medido pela deformação recuperável determinada após a alongação de um corpo de prova conforme descrito no método ASTM D6084 (2004). Em um ductilômetro mantido à temperatura de 25 °C, as amostras foram estiradas até 10 cm a uma velocidade de 5 cm/min, cortadas, e, após 1 hora de repouso, foram direcionadas para uma posição onde as duas pontas se tocaram. As amostras testadas nesse ensaio foram o CAPFLEX e o CAPRE. A recuperação elástica foi calculada conforme a equação 10.

$$\text{Recuperação, \%} = (E - X) / E * 100 \quad (\text{equação 10})$$

onde E é a alongação original da amostra, em cm, e X é a alongação da amostra após o encontro das pontas, em cm.

#### *IV.2.7. Recuperação Elástica por Torção de Cimentos Asfálticos Modificados*

Neste procedimento um cilindro de dimensões especificadas é imerso numa amostra do CAP modificado. Mediante um dispositivo de torção, o cilindro é girado a 180° e se determina, depois de 30 minutos, o ângulo recuperado pelo cilindro. Esses ensaios foram baseados na metodologia NLT 329-91.

#### *IV.2.8. Determinação da Viscosidade*

A viscosidade dos CAPs foi determinada conforme o método ASTM D4402 (2002) nas temperaturas de 105, 135, 150, 165 e 175 °C, a diferentes taxas de cisalhamento. Utilizou-se o viscosímetro Brookfield, modelo DVII<sup>+</sup>, acoplado a um

controlador de temperatura THERMOSEL. Os dados de viscosidade obtidos foram utilizados para o cálculo de temperatura de compactação e usinagem pelo método ASTM D2493 (2001) e pelo método do *zero shear* utilizando-se o modelo Cross-Williansons (Bahia, 2000).

#### *IV.2.9. Ensaios Dinâmico-Mecânicos*

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados nos CAPs puros e modificados utilizando-se um reômetro de cisalhamento dinâmico da Rheometrics, modelo DSR 5. Em um molde de silicone foi preparado um corpo de prova de aproximadamente 1 mm de espessura e 25 mm de diâmetro e testado em hastes de geometria de placas paralelas com diâmetro de 25 mm para ensaios de determinação de parâmetro de deformação permanente e determinação da região de viscoelasticidade linear. No ensaio de fadiga foi utilizado um corpo de prova de 1 mm de espessura e 8 mm de diâmetro.

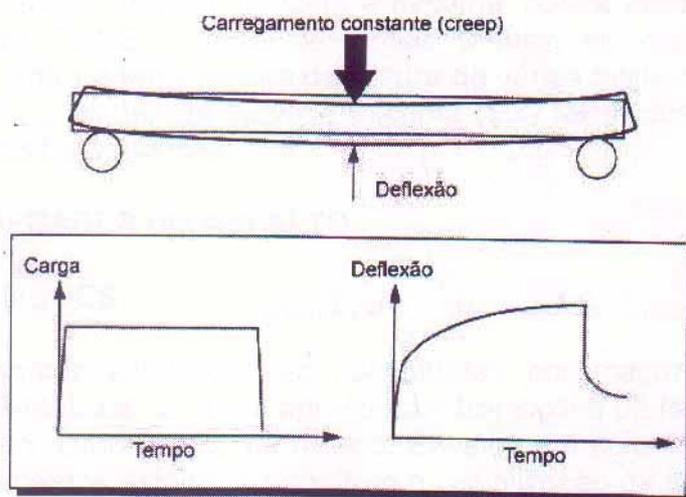
Para determinação da região de viscoelasticidade linear foi realizada uma varredura do módulo complexo em função da tensão de cisalhamento nas frequências de 0,1; 1 e 10 Hz e temperaturas de 52, 58 e 64 °C, possibilitando assim a definição da região em função da frequência e temperatura. Uma varredura do  $G^*$  em função da frequência na tensão de 100 Pa nas temperaturas de 52, 58 e 64 °C foi realizada. O efeito da temperatura nos parâmetros  $G^*$  e  $\delta$  à tensão de 120 Pa e 1,6 Hz foi verificado testando-se os CAPs no intervalo de 45 a 90 °C.

Com o objetivo de correlacionar os parâmetros viscoelásticos com o desempenho dos CAPs em relação à deformação permanente verificou-se o comportamento do  $G^*/\text{sen}\delta$  em função da temperatura. Em relação ao parâmetro de trincamento por fadiga do CAPFA apenas, foi verificado o valor de  $G^*\text{sen}\delta$  em função da temperatura, no laboratório do Cenpes/Petrobras. Utilizou-se como base as normas AASHTO TP5 (2004) e ASTM D6373 (1999) numa tensão de cisalhamento de 120 Pa e frequência de 1,6 Hz.

#### *IV.2.10. Ensaio no Rêometro de Fluência em Viga*

Este equipamento foi usado para possibilitar a caracterização do grau de desempenho à baixa temperatura. A única amostra testada foi o CAPFA, no laboratório do Cenpes/Petrobras. Foram medidos a rigidez estática (S) e o logaritmo do módulo da

relaxação (m). Estas propriedades foram determinadas a partir da resposta ao carregamento estático sobre uma vigota de ligante a baixas temperaturas conforme esquema mostrado na Figura 17.



**Figura 17.** Esquema do reômetro de fluência em viga.

#### IV.2.11. Cromatografia de Permeação em Gel

As amostras de CAPs puros e modificados por SBS foram analisadas em um sistema composto de bomba quaternária da Waters, detector UV a 340 nm, um conjunto de três colunas ultrastyrigel da Waters, sendo uma de  $10^3$  Å, seguida de duas de 500 Å. Foi utilizado o tetrahydrofurano (THF) como fase móvel com fluxo de 0,6 mL/min e como solvente para solubilização da amostra. O padrão utilizado para a construção de curvas de calibração foi o padrão de poliestireno com pesos moleculares de 162 a 66.000 g/mol. O tempo de realização do ensaio foi de 80 minutos. Após a injeção no sistema cromatográfico, os sinais gerados pelo detector foram enviados ao sistema de registro dos cromatogramas que trata os dados utilizando-se de um *software* próprio para asfaltos. A área total do cromatograma foi dividida em três partes, denominadas de alto (APM), médio (MPM) e baixo peso molecular (BPM). Foram considerados neste estudo os seguintes valores para a divisão do cromatograma:  $APM > 3.700$ ,  $425 < MPM < 3.700$  e  $BPM < 425$ . Os limites da curva foram escolhidos de maneira arbitrária, de acordo com o ponto de inflexão observado à esquerda da curva e logo após o ápice da mesma, correspondendo aproximadamente aos limites utilizados por Jennings (1985). Os ensaios de GPC foram realizados no Laboratório do Cenpes/Petrobras.

#### *IV.2.12. Ressonância Magnética Nuclear*

As amostras de CAPFA e CAPRE, puro e modificado por SBS, foram analisadas por espectroscopia  $^{13}\text{C}$  RMN (GATED inverso e DEPT 135) e  $^1\text{H}$  RMN em solução de clorofórmio deuterado. Os experimentos foram realizados em espectrômetro Bruker DRX-500 operando a 500 MHz no  $^1\text{H}$  e a 125 MHz no  $^{13}\text{C}$ . A medida do  $^{13}\text{C}$  foi realizada em solução de concentração 40 %, preparada por dissolução da amostra em clorofórmio deuterado contendo um reagente de relaxação. O tetrametilsilano foi usado como padrão interno. Soluções para medida do espectro de  $^1\text{H}$  foram preparadas como descritas para o espectro de  $^{13}\text{C}$  com exceção do reagente de relaxação. As condições experimentais usadas foram: número de transientes de 500 para o  $^{13}\text{C}$  e de 128 para o  $^1\text{H}$ ; sendo que o tempo de relaxação foi de 10 e 1 s para  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , respectivamente.

#### *IV.2.13. Infravermelho*

Todos os experimentos foram realizados em espectrômetro da Shimadzu modelo FTIR-8300. A caracterização IV do EVA foi feita utilizando-se filmes no módulo transmitância. O filme foi obtido pela mistura do EVA ao xilol à quente, espalhado em placa de Petri e deixado evaporar a temperatura ambiente por 24 horas. O filme foi retirado da placa e guardado em papel alumínio para caracterização estrutural. O espectro IV do SBS foi obtido em pastilha de KBr.

Os espectros das amostras, obtidas antes e após os envelhecimentos simulados (RTFOT e PAV), dos CAPs puros e modificados por SBS foram realizados na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , no módulo da reflectância total atenuada (ATR).

#### *IV.2.14. Estudo do Envelhecimento Oxidativo*

Os asfaltos modificados por polímeros e não modificados foram testados usando uma estufa RTFOT (fabricante DESPATCH) conforme o método ASTM D2872 (2004). Esse método de teste indica, aproximadamente, as mudanças nas propriedades do asfalto que podem ocorrer durante a usinagem a 150 °C verificadas por variações nas medidas reológicas. Em recipientes de vidro foram pesadas, aproximadamente, 35 g de amostra. As amostras foram aquecidas a 163 °C durante 85 minutos, esfriadas à temperatura ambiente. A alteração das propriedades reológicas, após o envelhecimento do CAP modificado, foi acompanhada por determinação de ensaios dinâmico-mecânicos, sendo que as alterações estruturais foram verificadas por FTIR e RMN.

Um estudo que simula o envelhecimento do CAP de 5 a 10 anos de serviço também foi realizado, baseado na norma ASTM D6521 (2003). Esta simulação foi realizada em um vaso de pressão (PAV) da marca Prentex, modelo 9300. Como o asfalto para ser aplicado em campo deve ser primeiramente usinado, o ensaio no PAV é precedido de um ensaio na estufa RTFOT. Cinquenta gramas de amostras obtidas após o RTFOT foram envelhecidas à temperatura de 100 °C por 20 h em vaso pressurizado com 2,10 MPa de ar. A temperatura de 100 °C foi selecionada baseada no método ASTM D6373 que recomenda essa temperatura para amostras de asfalto que apresentam um grau de desempenho acima de 64 °C, que é o caso das amostras analisadas neste trabalho. O grau de desempenho foi obtido a partir dos ensaios dinâmico-mecânicos. Após o envelhecimento foram verificadas as alterações estruturais ocorridas, através do infravermelho.

Após os envelhecimentos simulados foram calculados índices que verificaram as alterações químicas ocorridas nos asfaltos após a oxidação. Dos espectros integráveis de RMN <sup>13</sup>C foram calculadas as percentagens de carbonos aromáticos e carbonos alifáticos como indicativos da oxidação. E dos espectros de infravermelho foram calculados índices estruturais como índices de aromáticos e índice de alifáticos, bem como índices funcionais como índices de carbonila e sulfóxidos. A partir dos espectros de infravermelho, obtidos no módulo ATR, de amostras provenientes da estufa RTFOT em diferentes tempos de envelhecimento (0, 85, 105 e 135 minutos) e de amostras provenientes do PAV (1200 minutos) foram calculadas as áreas corrigidas de algumas bandas de absorção utilizando-se o programa IR Solution, versão 1.04 (2002) do fabricante Shimadzu. Foram calculados os índices de sulfóxidos, carbonilas, aromáticos e alifáticos a partir dos valores destas áreas. O cálculo da área foi preferida em relação ao da altura do pico em virtude de ocorrerem absorções sobrepostas, o que acarretaria erros se fossem utilizados os valores das alturas dos picos. Os índices foram calculados pela razão da área da absorção do índice procurado e área total das absorções. Foi considerada a absorção em 1600 cm<sup>-1</sup> para as estruturas aromáticas, as absorções em 1376 e 1460 cm<sup>-1</sup> para as estruturas alifáticas, a absorção em 1030 cm<sup>-1</sup> para os sulfóxidos e as absorções na faixa de 1635 a 1753 cm<sup>-1</sup> (representada por 1700 cm<sup>-1</sup>) para as carbonilas. A área total foi calculada conforme mostra a equação 11.

$$\Sigma A = A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1376} + A_{1030} + A_{864} + A_{814} + A_{748} + A_{720} + A_{(2920, 2860)}$$

(equação 11)

#### IV.2.15. Calorimetria Exploratória Diferencial

Amostras de EVA e SBS foram analisadas em um sistema Shimadzu DSC-50, utilizando-se um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Aproximadamente 10 mg destas amostras, na forma original, foram pesadas em uma balança Mettler e aquecidas em um forno à razão de 10 °C/min, em uma faixa de temperatura que variou de - 100 °C até 200 °C para o SBS e 25 °C até 200 °C para o EVA.

As amostras de CAP puro e modificados foram ensaiadas também em um sistema Shimadzu DSC-50, utilizando-se um fluxo de nitrogênio de 100 mL.min<sup>-1</sup>. O ensaio ocorreu na faixa de temperatura que variou de - 80 °C a 200 °C. A amostra (10 mg) foi esfriada até - 80 °C, e depois aquecida. Ao atingir a temperatura ambiente, a amostra foi aquecida a uma razão de 10 °C.min<sup>-1</sup>. A transição vítrea e a entalpia de dissolução das parafinas foram medidas na curva de aquecimento. A percentagem de frações cristalizáveis (% F<sub>c</sub>) foi determinada a partir da equação 12 (Brulé *et al.*, 1991).

$$\% F_c = (\Delta H_{\text{obs}} \times 100) / 200 \quad (\text{equação 12})$$

onde  $\Delta H_{\text{obs}}$  é a entalpia relativa a dissolução das parafinas presentes na amostra observada no ensaio.

#### IV.2.16. Análise Termogravimétrica

A TGA foi utilizada para o estudo da decomposição dos polímeros, asfaltos puros e modificados. Todos os experimentos foram realizados em um sistema Shimadzu TGA-50 utilizando-se atmosferas inerte e oxidativa com fluxo de 50 mL/min. Aproximadamente 10 mg de amostra foi aquecida de 25 a 600 °C em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 40 °C.min<sup>-1</sup>. A energia de ativação do processo de degradação térmica na presença de ar e em atmosfera de nitrogênio foi calculada pelo método de Ozawa (2000), a partir de dados extraídos das curvas termogravimétricas obtidas.

## CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

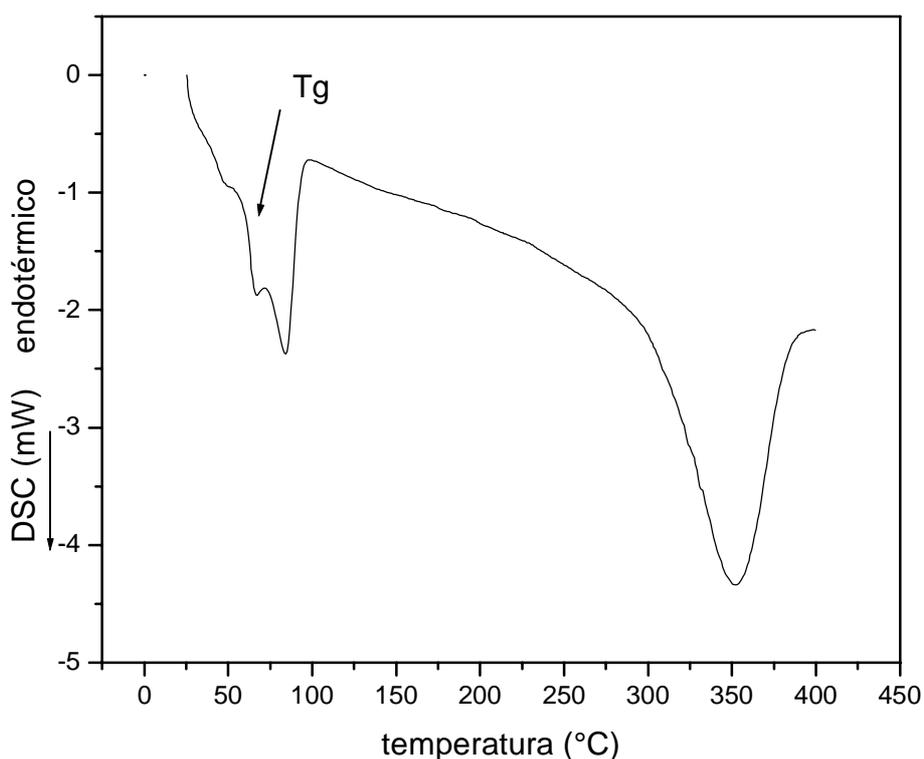
---

### V.1. Caracterização dos Polímeros

#### V.1.1. Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila

##### V.1.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

A curva de DSC do EVA (Figura 18) apresentou três picos endotérmicos. O primeiro evento à temperatura de aproximadamente 56 °C é referente à transição vítrea do EVA e o pico que aparece em 86 °C (sobrepuesto) é referente à fusão do polímero. Constatou-se a presença de um evento a 350 °C, provavelmente, relativo à formação de produto decorrente da decomposição do EVA.



**Figura 18.** Curva de DSC do EVA em atmosfera de N<sub>2</sub>. Fluxo de gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 mL/min.

##### V.1.1.2. Análise Termogravimétrica

A Figura 19 mostra as curvas termogravimétricas do EVA. As derivadas das curvas termogravimétricas estão mostradas no Anexo II. Dois eventos principais foram

observados: um evento decorrente da degradação envolvendo a formação de ácido acético (354 °C) e um segundo evento (475 °C) atribuído à degradação da cadeia principal. O efeito do oxigênio foi também examinado nesse estudo e observou-se que os eventos foram acelerados na presença de oxigênio (344 e 431 °C) indicando menor estabilidade térmica.

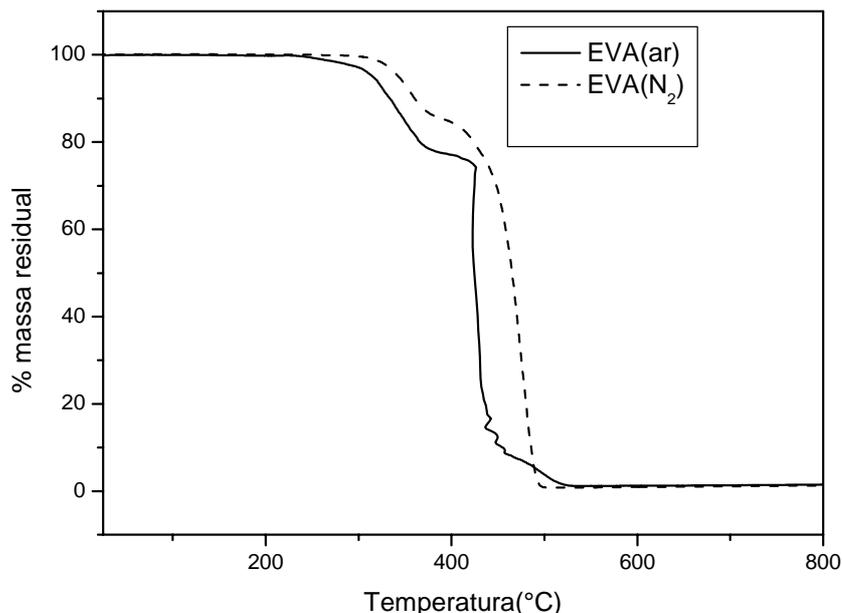
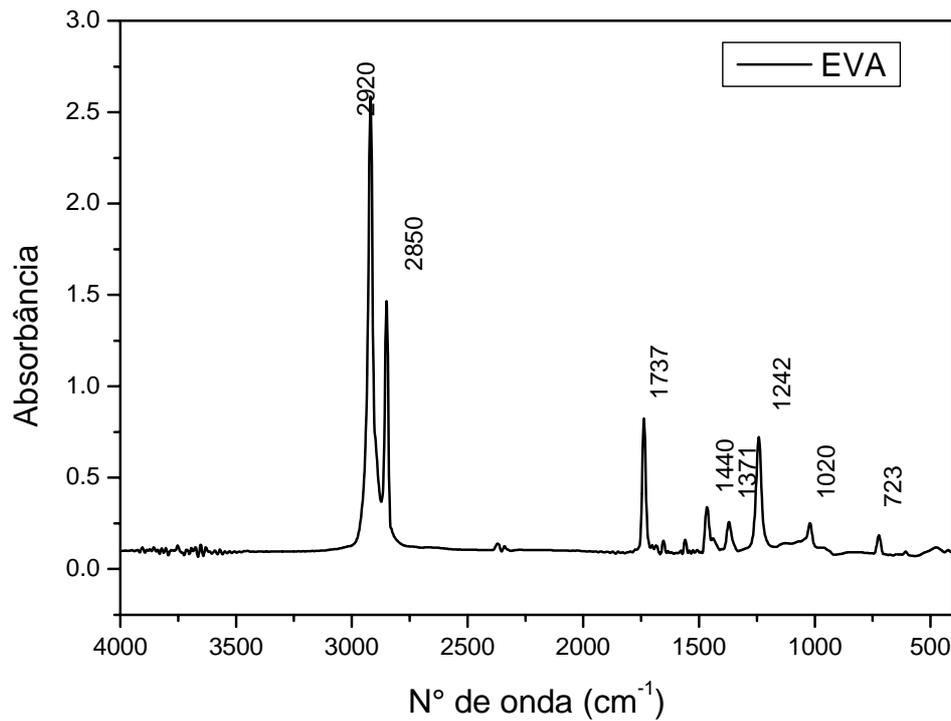


Figura 19. Curvas TGA do EVA em atmosfera de ar e N<sub>2</sub>. Taxa de aquecimento: 10°C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.

#### V.1.1.3. Infravermelho

Verificou-se através do espectro de absorção no infravermelho do filme de EVA (Figura 20) bandas características da presença do grupo acetil na cadeia polimérica: a banda em 1737 cm<sup>-1</sup> (do estiramento C=O) e as bandas de absorção em 1369, 1242 e 1020 cm<sup>-1</sup> são atribuídas, respectivamente, à deformação de CH<sub>3</sub>, estiramentos assimétricos e simétricos de C-O-C. Essas bandas são devido ao grupo acetato (-OCOCH<sub>3</sub>) presente na cadeia. A banda fraca observada em 1440 cm<sup>-1</sup> é devido à deformação de CH<sub>2</sub> que surge da cadeia principal. A absorção proveniente do estiramento de C-H ocorre, na região de 3000 - 2840 cm<sup>-1</sup>.

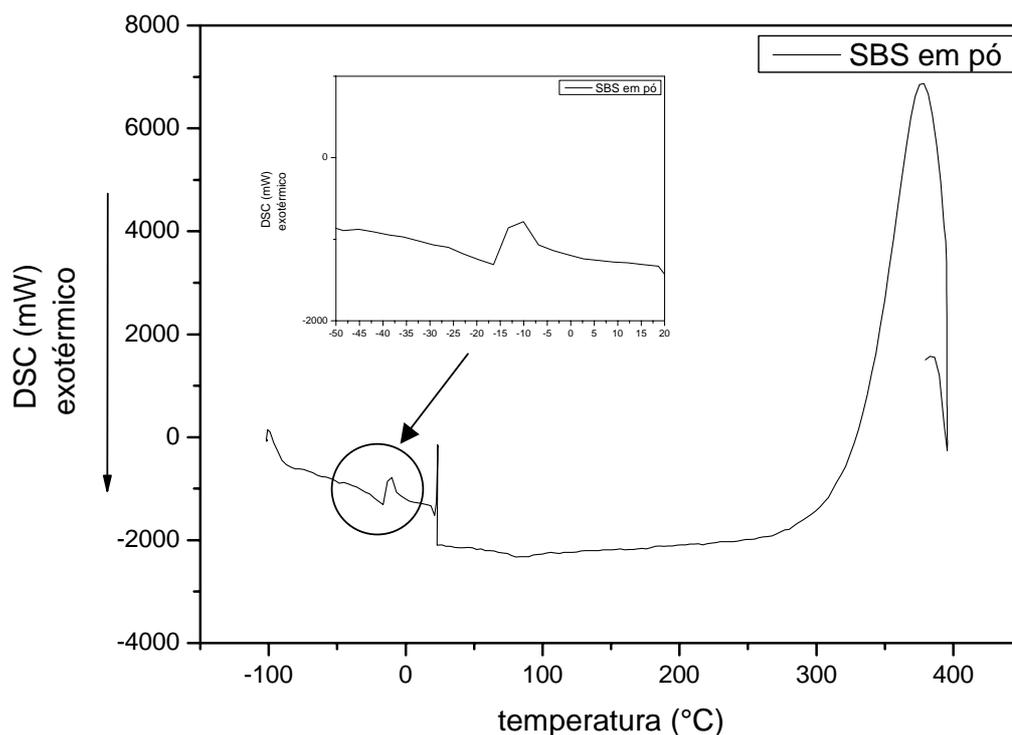


**Figura 20.** Espectro vibracional na região do infravermelho do filme de EVA.

### V.1.2. Copolímero de Estireno e Butadieno

#### V.1.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

As curvas de DSC do SBS estão mostradas na Figura 21. Foram observados dois eventos. Um primeiro evento a -15 °C atribuído à transição vítrea (T<sub>g</sub>) do SBS, obtida na segunda curva de aquecimento (-100 °C a 25 °C). Um evento endotérmico a 378 °C foi atribuído à decomposição do polímero.



**Figura 21.** Curva do DSC do SBS. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.

#### V.1.2.2. Análise Termogravimétrica

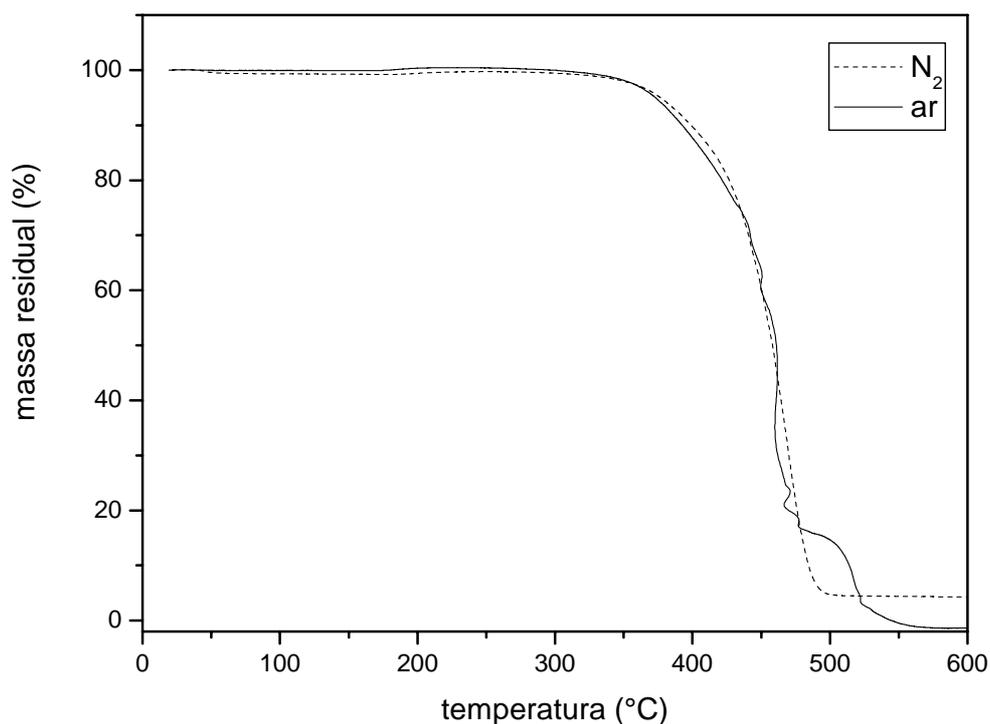
A Figura 22 mostra as curvas termogravimétricas do SBS em atmosfera inerte e oxidativa. Em atmosfera inerte observou-se apenas um evento de decomposição a 469 °C, calculado através da curva da primeira derivada (DTG) (Anexo II). As temperaturas inicial e final de decomposição foram 339 e 518 °C, respectivamente. O resíduo obtido no final do ensaio foi de aproximadamente 5 %. Em atmosfera oxidativa foram observados dois eventos. O primeiro evento apresentou temperatura de decomposição de 462 °C e o segundo evento apresentou temperatura de 518 °C. A temperatura inicial de decomposição do SBS foi 338 °C e a final foi de 595 °C. Houve uma diminuição do teor de resíduos quando se realizou o ensaio em atmosfera oxidativa obtendo-se um teor de aproximadamente 0 %.

O estudo da degradação térmica do SBS foi considerado com a finalidade de se investigar o efeito da temperatura na decomposição do polímero, uma vez que o produto final (CAP modificado) será submetido a condições agressivas como agitação a altas temperaturas. Essas condições são encontradas nos processos de usinagem, armazenamento e transporte do produto em carretas aquecidas. As condições térmicas utilizadas nos ensaios da termogravimetria aqui realizados são, naturalmente, excessivas

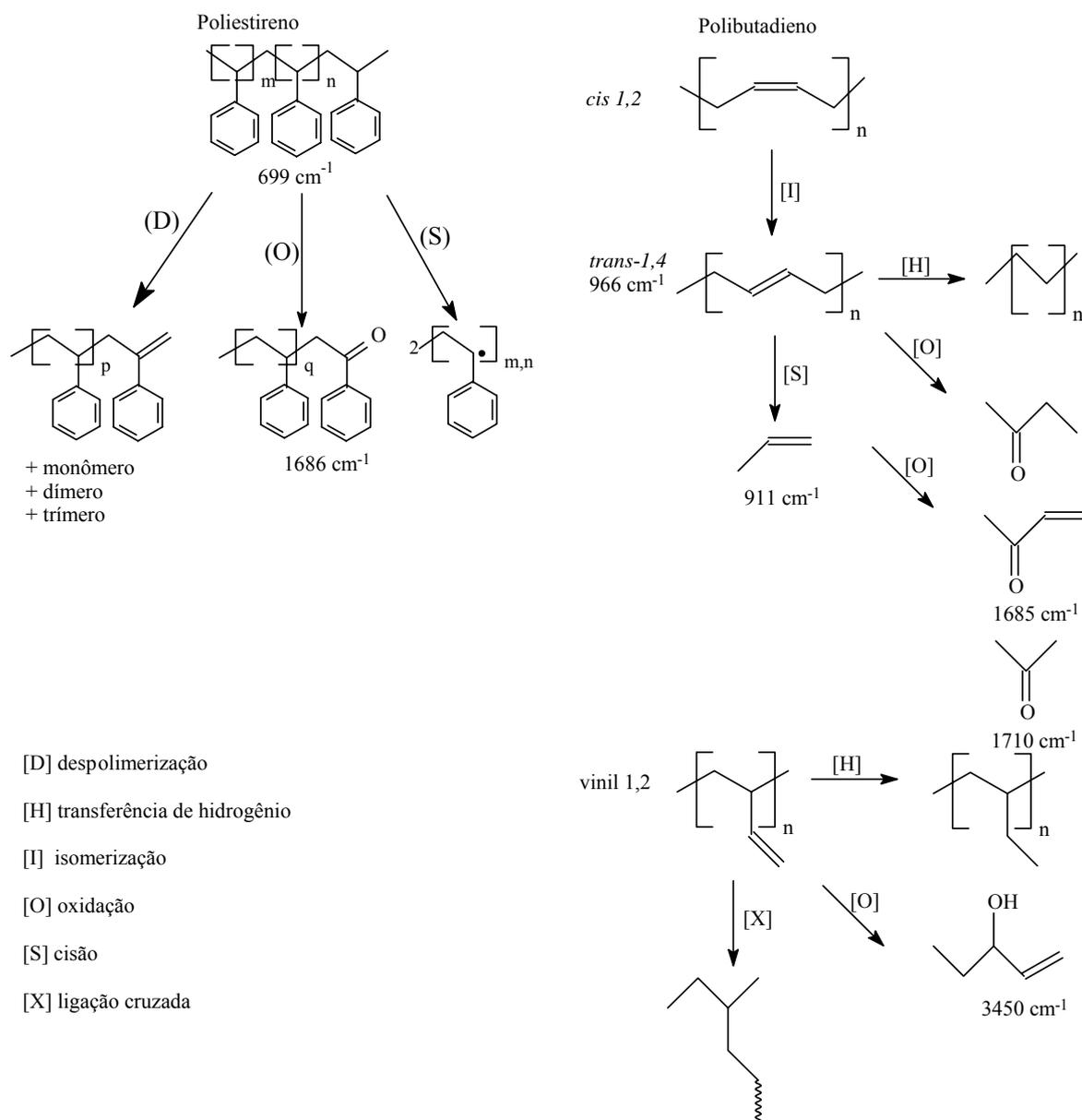
em relação às condições as quais o asfalto é submetido. Portanto, pode-se dizer que o SBS apresentou uma boa resistência térmica, e que nas condições de uso em que são misturados ao asfalto para pavimentação estes seriam adequados.

As curvas termogravimétricas mostraram que até a temperatura de aproximadamente 350 °C o SBS permanece estável e não há perda de massa detectável por volatilização, tanto em atmosfera inerte como na presença de oxigênio. O oxigênio parece atuar em temperaturas mais elevadas.

Além da degradação por ação do calor, os polímeros podem ser degradados em virtude de uma ação fotoquímica ou mecânica. O mecanismo da degradação térmica do SBS, baseado na literatura (Masson *et al.*, 2001), está ilustrado na Figura 23. No modelo proposto é considerado o efeito da presença do oxigênio. A degradação depende da concentração de oxigênio a que o polímero é exposto. Se a concentração de oxigênio é baixa predominam a despolimerização do poliestireno e a ligação cruzada do polibutadieno (Masson *et al.*, 2001).



**Figura 22.** Curva termogravimétrica do SBS em ar e N<sub>2</sub>. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.

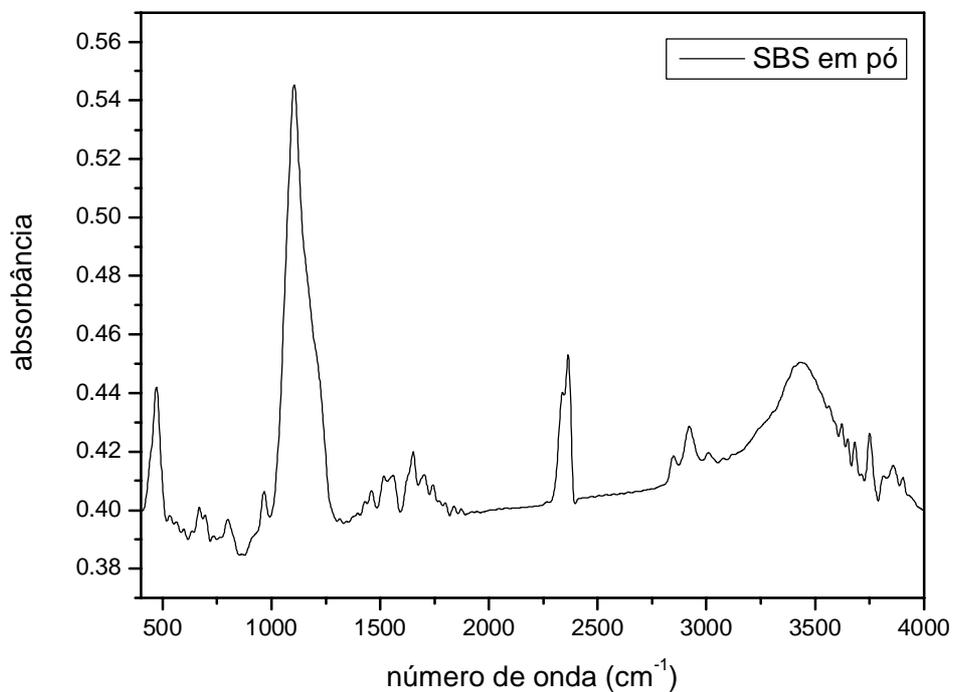


**Figura 23.** Mecanismo proposto para a degradação do SBS (Masson *et al.*, 2001).

### V.1.2.3. Infravermelho

A Figura 24 mostra o espectro FTIR do copolímero SBS. A região de interesse neste estudo foi a de 650 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ , visto que será utilizada no estudo do CAP modificado por SBS. As atribuições das bandas de absorção mais importantes estão mostradas na Tabela 11. A absorção para o polibutadieno (PB) está representada na banda em 966  $\text{cm}^{-1}$  e para o poliestireno (PS) em 699  $\text{cm}^{-1}$ . Um as bandas observadas a 3400 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas à presença de umidade no polímero. A absorvidade a 966  $\text{cm}^{-1}$  se correlaciona com a concentração dos alcenos terminais produzidos a partir da polimerização do butadieno. O espectro do SBS foi comparado a espectros do

copolímero do tipo linear e radial, que são normalmente utilizados como modificadores do CAP, confirmando a informação fornecida pelo fabricante que se tratava de um SBS do tipo linear.



**Figura 24.** Espectro vibracional na região do infravermelho do SBS em pastilha de KBr.

**Tabela 11.** Atribuições das bandas de absorção do SBS utilizado (Masson *et al.*, 2001).

Composto	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
PS	690 e 750	$\delta$ CH fora do plano em aromáticos monoalquilados
PB	993	$\delta$ CH do alceno <i>cis</i>
	966	$\delta$ CH do alceno <i>trans</i>
	911	$\delta$ CH do alceno terminal
	730 – 650	$\delta_w$ CH do alceno <i>cis</i>

## V.2. Asfaltos Puros e Modificados

### V.2.1. Composição Química

Os resultados do ensaio químico, chamado comumente de fracionamento SARA, das amostras de asfalto e do teor de enxofre são mostrados na Tabela 12. Observou-se que a composição química dos asfaltos é bem diferente apesar destes serem classificados empiricamente na mesma faixa de penetração (o CAP 20 equivale ao CAP 50/60). Para determinadas frações observou-se uma semelhança. O teor de asfaltenos foi o que menos variou dentre os asfaltos oriundos de petróleos brasileiros. O CAP oriundo de petróleo Árabe CAPRE apresentou teor de asfaltenos diferente dos CAPs brasileiros. Em relação a outras frações não se observou muita uniformidade de resultados entre os asfaltos.

O fracionamento SARA é muito utilizado para facilitar a determinação da composição estrutural dos asfaltos a partir de ensaios como RMN e IV, pois os ensaios são feitos das frações em separado, o que facilita a análise dos espectros já que os asfaltos apresentam estruturas muito complexas.

Verificou-se que os CAPs originados de petróleos brasileiros (CAPFA e CAPVP) possuem baixo teor de enxofre ( $\leq 1$ ) enquanto que os CAPs oriundos de petróleos estrangeiros (CAPRE e CAPBA) apresentaram alto teor de enxofre. O elemento enxofre é bem característico da fonte do petróleo que foi utilizado na obtenção do asfalto. O enxofre acumula-se principalmente nas frações mais pesadas do petróleo (CAPs). Um alto teor de enxofre é indesejável em qualquer processo porque este elemento é muito susceptível à oxidação, podendo gerar sulfóxidos. Em determinadas condições, pode se oxidar a  $SO_2$  bem como compostos de enxofre podem gerar mercaptanas e outros compostos que são corrosivos, danificando assim tanques e carretas usados no armazenamento e transporte dos asfaltos.

**Tabela 12 .** Dados do fracionamento SARA e percentagem de enxofre.

Amostra	Saturados, %	Aromáticos, %	Resinas, %	Asfaltenos, %	Enxofre, %
CAPFA	14	46	22	18	0,49
CAPBA	8	26	47	18	5,3
CAPRE	3	40	45	11	5,0
CAPVP	13	38	30	19	1,0

### *V.2.2. Ensaios de Compatibilidade*

Os ensaios de compatibilidade foram realizados nos CAPs modificados com SBS. A mistura CAPRE apresentou um valor inferior a 5 °C. Considerando os parâmetros adotados na especificação europeia, cuja compatibilidade é inferior a 5 °C (Ravaioli, 1998), que são levados em conta neste trabalho, esta mistura é considerada compatível. Parâmetros mais rigorosos são considerados na norma ASTM D5976, 1996 (Tabela 3) que estabelece o valor de 2,2 °C como limite.

A mistura do FASBS, por sua vez apresentou um valor bem superior a 5 °C, sendo considerada, portanto, uma mistura não estocável pelos dois parâmetros, embora tenha sido utilizado o mesmo agente compatibilizante.

Considera-se que o modo de preparo das misturas tem efeito na sua compatibilidade. É possível que a agitação em baixo cisalhamento, que foi a utilizada, não tenha sido suficiente para incorporar o polímero ao asfalto, refletindo estes valores.

O CAPFA é oriundo de um petróleo de origem naftênica, que possui um teor de asfaltenos maior do que o CAPRE (Tabela 12). Provavelmente, isto dificulta a formação de uma blenda do SBS com a fase maltênica do asfalto, tornando assim menos compatível do que o CAPRE. Isto significa que se deve ter cuidados especiais ao se preparar misturas deste novo CAP, como por exemplo, armazená-las em tanques com misturadores e com aquecimento. Na amostragem, deve-se estabelecer critérios para que a amostra seja representativa.

Não foi realizado o ensaio de compatibilidade das misturas modificadas por EVA por não ser exigido um valor limite na especificação dos asfaltos modificados por este polímero (Tabela 4).

### *V.2.3. Ensaios Empíricos*

Um resumo de alguns ensaios empíricos realizados que fazem parte da especificação de asfaltos puros e modificados por polímeros é apresentado na Tabela 13. Observou-se que a adição do polímero SBS e EVA diminuiu o valor da penetração e aumentou o valor do ponto de amolecimento em todas as amostras, com exceção da amostra de CAPFLEX, que apresentou efeito contrário.

O CAPFLEX é um produto comercial e a sua formulação é segredo industrial. Apesar disso, conseguiu-se a informação do fabricante que o produto comercial é preparado a partir de asfaltos provenientes da REDUC. Deste modo o CAPFLEX foi

comparado ao CAPRE, esperando-se o mesmo comportamento observado para a maioria das amostras, como ocorreu em outros estudos (Leite, 1999). Atribui-se o comportamento observado para o CAPFLEX, a uma maior quantidade de diluente aromático que deve ter sido colocado na preparação deste produto comercial. O efeito do diluente aromático é bem mais acentuado quando se trata de asfaltos de origem parafínica, fato que foi observado também no preparo das misturas que foram mais compatíveis com os CAPs da REDUC.

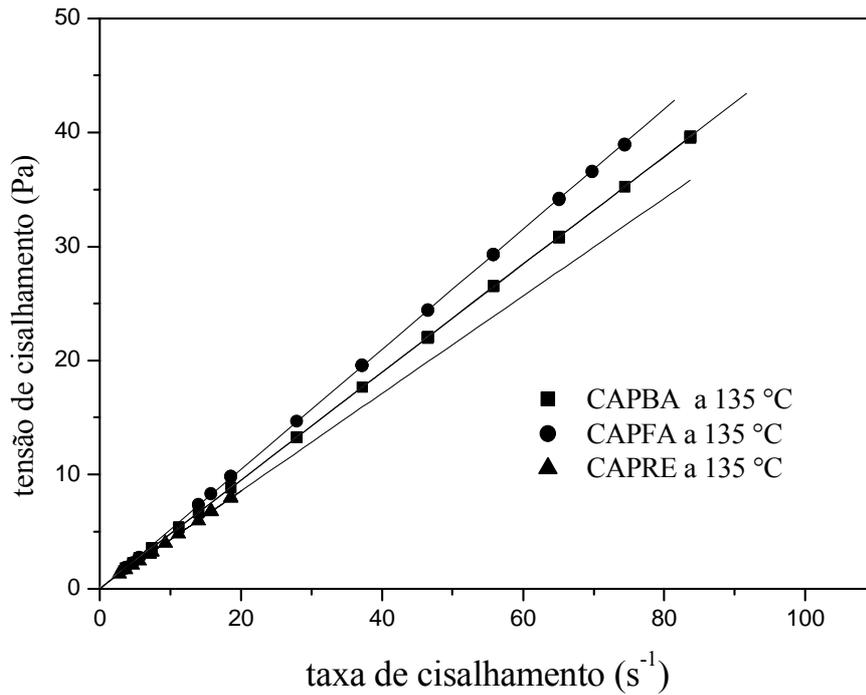
O retorno elástico dos CAPs modificados por SBS apresentou valores bem superiores aos dos CAPs puros (RESBS – 69% > CAPRE – 2,5%, FASBS – 63% > CAPFA – 6% e CAPFLEX – 62,5% > CAPRE – 2,5%). Não foi possível realizar o retorno elástico do CAP modificado por EVA, porém foi realizado um ensaio com o CAP modificado pelas aparas de EVA. Observou-se um aumento pequeno do CAPFA (6 %) quando modificado pelas aparas de EVA (12 %) em comparação ao observado com os CAPs modificados por SBS. De acordo com os resultados, o SBS então confere ao asfalto uma elasticidade maior do que as aparas de EVA.

**Tabela 13.** Resumo dos ensaios empíricos realizados nos asfaltos.

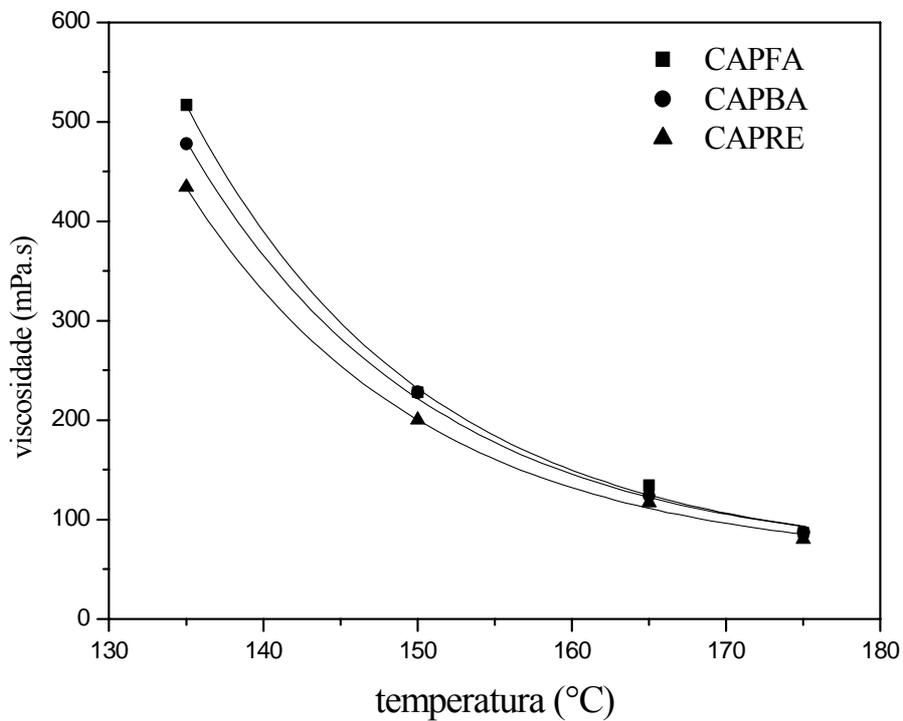
Amostra	Penetração, dmm	Ponto de amolecimento, °C	Retorno elástico, %
CAPFA	54	55	6
FASBS	37	72	63
FAEVA	34	63	12
CAPRE	61	52	2,5
RESBS	51	64	69
CAPVP	55	50	1,0
VPEVA	28	72	-
CAPFLEX	70	52	62,5

#### V.2.4. Determinação da Viscosidade

O comportamento Newtoniano dos CAPs puros foi evidenciado pelos gráficos das Figuras 25 e 26, que mostram um comportamento linear e exponencial, respectivamente. Calculou-se pelo programa Origin versão 7,0 o fator de correlação linear das retas obtidas na Figura 25, obtendo-se o valor muito próximo de 1 para as retas da Figura 25.



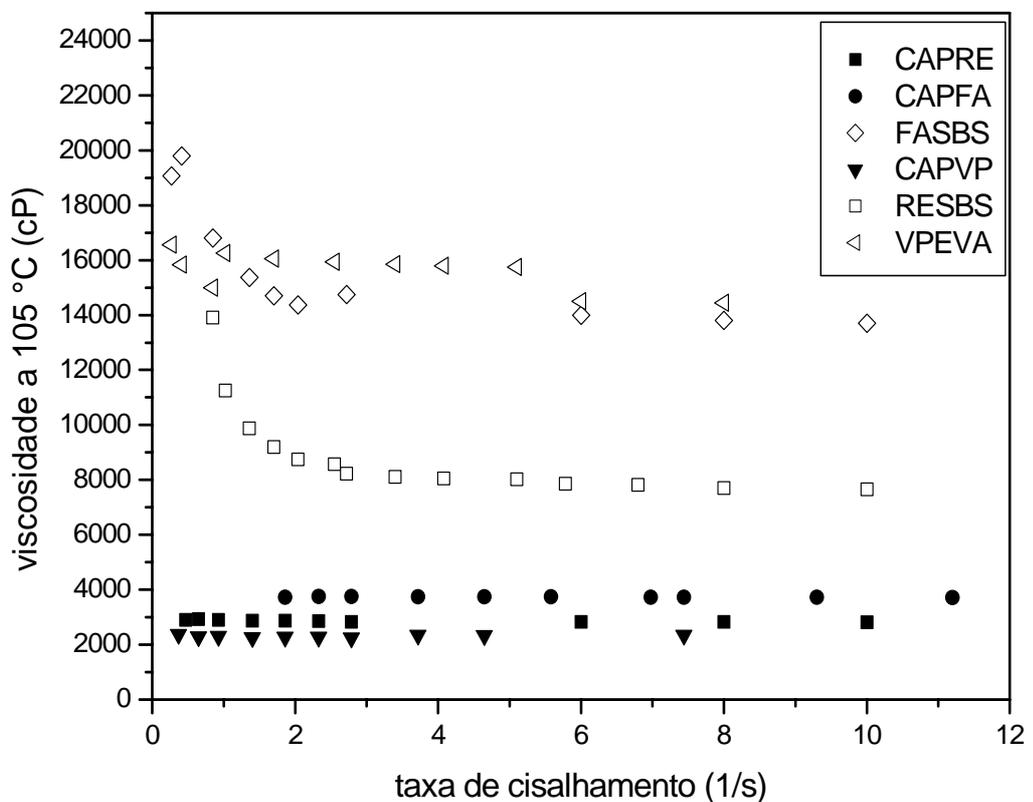
**Figura 25.** Gráfico da tensão em função da taxa de cisalhamento para os CAPs puros a 135 °C.



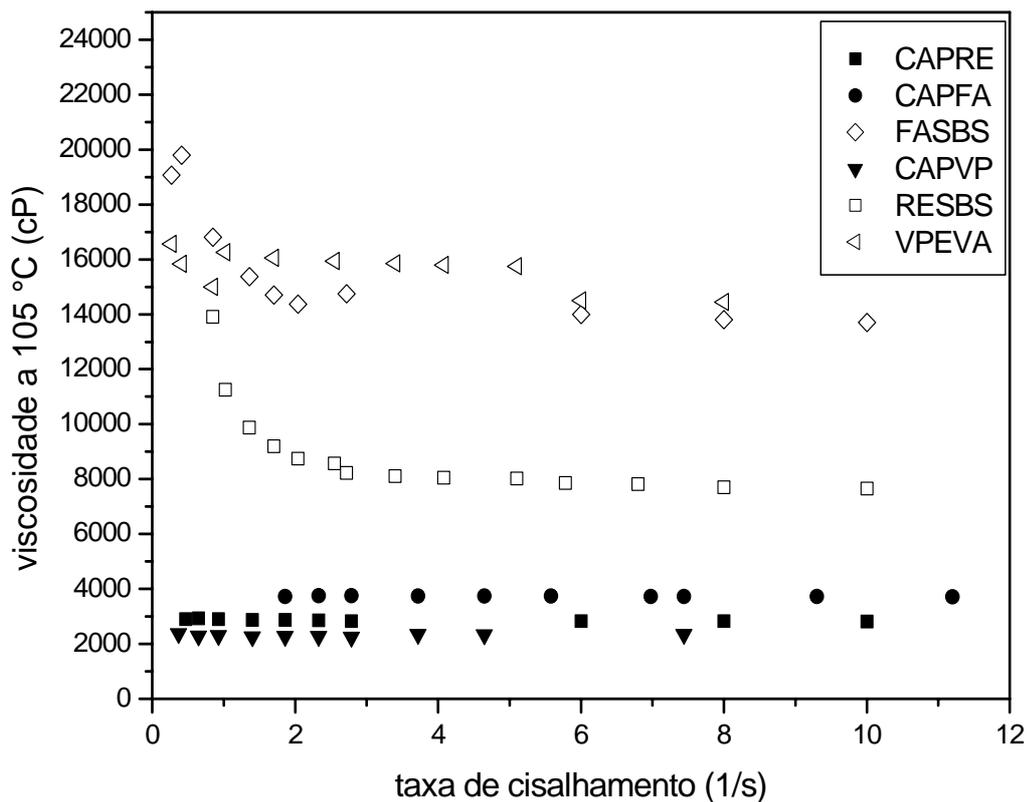
**Figura 26.** Gráfico da viscosidade em função da temperatura para os CAPs puros.

O efeito da adição dos polímeros foi verificado pelos ensaios reológicos. O comportamento dos CAPs puros e modificados às temperaturas de 105 e 135 °C está

demonstrado nas Figuras 28 e 29, respectivamente. Observou-se um aumento da viscosidade com a adição dos polímeros SBS e EVA aos CAPs brasileiros estudados. Este aumento na viscosidade implicaria em maiores gastos de energia quando os CAPs modificados fossem submetidos aos procedimentos usados na pavimentação, como por exemplo, os de bombeamento. Com a adição de polímeros, evidenciou-se também uma alteração no comportamento Newtoniano dos CAPs a temperaturas acima de 100 °C, principalmente, quando se trabalha com ensaios de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento. Constatando-se, portanto, uma dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento dos asfaltos modificados. Isto significa que para CAPs modificados não devem ser utilizados os mesmos parâmetros aplicados a fluidos Newtonianos que, normalmente, são utilizados para os CAPs puros quando aplicados na pavimentação.



**Figura 27.** Viscosidade absoluta em função da taxa de cisalhamento dos asfaltos puros e modificados a 105°C.



**Figura 28.** Viscosidade absoluta em função da taxa de cisalhamento dos asfaltos puros e modificados a 135°C.

#### V.2.4.1. Determinação das Temperaturas de Compactação e Usinagem pelo Método Tradicional

Os dados obtidos de TCU's baseados no método ASTM D2493 são mostrados nas Figuras 29a até 29f. Observaram-se valores muito elevados de temperatura para os asfaltos modificados por polímeros.

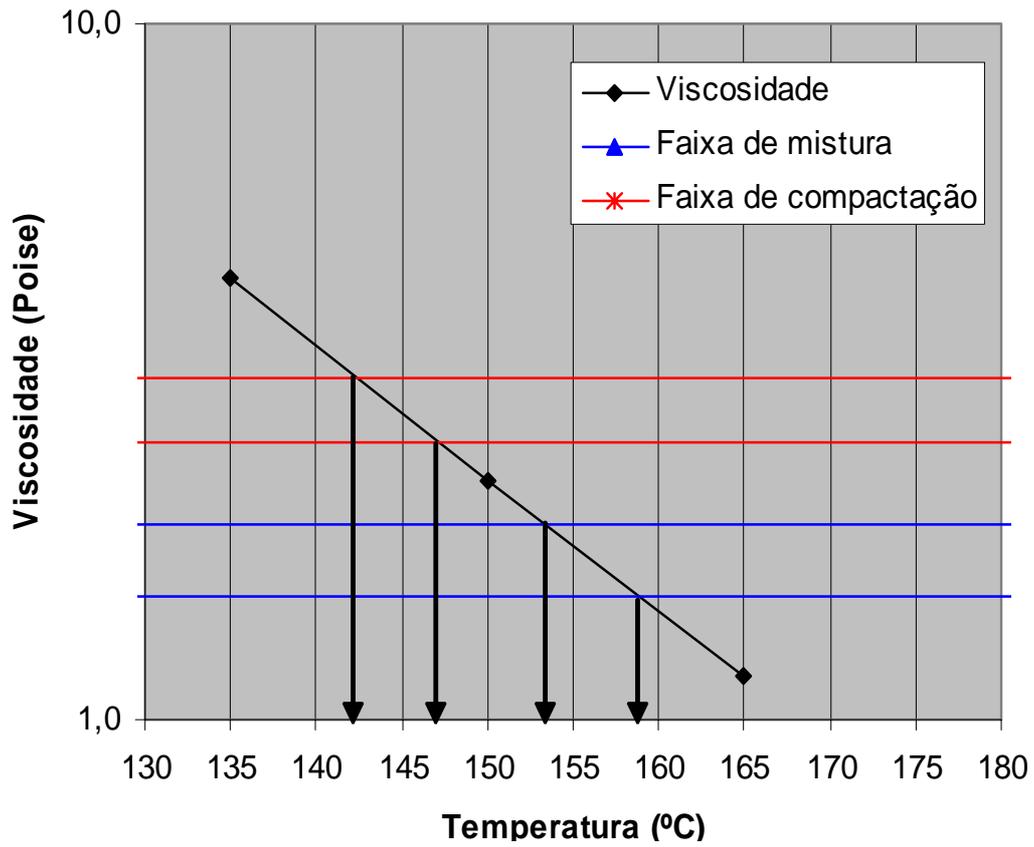


Figura 29a. Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPRE.

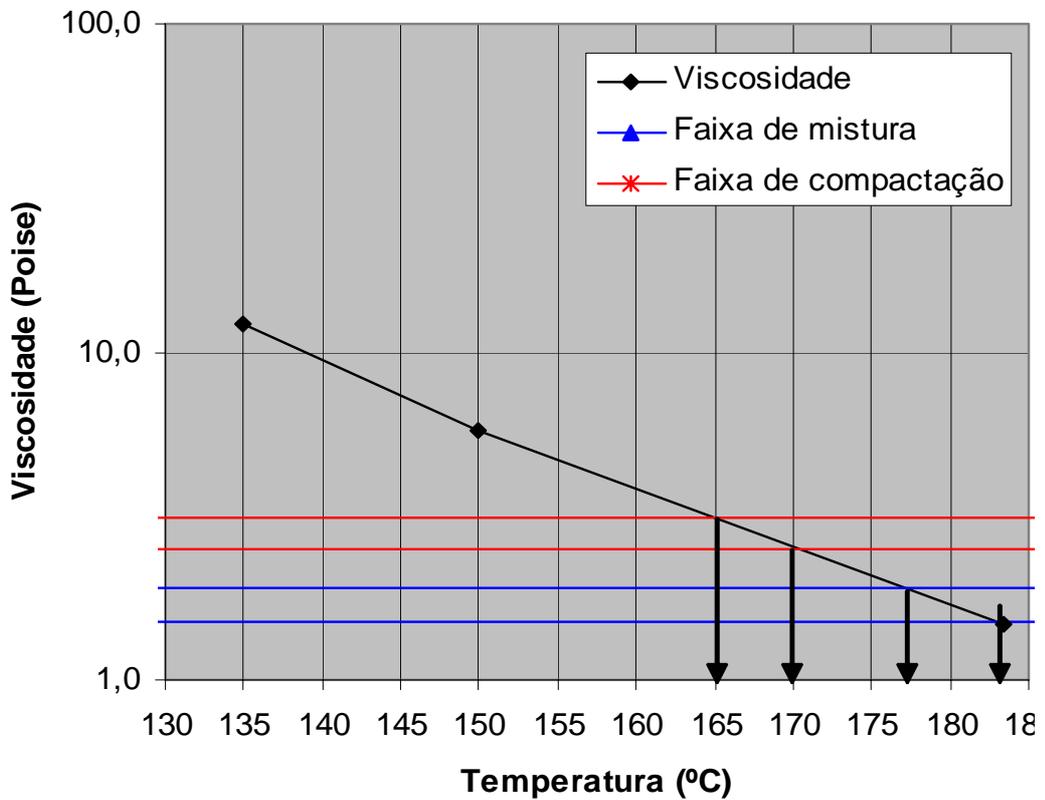


Figura 29b. Determinação da temperatura de mistura e compactação do RESBS.

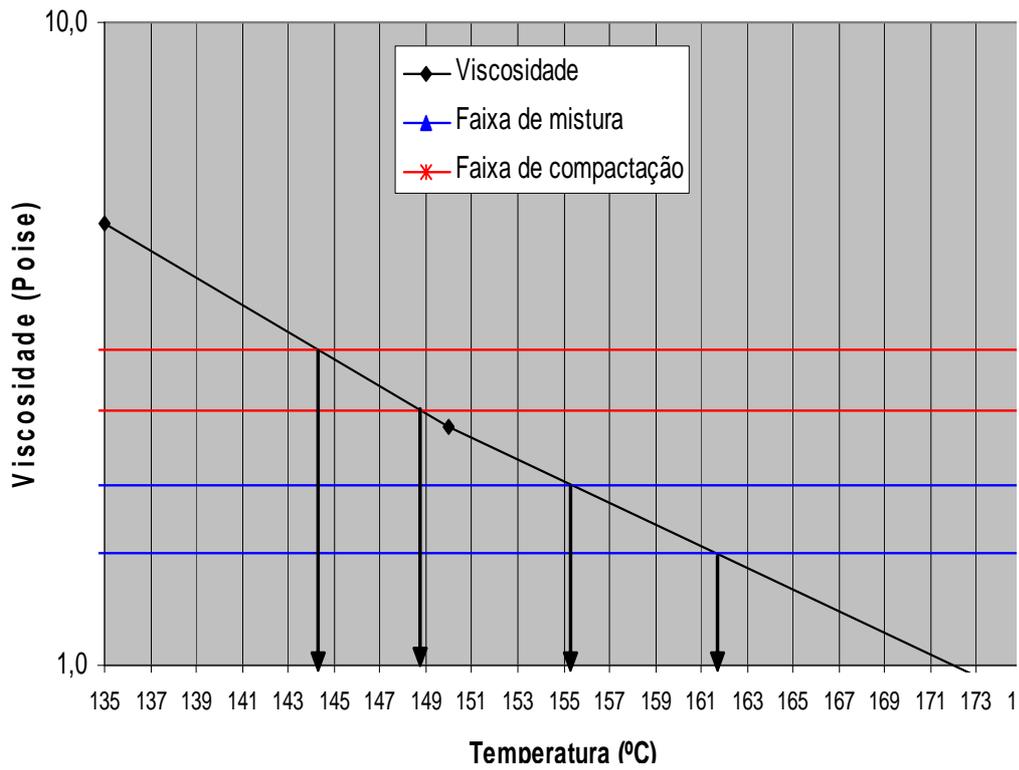


Figura 29c. Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPFA.

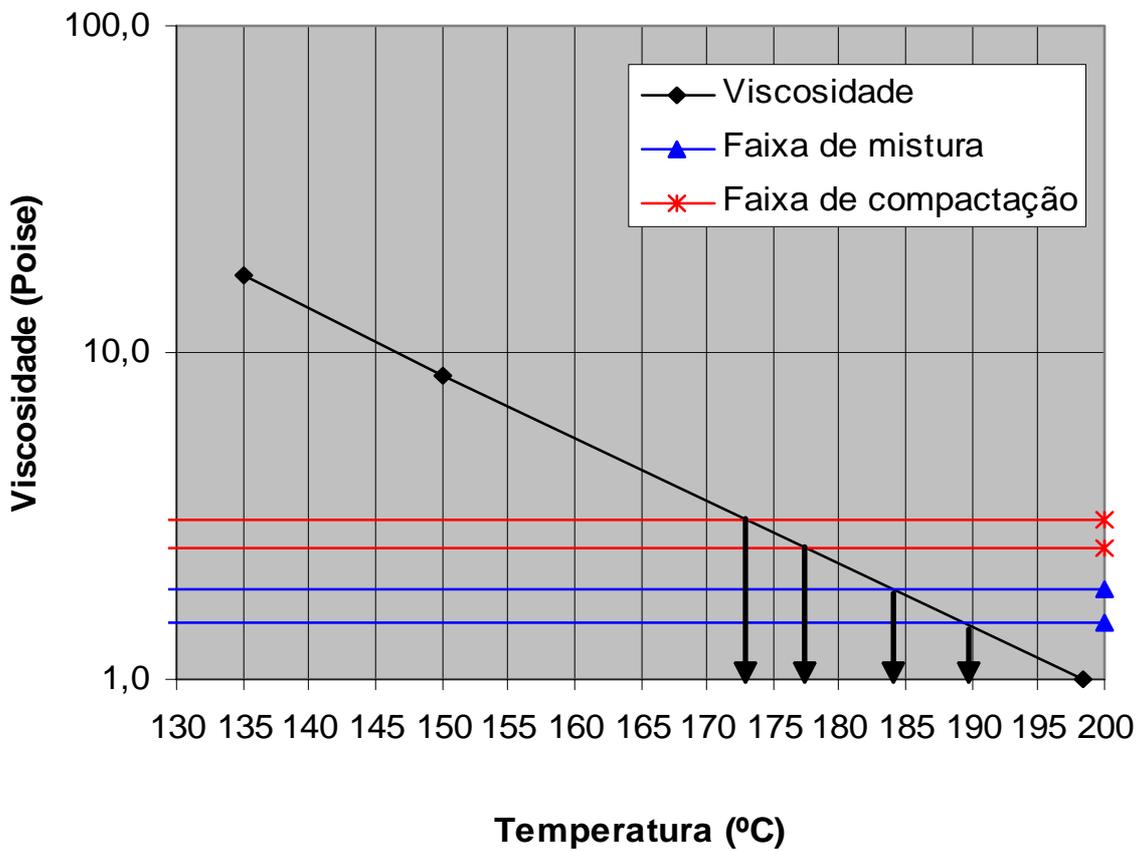


Figura 29d. Determinação da temperatura de mistura e compactação do FASBS.

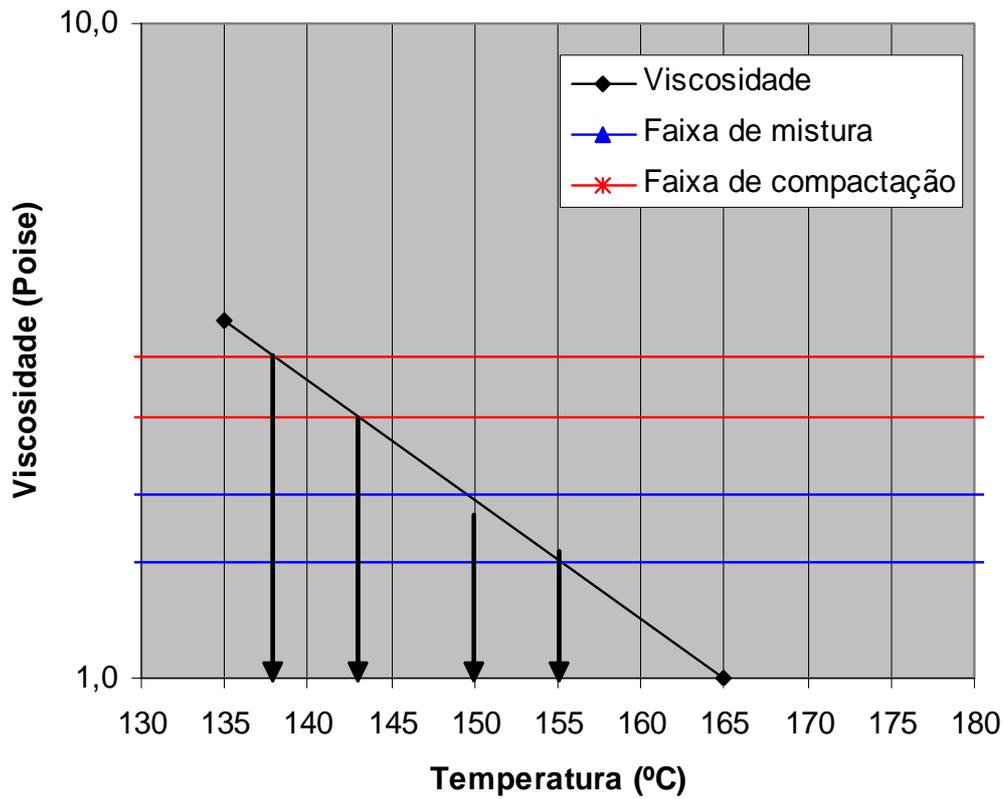


Figura 29e. Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPVP.

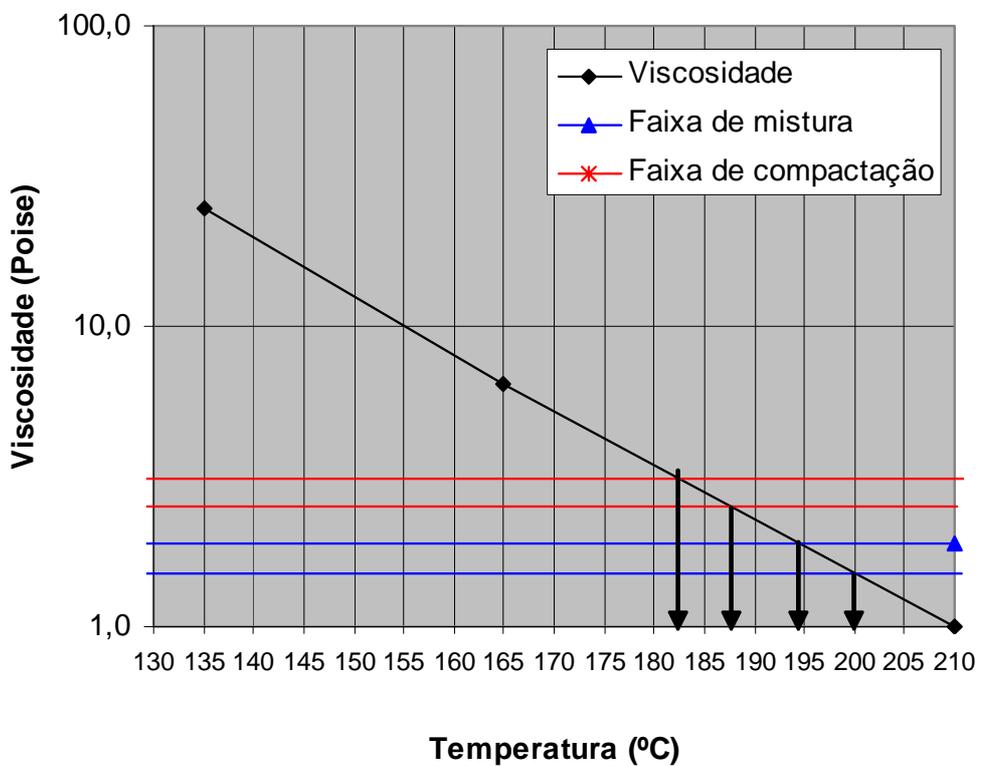
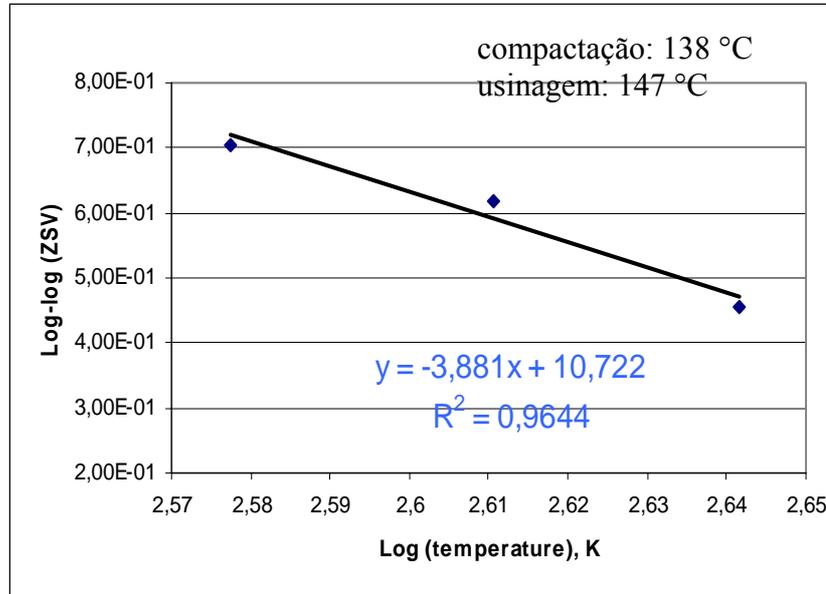


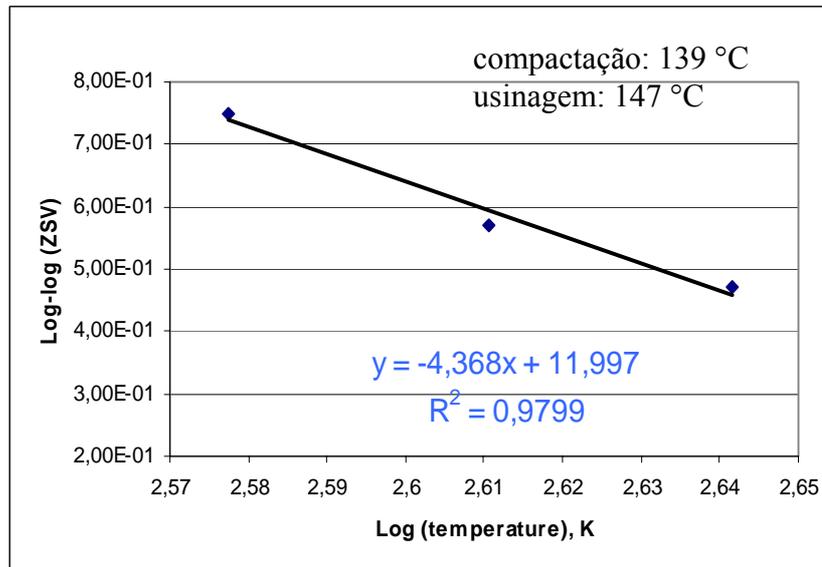
Figura 29f. Determinação da temperatura de mistura e compactação do VPEVA.

V.2.4.2. Determinação das Temperaturas de Compactação e Usinagem pelo Método *Zero Shear*

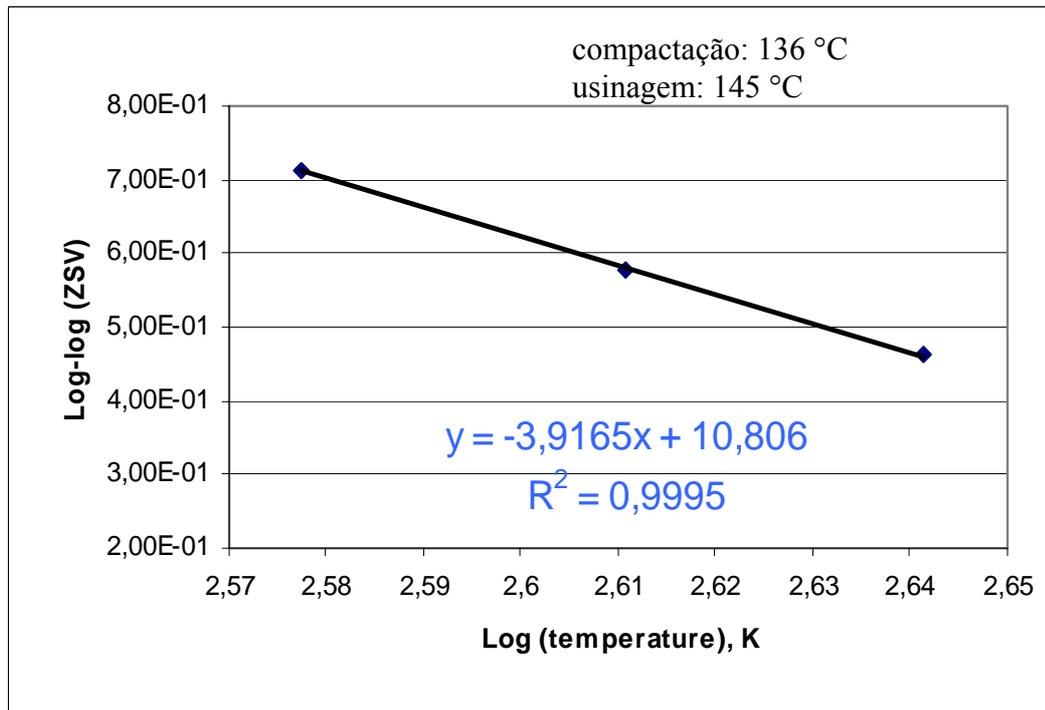
As Figuras de 30a até 30f mostram os resultados dos cálculos das TCU's pelo método ZSV baseados no modelo Cross-Williansons para os asfaltos puros e modificados.



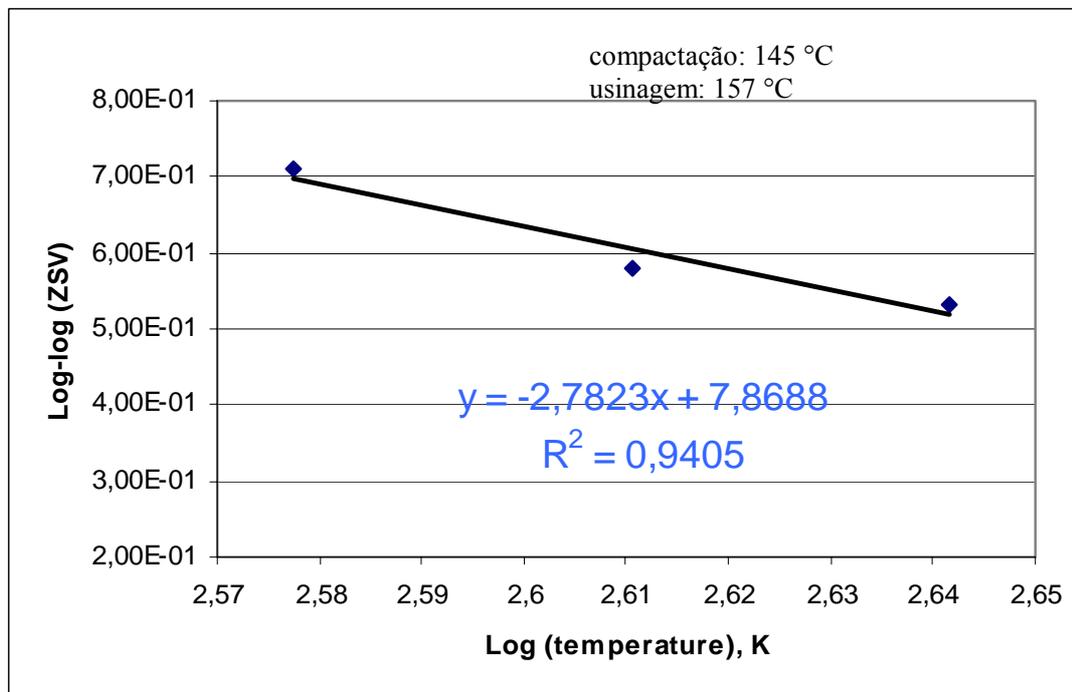
**Figura 30a.** Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPRE pelo ZSV.



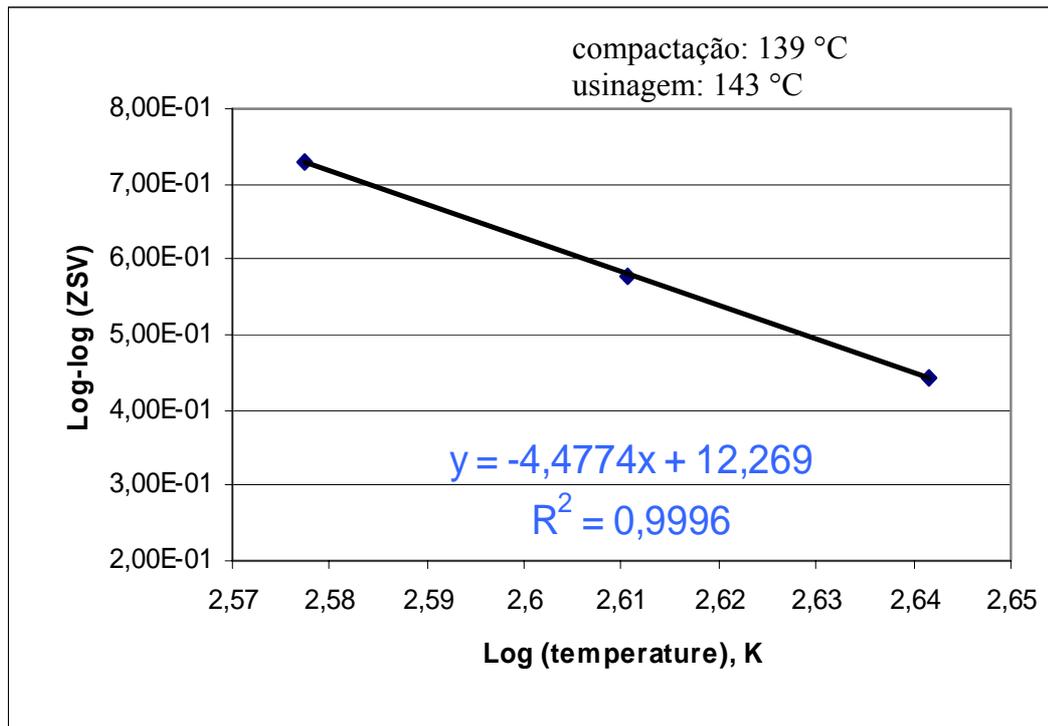
**Figura 30b.** Determinação da temperatura de mistura e compactação do RESBS pelo ZSV.



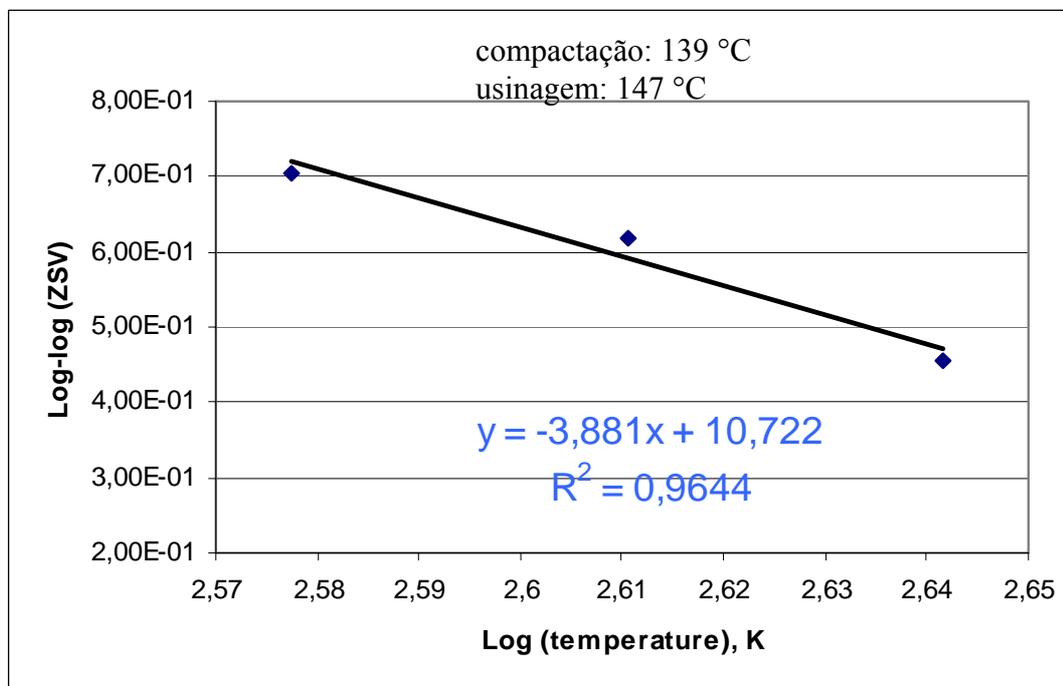
**Figura 30c.** Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPFA pelo ZSV.



**Figura 30d.** Determinação da temperatura de mistura e compactação do FASBS pelo ZSV.



**Figura 30e.** Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPVP pelo ZSV.



**Figura 30f.** Determinação da temperatura de mistura e compactação do VPEVA pelo ZSV.

A Tabela 14 mostra um resumo dos dados obtidos pelos dois métodos empregados neste estudo. Verificou-se um aumento da TCU dos asfaltos com a adição dos polímeros SBS e EVA, com um efeito mais pronunciado quando se analisa pelo método CLVT. Torna-se evidente a discrepância entre os resultados das TCUs pelos dois métodos analisados, quando se trabalha com asfaltos modificados. Para os asfaltos puros, os valores do ZSV são próximos da faixa inicial das TCUs, considerando-se a tolerância admitida para estes valores que é de 10 °C. Verificou-se que os cálculos das TCUs pela metodologia tradicional para o asfalto modificado conduzem a resultados bastante elevados de temperatura, o que acarretaria problemas na aplicação destes materiais asfálticos, não sendo, portanto, aplicável estes valores. O método ZSV parece ser o mais apropriado para esta estimativa, tendo em vista que asfaltos modificados são em geral fluidos pseudoplásticos, cuja viscosidade decresce com a taxa de cisalhamento, propiciando menores TCUs quando comparadas aos valores obtidos pelo método tradicional e dentro da faixa normalmente realizada na prática (145 a 165°C). Os riscos relacionados quando se utilizam altas temperaturas, por exemplo, seriam as formações de fumos excessivos de asfaltos, relativos a segurança operacional, possibilidade de separação térmica do ligante e do polímero, bem como a oxidação excessiva do ligante. Observou-se para todas as amostras que as TUs apresentaram valores superiores as TC's apenas em torno de no máximo 12 °C, o que é desejável. Durante a mistura é importante que se tenha facilidade nas operações para permitir uma eficiente mistura sem segregação e também uma distribuição uniforme do asfalto através do agregado e recobrimento completo deste.

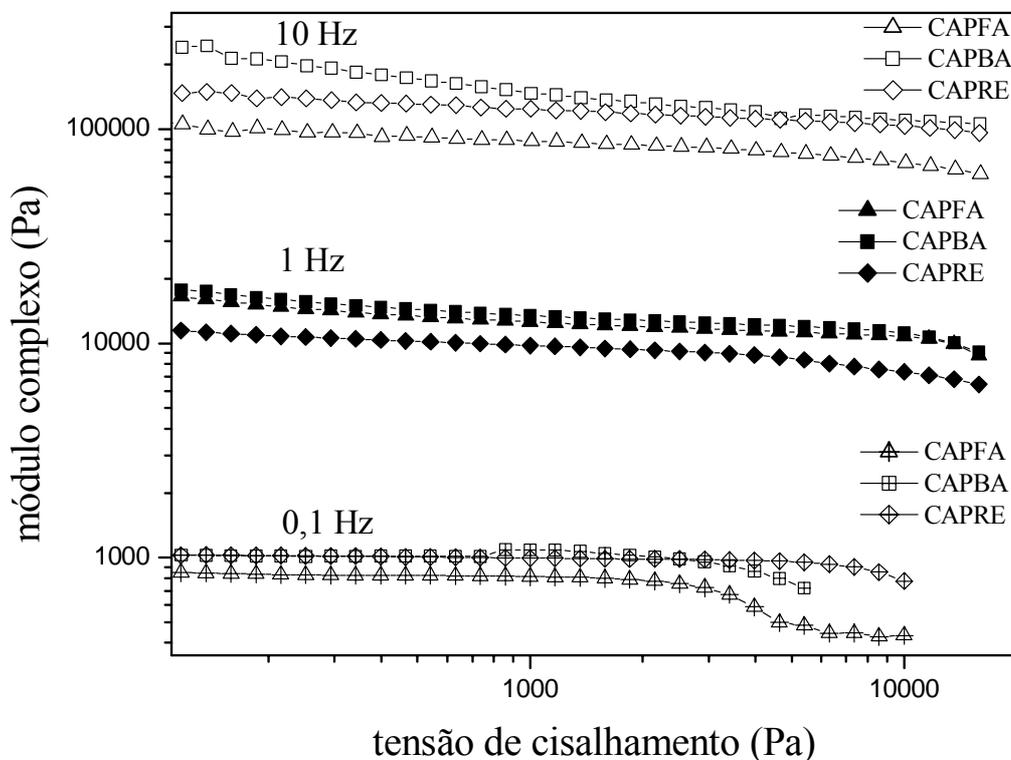
**Tabela 14.** Comparação entre os métodos ZSV e CLVT das TCUs dos asfaltos estudados.

Amostra	Método ZSV		Método CLVT (faixa)	
	TU (°C)	TC (°C)	TU (°C)	TC (°C)
CAPRE	147	138	152 - 159	142 - 147
RESBS	147	139	177 - 183	165 - 170
CAPFA	145	136	152 - 162	143 - 149
FASBS	157	145	185 - 190	173 - 177
CAPVP	143	139	149 - 155	137 - 143
VPEVA	147	139	195 - 200	182 - 187

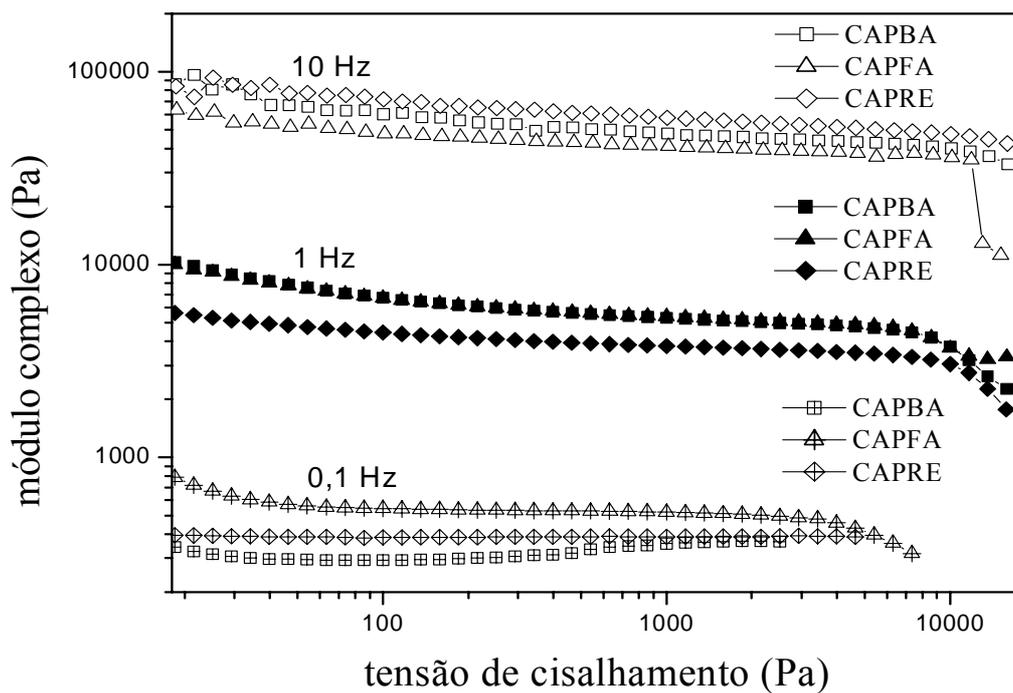
## V.2.5. Ensaios Dinâmico-Mecânicos

### V.2.5.1. Determinação da Região Viscoelástica Linear de Asfaltos

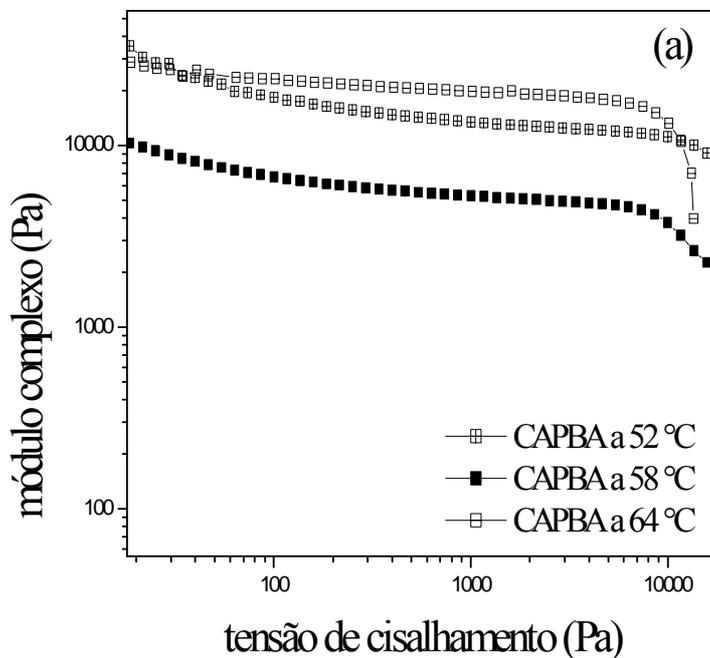
Com o objetivo de se estabelecer a região de viscoelasticidade linear para definir os parâmetros viscoelásticos, construíram-se curvas de módulo complexo em função da tensão de cisalhamento para os CAPs a diferentes temperaturas e frequências. A região da viscoelasticidade linear foi definida pelo intervalo onde o módulo complexo não variou com a tensão de cisalhamento, considerando-se uma precisão de 5 %, à temperatura e frequência constantes (Tabela 15), conforme descrito no estudo SHRP (Anderson, 1994). As Figuras 31 e 32 mostram estes resultados para os CAPBA, CAPRE e CAPFA a 52 e 58 °C (temperaturas que fazem parte da especificação Superpave), respectivamente. Verificou-se que numa mesma temperatura o CAPFA apresentou praticamente o mesmo comportamento do CAPBA para as frequências de 0,1; 1 e 10 Hz e, à medida que se diminui a frequência, diminui a região de viscoelasticidade linear nos três CAPs estudados. A Figura 33 mostra o efeito da temperatura para os CAPBA, CAPRE e CAPFA à frequência de 1 Hz, onde se verifica uma diminuição da região de viscoelasticidade linear à medida que se aumenta a temperatura.



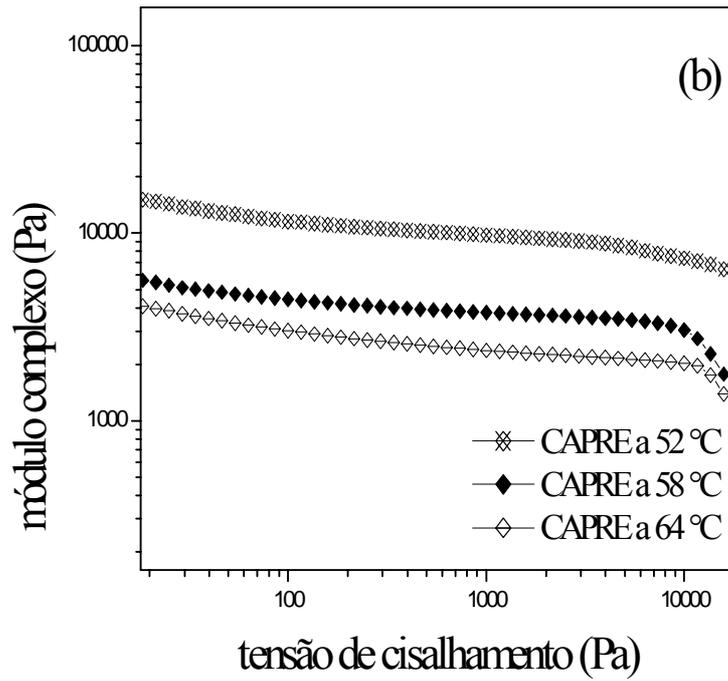
**Figura 31.** Curvas do módulo complexo em função da tensão de cisalhamento dos CAPs puros a 52°C.



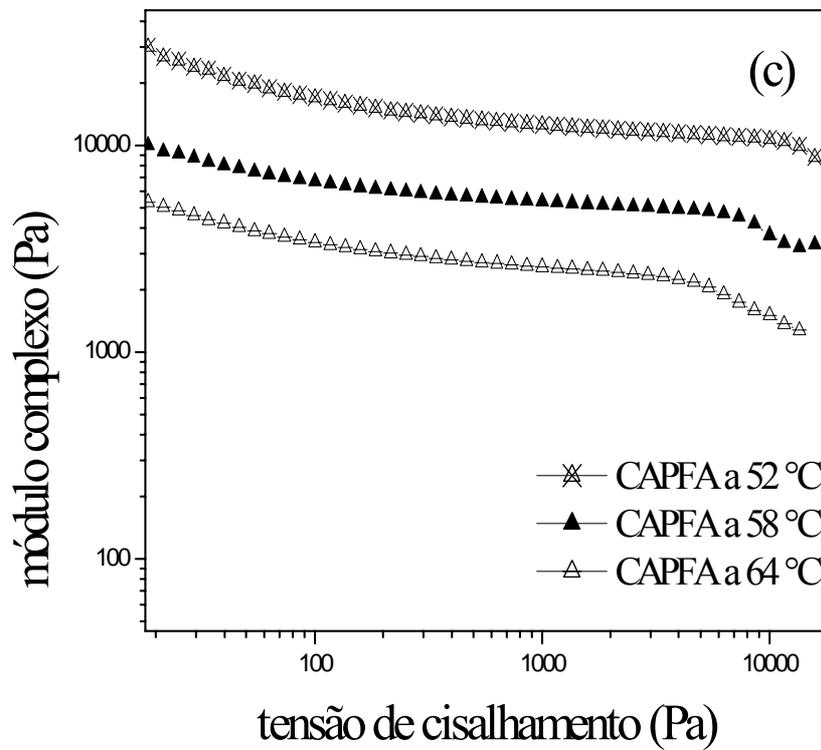
**Figura 32.** Curvas do módulo complexo em função da tensão de cisalhamento dos CAPs puros a 58 °C.



**Figura 33a.** Efeito da temperatura na região de viscoelasticidade linear para o CAPBA.



**Figura 33b.** Efeito da temperatura na região de viscoelasticidade linear para o CAPRE.

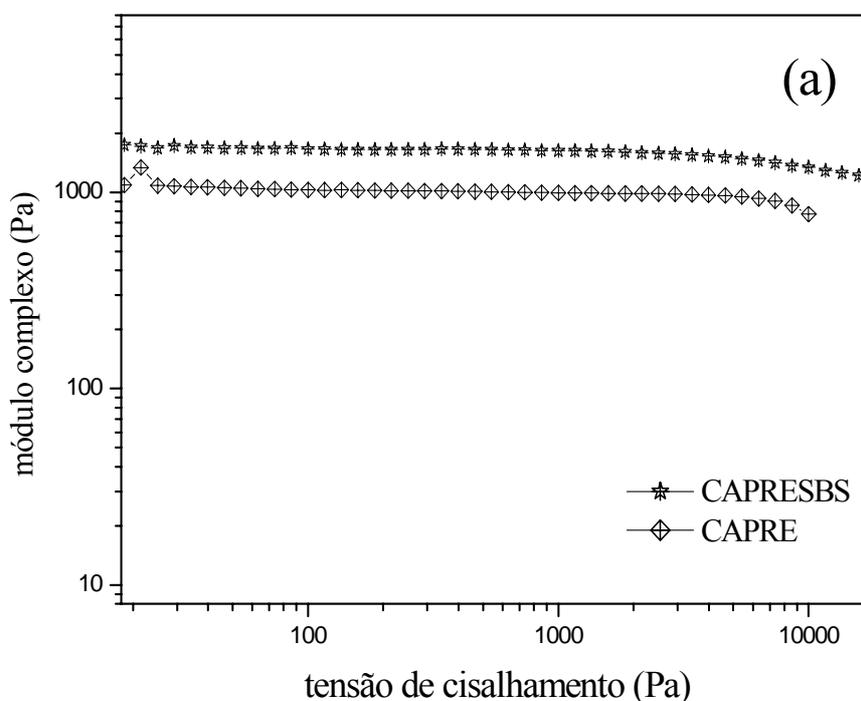


**Figura 33c.** Efeito da temperatura na região de viscoelasticidade linear para o CAPFA.

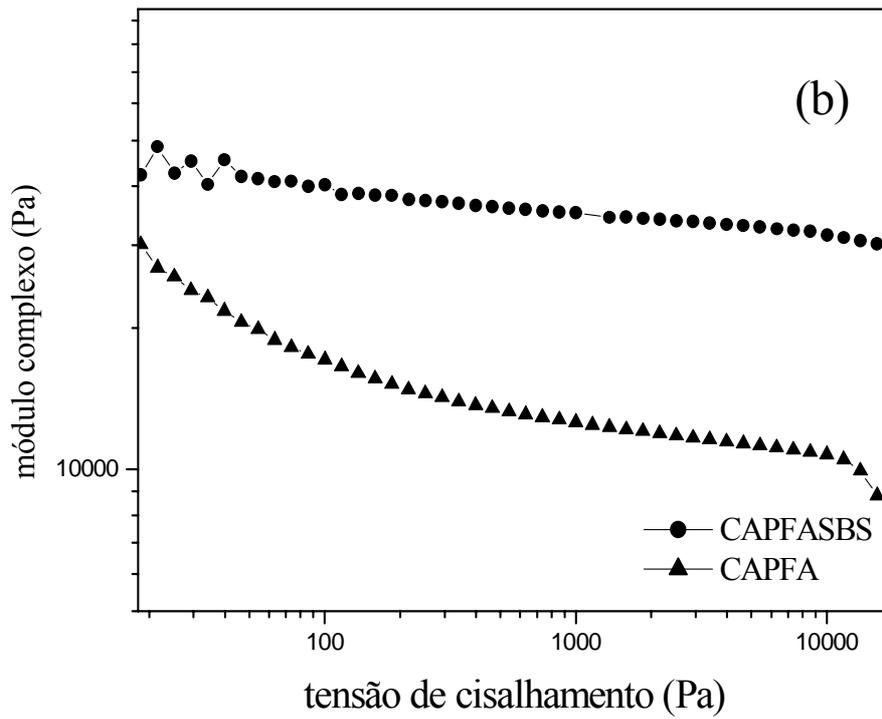
**Tabela 15.** Definição de limites da região viscoelástica linear dos CAPFA, CAPRE e CAPBA.

Amostra	Região Viscoelástica Linear (Pa)					
	52 °C			58 °C		
	0,1 Hz	1 Hz	10 Hz	0,1 Hz	1 Hz	10 Hz
CAPFA	0 - 3.500	0 - >10.000	0 - >10.000	0 - 3.000	0 - 9.000	0 - >10.000
CAPRE	0 - 6.500	0 - >10.000	0 - >10.000	0 - 5.000	0 - 9.000	0 - >10.000
CAPBA	0 - 3.000	0 - >10.000	0 - >10.000	0 - 2.500	0 - 9.000	0 - >10.000

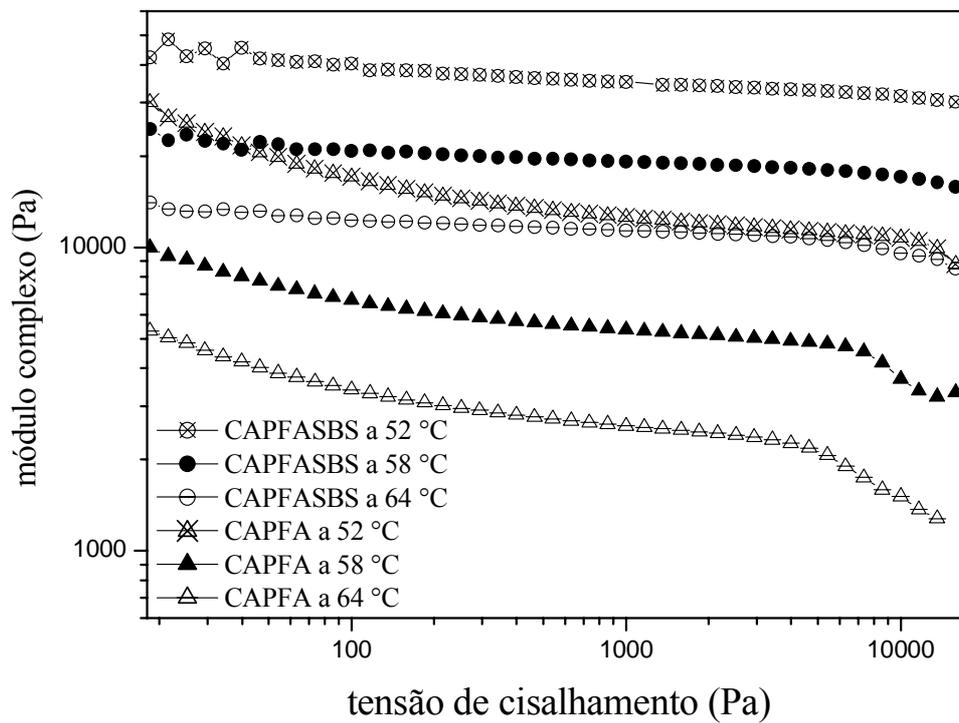
Um estudo semelhante foi realizado para o CAP modificado verificando-se o efeito do SBS nos CAPFA e CAPRE. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 34. Observou-se que o SBS alargou a região de viscoelasticidade linear dos CAPFA e CAPRE. A avaliação do efeito da temperatura para o CAP modificado mostrou que a região de viscoelasticidade linear também foi reduzida com o aumento da temperatura (Figura 35).



**Figura 34a.** Efeito do SBS na região de viscoelasticidade linear do CAPRE.



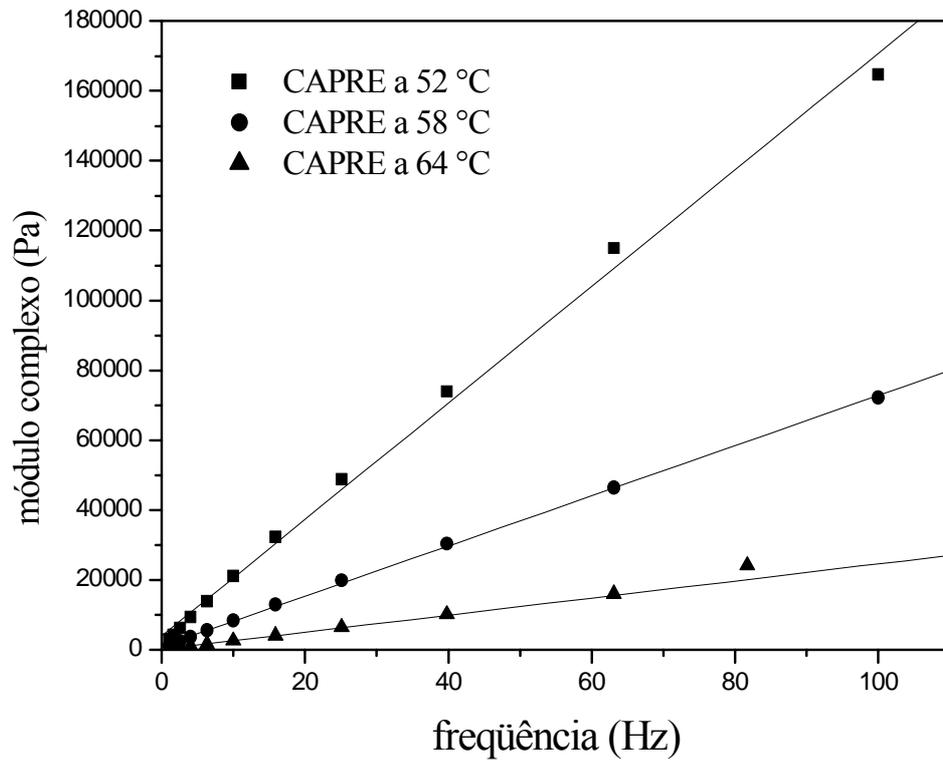
**Figura 34b.** Efeito do SBS na região de viscoelasticidade linear do CAPFA.



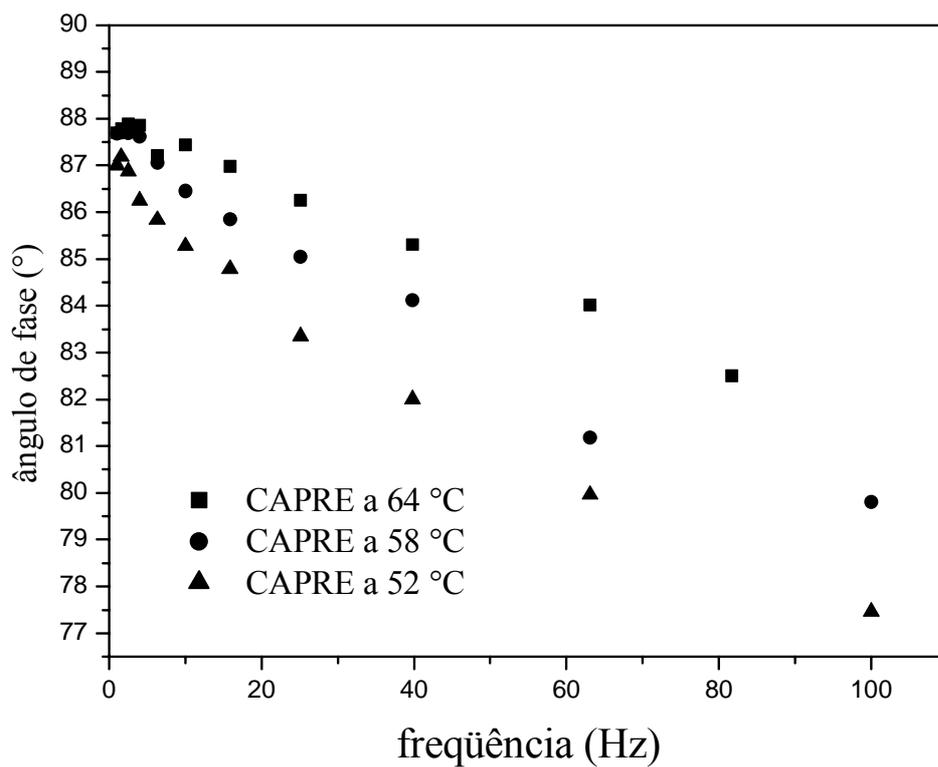
**Figura 35.** Efeito da temperatura na região de viscoelasticidade linear do CAPFA e FASBS.

### V.2.5.2. Determinação de Parâmetros Viscoelásticos Dinâmicos

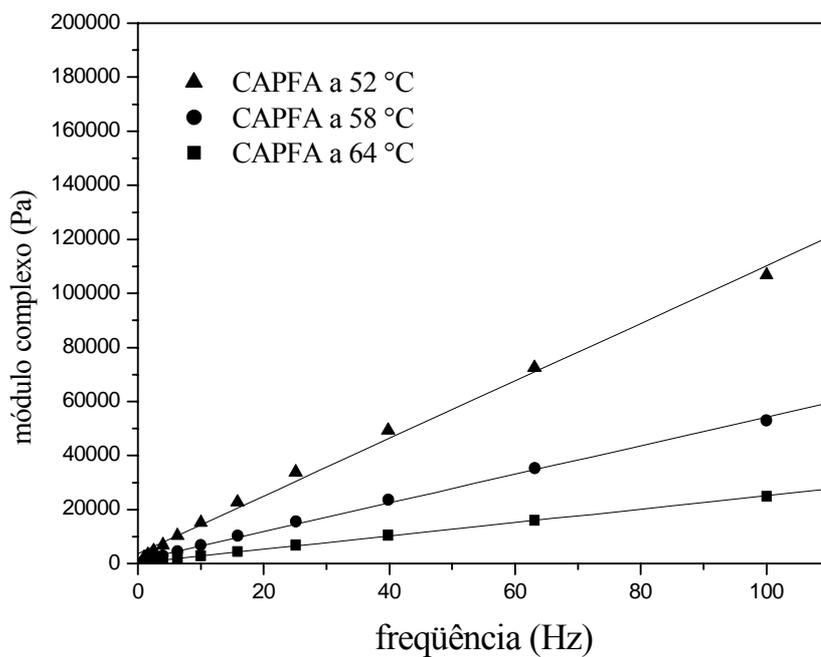
O efeito da frequência no módulo complexo e no ângulo de fase é ilustrado nas Figuras 36 e 37 para o CAPRE e Figuras 38 e 39 para o CAPFA, respectivamente. Observou-se um aumento linear do  $G^*$  e uma diminuição praticamente exponencial do  $\delta$  com o aumento da frequência para os dois CAPs estudados nas temperaturas de 52, 58 e 64 °C.



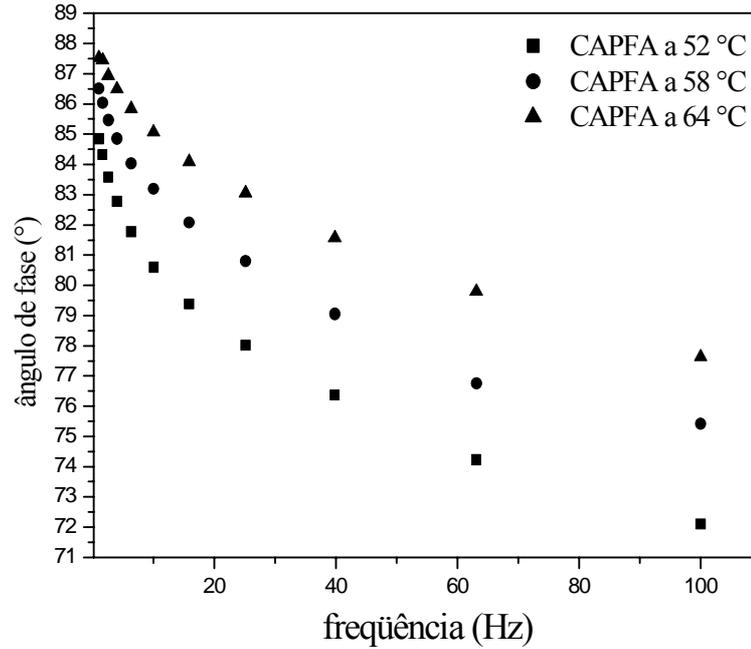
**Figura 36.**  $G^*$  em função da frequência do CAPRE às temperaturas de 52, 58 e 64 °C.



**Figura 37.**  $\delta$  em função da frequência para o CAPRE às temperaturas de 52, 58 e 64 °C.



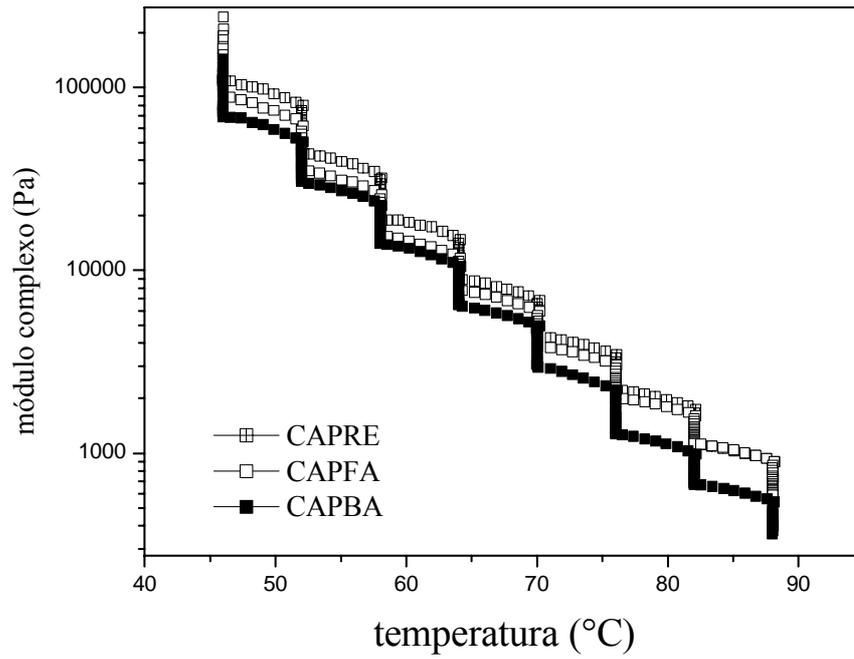
**Figura 38.**  $G^*$  em função da frequência do CAPFA às temperaturas de 52, 58 e 64 °C.



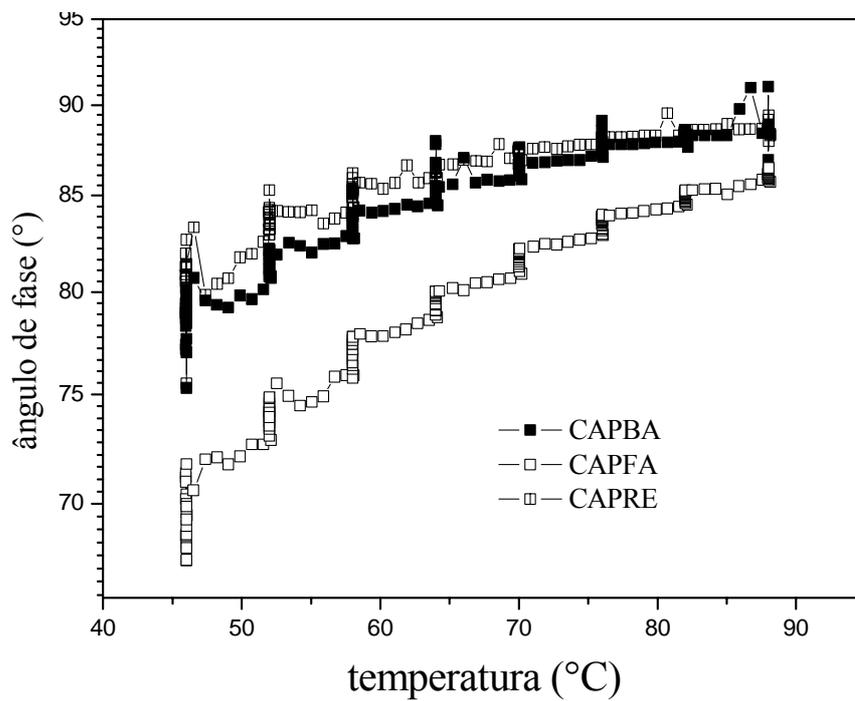
**Figura 39.**  $\delta$  em função da frequência para o CAPFA às temperaturas de 52, 58 e 64°C.

A partir das Figuras 36 a 39, observou-se que o CAPFA oriundo de petróleo naftênico com maior teor de asfaltenos apresenta melhor susceptibilidade térmica do que o CAPRE (menor variação do módulo com a temperatura) e maior elasticidade tendo em vista os menores valores do ângulo de fase a mesma temperatura.

O estudo do módulo complexo e ângulo de fase em função da temperatura a 1,6 Hz está demonstrado nas Figuras 40 e 41 para os CAPBA, CAPFA e CAPRE. Observou-se um comportamento semelhante para os três tipos de asfaltos. O módulo complexo diminuiu e o ângulo de fase aumentou com o acréscimo da temperatura, porém os valores de módulo diferiram para os três tipos de CAP.

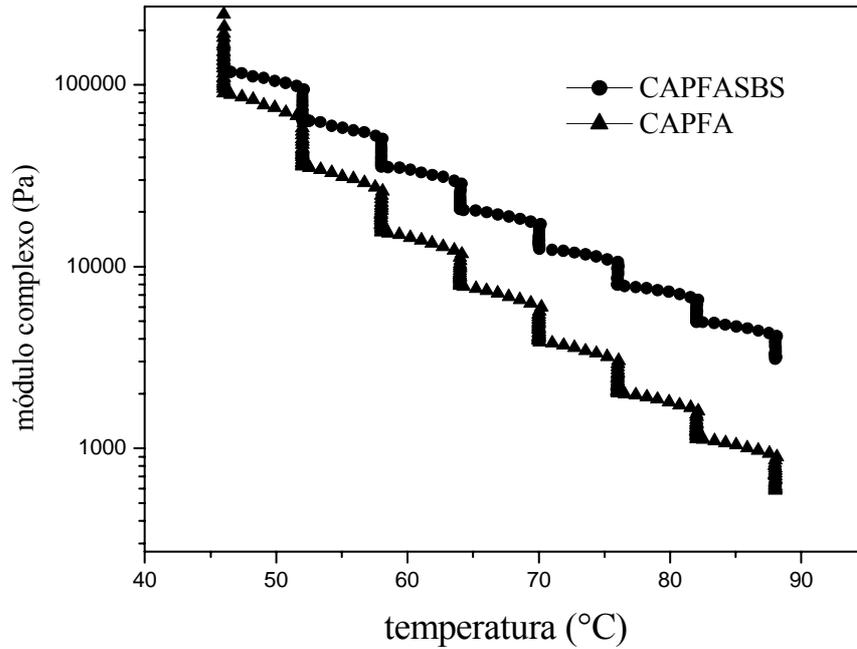


**Figura 40.**  $G^*$  em função da temperatura para o CAPFA, CAPRE e CAPBA.

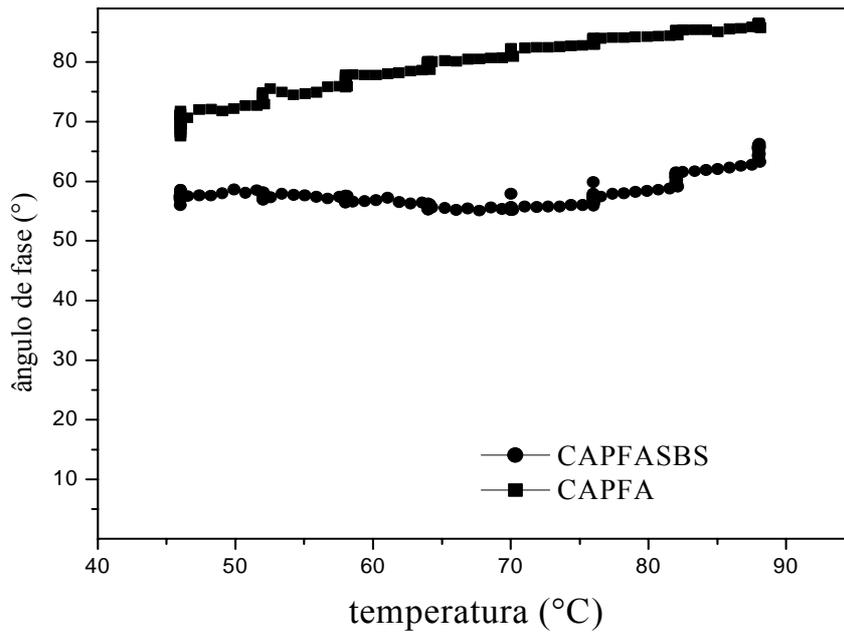


**Figura 41.**  $\delta$  em função da temperatura para o CAPFA, CAPRE e CAPBA.

O efeito do SBS no módulo complexo e no ângulo de fase é mostrado nas Figuras 43 e 44. Observou-se que o SBS aumentou o módulo complexo e diminuiu o ângulo de fase, conferindo assim ao CAP uma maior rigidez e elasticidade. Logo, considerando a melhoria destas propriedades, a incorporação do SBS ao CAP foi positiva.



**Figura 42.**  $G^*$  em função da temperatura para o CAPFA e CAPFASBS.



**Figura 43.**  $\delta$  em função da temperatura para o CAPFA e CAP FASBS.

### V.2.5.3. Determinação do Grau de Desempenho

Os valores obtidos do PG para os CAPs puros e modificados estão mostrados na Tabela 16. As Figuras 44 e 45 mostram a variação do parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$  em função da temperatura, antes do RTFOT, para os CAPs puros e FASBS, respectivamente. O valor considerado foi o menor valor de temperatura, obtido após o RTFOT, baseado no ASTM D6373 (1999). Pela especificação, o PG é a temperatura na qual o valor de  $G^*/\text{sen}\delta$  é superior a 1,0 kPa antes do RTFOT e superior a 2,2 kPa após o RTFOT. Considerando-se que foi encontrado um valor maior de temperatura para os CAPs modificados por SBS, pode-se dizer que o SBS aumentou o PG destes. O parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$  é associado à deformação permanente que ocorre em pavimentos asfálticos. Logo, os resultados indicam que o SBS aumentou a resistência à deformação permanente dos asfaltos estudados.

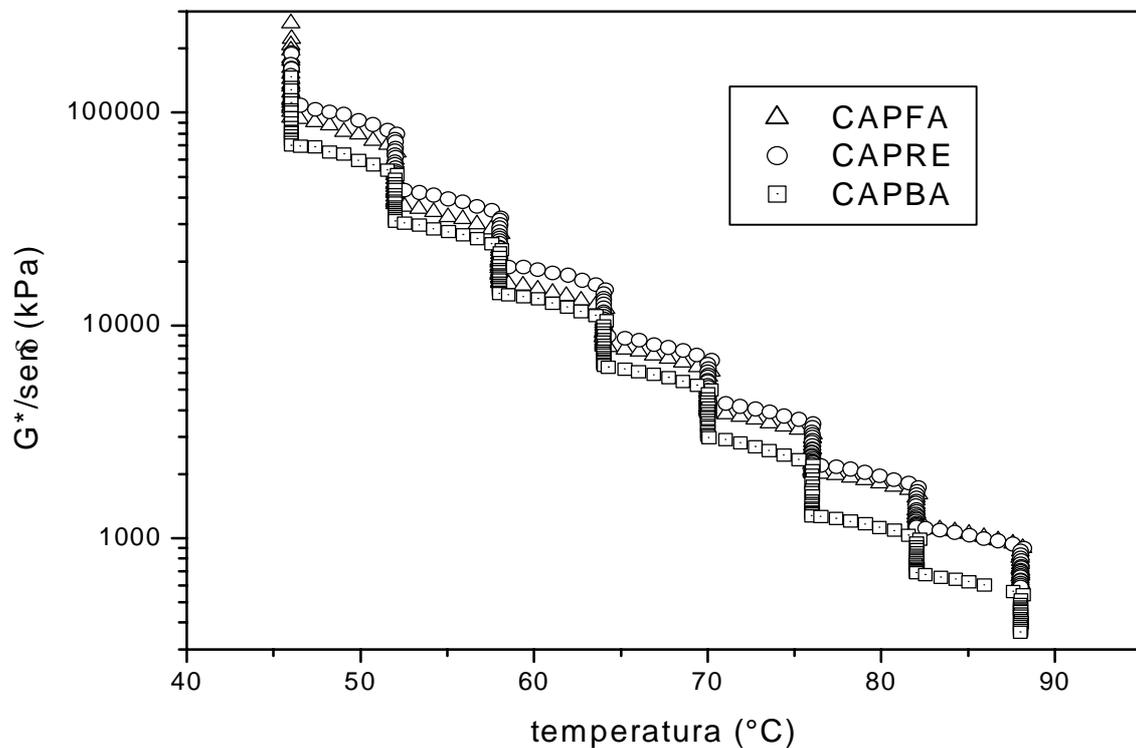
Os valores de grau de desempenho apresentados na Tabela 16 para os CAPs puros e modificados estão mais altos do que os reportados em literatura (Leite e Tonial, 1994; Blankenship, 1998; Leite, 1999) que mostram valores de 6 a 12°C abaixo dos encontrados neste trabalho. Vale ressaltar ainda a pouca precisão deste ensaio (AASHTO TP 5), cuja faixa de reprodutibilidade aceitável é de 29,1 a 31,3 % do valor médio. Aplicando este valor aos resultados aqui obtidos verifica-se que a diferença é de 12 °C enquanto que o valor máximo aceitável seria de 20 °C, ou seja, ainda dentro da reprodutibilidade do método.

**Tabela 16.** Classificação dos CAPs por grau de desempenho do ligante.

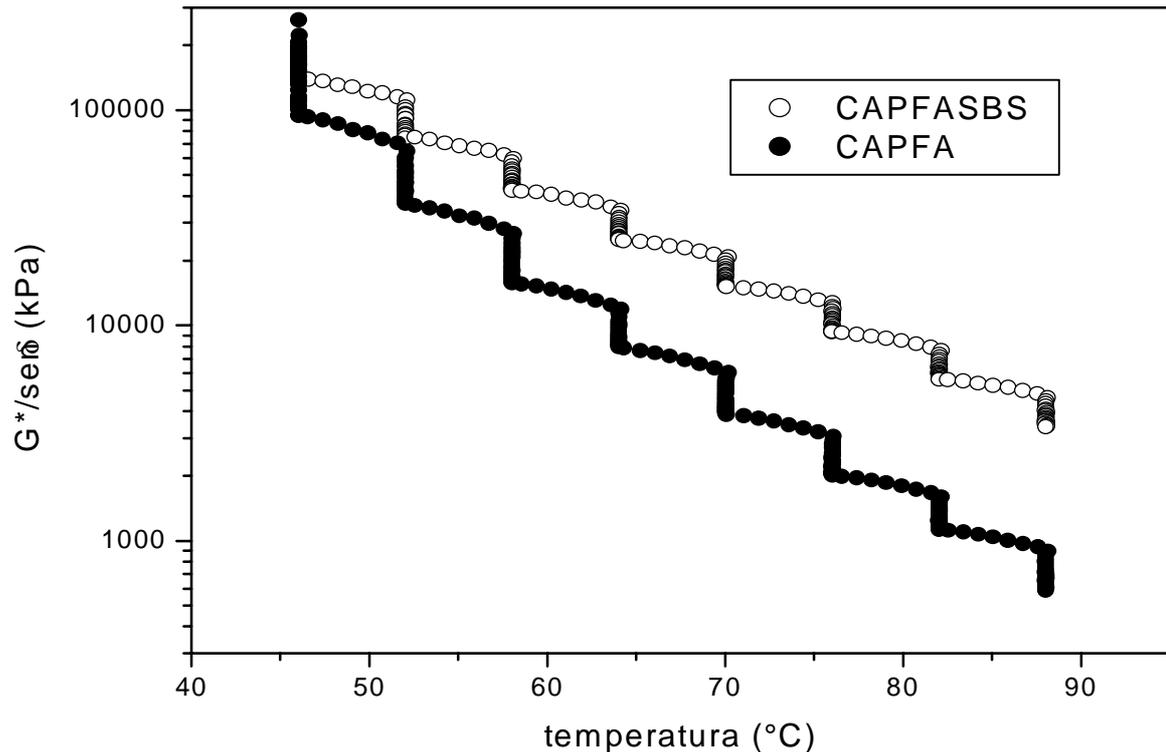
Amostra	CAPFA	CAPFASBS	CAPRE	CAPRESBS	CAPBA
Temperatura, °C antes do RTFOT ( $G^*/\text{sen}\delta > 1$ kPa)	82	> 88	76	82	76
Temperatura, °C após o RTFOT ( $G^*/\text{sen}\delta > 2,2$ kPa)	76	82	76	82	70
PG	76	82	76	82	70

O grau de desempenho dos ligantes mostrado na Tabela 16 é relativo apenas à classificação conhecida nas especificações Superpave como “grau à alta temperatura”.

Isto significa que os ligantes possuem propriedades físicas adequadas no máximo até estas temperaturas. Esta deve ser a temperatura mais elevada esperada no pavimento, correspondente ao clima da região. Em regiões de clima quente como o Nordeste a classificação feita apenas por este parâmetro é aceitável. Como se trata de um asfalto novo também foi determinado para o CAPFA o segundo número da especificação Superpave para o grau de desempenho, freqüentemente chamado de “grau à baixa temperatura”. O valor de temperatura obtido para o CAPFA no reômetro de fluência em viga foi -12 °C, o que classifica o CAPFA como PG -22 para o grau a baixa temperatura (Tabela 5). Ficando então na classificação geral como PG 76 - 22, significando que o ligante possui propriedades físicas adequadas no pavimento até a temperatura máxima de 76 °C e mínima de -22 °C.



**Figura 44.** Curvas de  $G^*/\text{sen}\delta$  em função da temperatura para os CAPs puros.

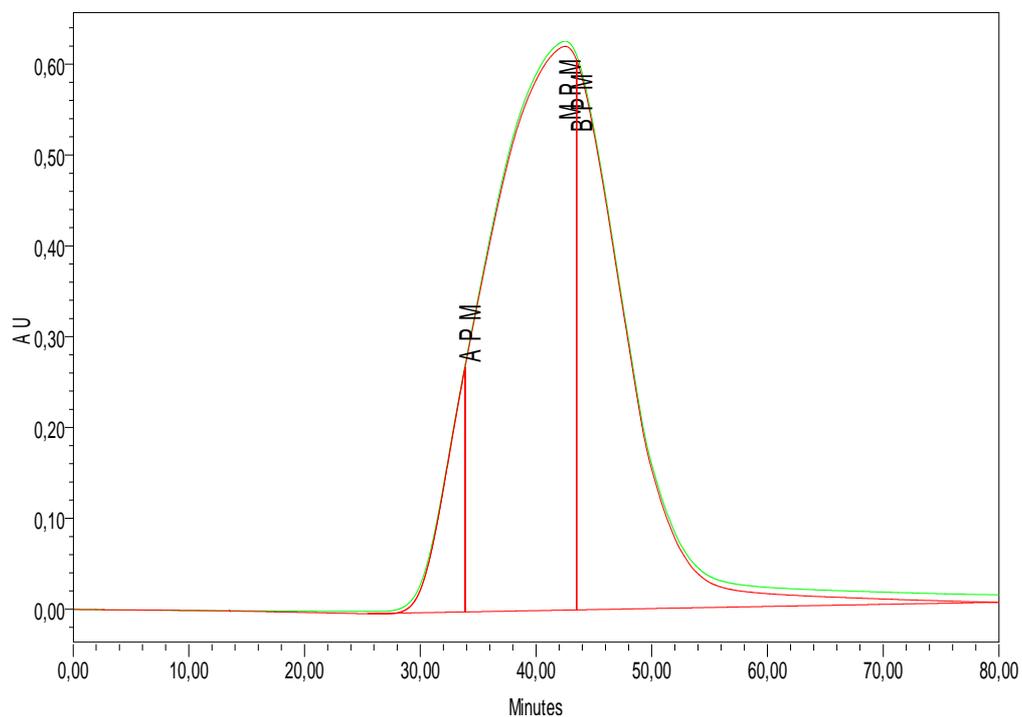


**Figura 45.** Curvas de  $G^*/\text{sen}\delta$  em função da temperatura para o CAPFA e FASBS.

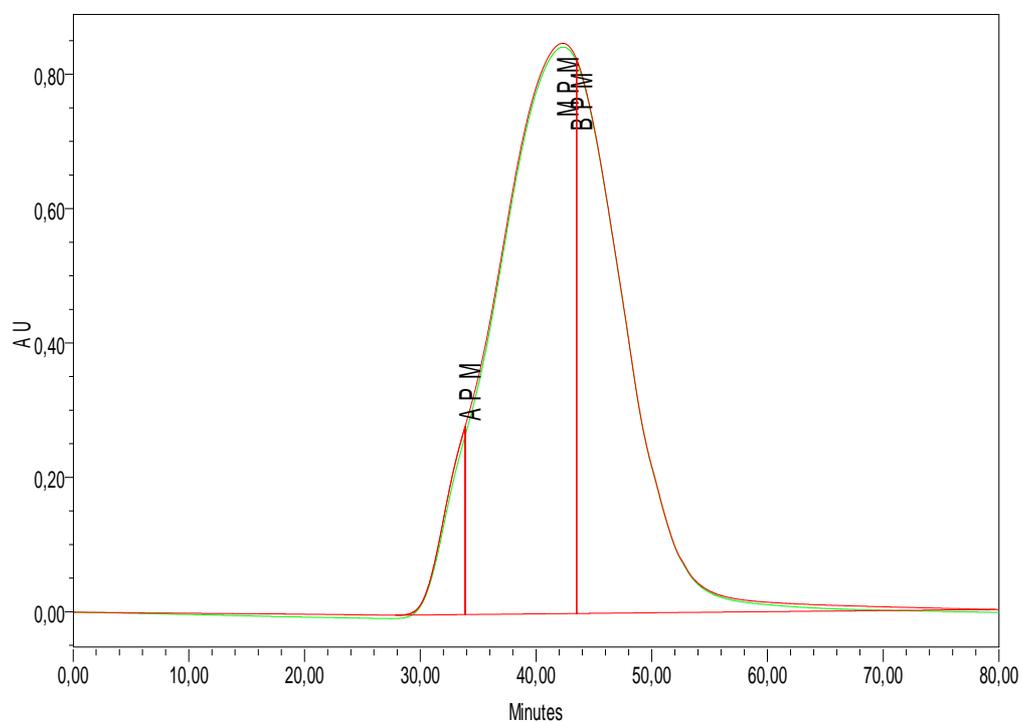
#### V.2.6. Cromatografia de Permeação em Gel

Os resultados dos ensaios de GPC são apresentados nas Figuras 46 até 51 (laudos no Anexo I). Nas Figuras 52 e 53 são mostrados os cromatogramas obtidos para os CAPs puros e modificados com SBS. Nos seis cromatogramas, estão definidas as regiões de distribuição de baixo, médio e alto peso molecular e algumas indicações da existência de associações intermoleculares, conforme sugerido pelo programa de estudos SHRP. Foram observados picos de formato bimodal e trimodal indicando a presença de populações de pesos moleculares distintos, bem como a evidência de associação intermolecular na região de alto peso molecular, à esquerda do cromatograma, sugerida pelo estudo SHRP. A partir dos resultados mostrados nos laudos de GPC (Figuras 46 a 51), observou-se que os CAPs dos petróleos Fazenda Alegre e Bachaquero apresentaram maiores teores de compostos de alto peso molecular. Os CAPs processados na REVAP e REDUC apresentaram um teor menor. Verifica-se, portanto, através da técnica de GPC, a possibilidade de identificação de um determinado CAP, considerando que estes, dependendo da origem do petróleo e/ou processo de refino, têm características próprias. Um pequeno pico a esquerda, observado nas

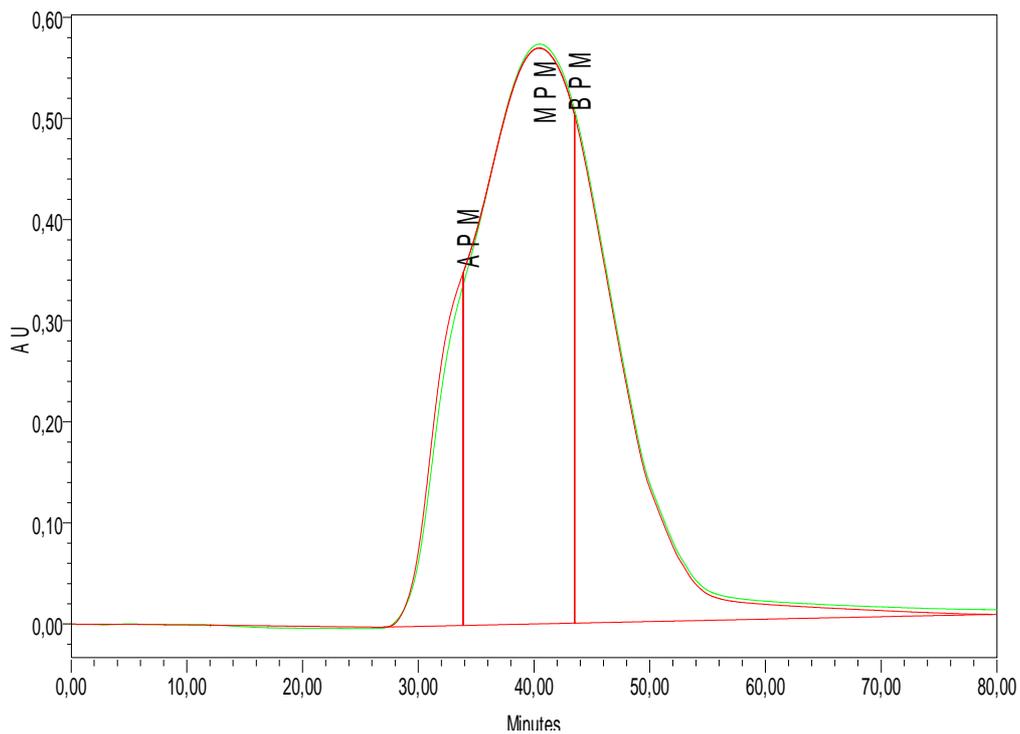
amostras de FASBS e RESBS (Figuras 52 e 53), foi atribuído à presença do polímero SBS que apresenta uma faixa de peso molecular alta, com polidispersão de 1,2.



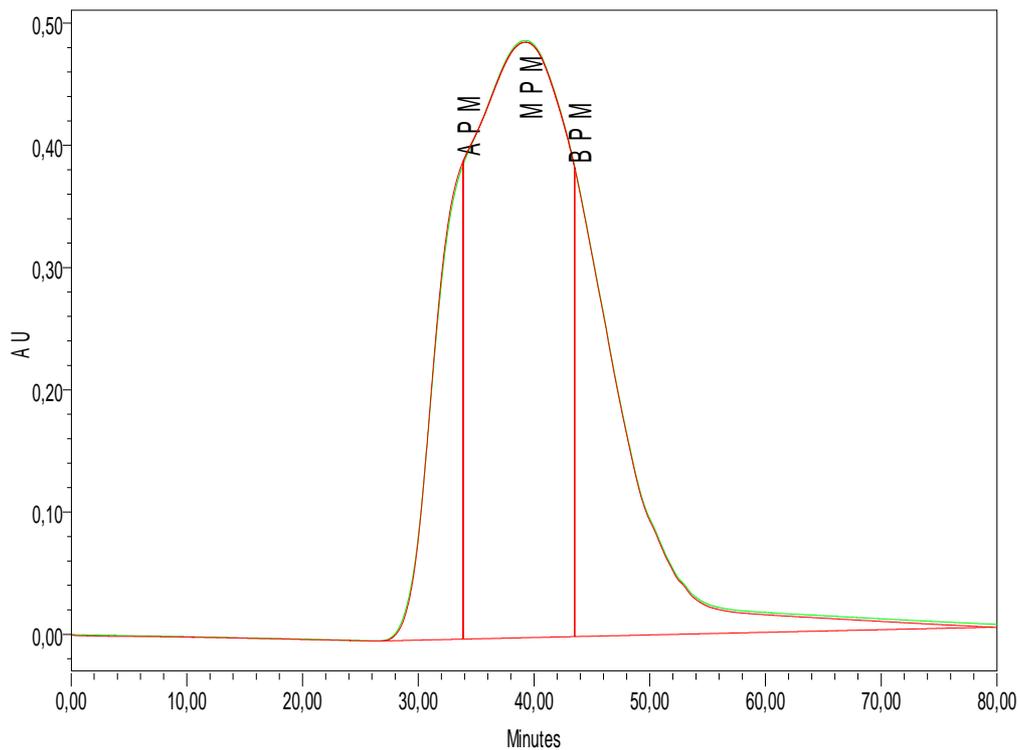
**Figura 46.** Cromatograma da amostra CAPVP.



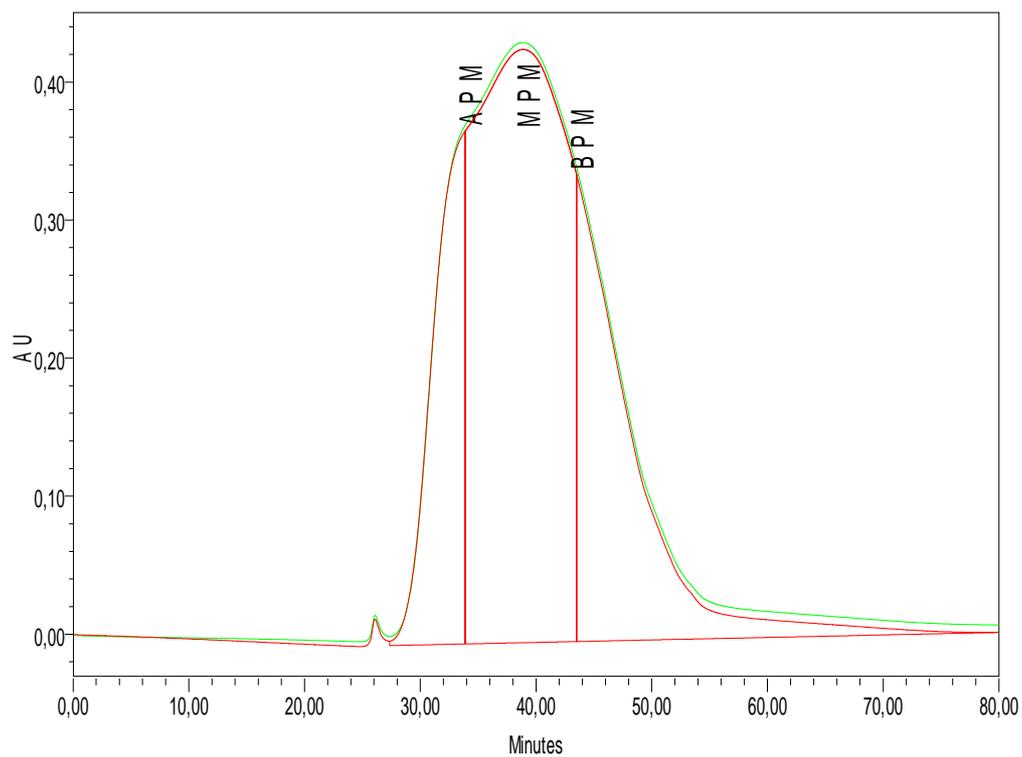
**Figura 47.** Cromatograma da amostra CAPRE.



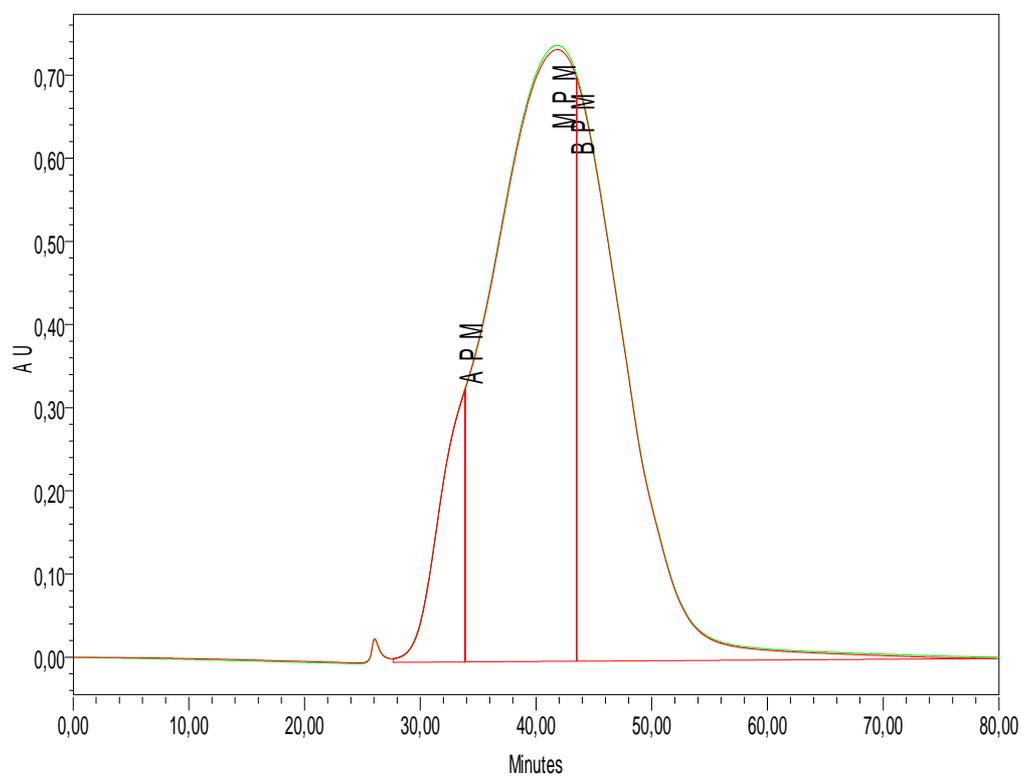
**Figura 48.** Cromatograma da amostra CAPBA.



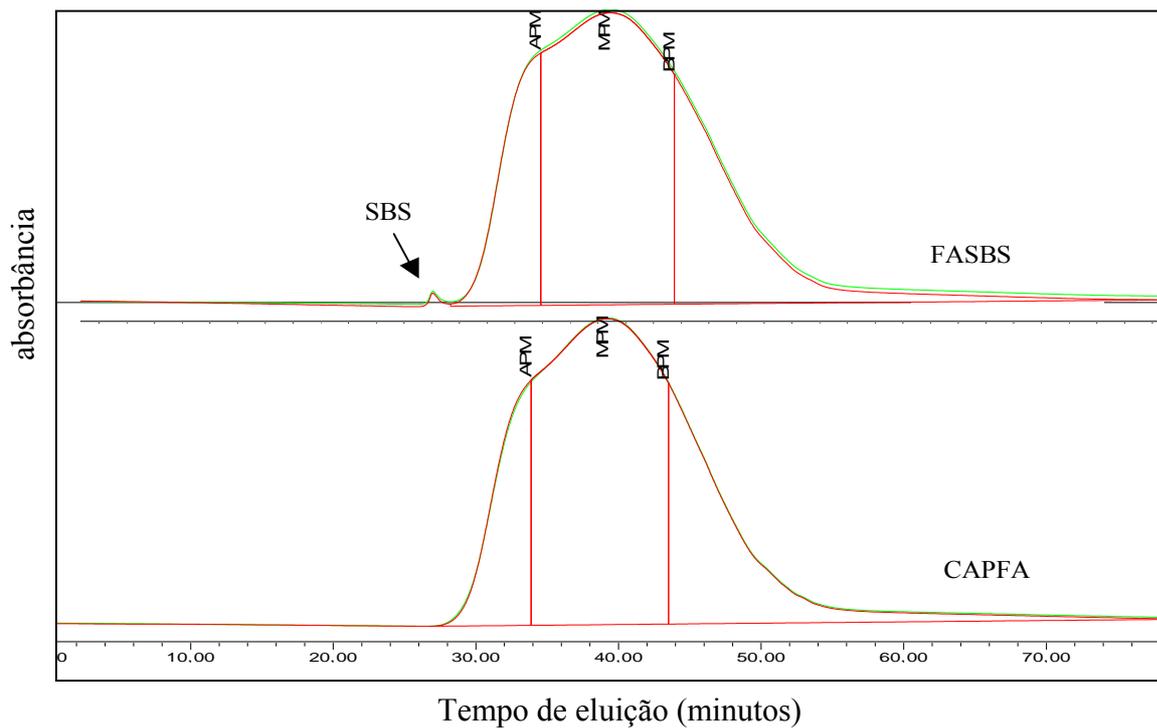
**Figura 49.** Cromatograma da amostra CAPFA.



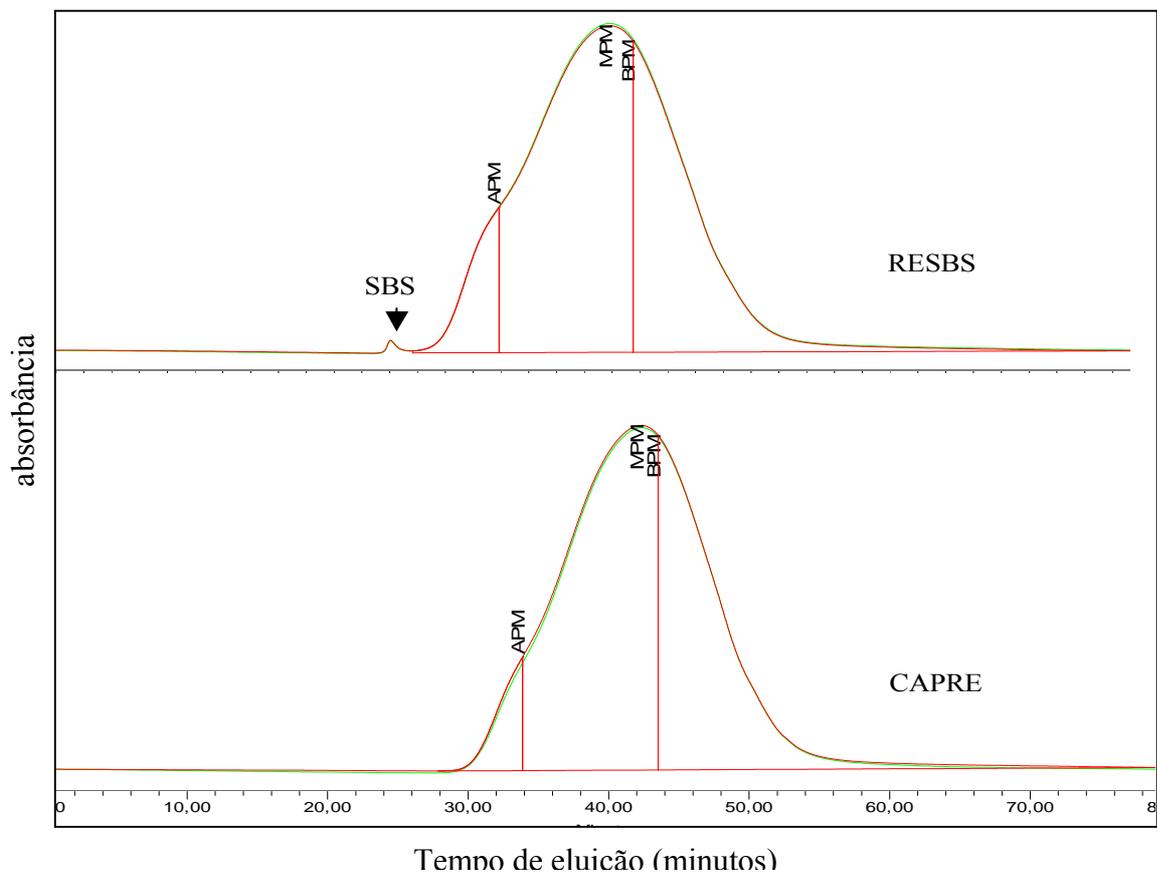
**Figura 50.** Cromatograma da amostra FASBS.



**Figura 51.** Cromatograma da amostra RESBS.



**Figura 52.** Cromatogramas das amostras de CAPFA e FASBS.



**Figura 53.** Cromatogramas do CAPRE puro e modificado por SBS.

### V.2.6.1. Correlação do HP-GPC com Ensaio Reológicos.

Os dados obtidos nos ensaios de GPC e reologia são mostrados na Tabela 17. Os resultados indicaram que asfaltos que apresentavam altos valores de viscosidade a 135 °C possuíam altos teores de moléculas de alto peso molecular (APM). Considera-se, portanto, que existe uma correlação da viscosidade com o teor de frações de alto peso molecular nos CAPs estudados. A presença do SBS influenciou significativamente na viscosidade dos CAPs modificados. Quanto ao grau de desempenho (PG), não se observou qualquer correlação com os outros valores, pois, por exemplo, o CAPBA apresentou um alto teor de APM, porém um valor menor de PG quando comparado ao CAPRE.

**Tabela 17.** Dados obtidos a partir de ensaios de GPC e reologia.

Amostra	CAPRE	RESBS	CAPFA	FASBS	CAPVP	CAPBA
APM > 3700, %	4,9	8,1	14,9	16,7	6,4	11,1
425 < MPM < 3700, %	56,5	56,9	58,6	56,7	57,3	57,7
BPM < 425, %	38,6	35,1	26,5	26,6	36,3	31,2
Viscosidade a 135 °C, cP	430	1700	515	1723	360	475
PG	76	82	76	82	76	70

### V.2.7. Ressonância Magnética Nuclear

A caracterização estrutural por RMN foi mais uma ferramenta utilizada para elucidar a estrutura química dos asfaltos. Os asfaltos CAPFA e CAPRE foram analisados por  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Os espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do CAPFA, respectivamente, estão mostrados nas Figuras 54 e 55. As Figuras 56 e 57 mostram os espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do CAPRE, respectivamente.

Aparentemente, os espectros de  $^1\text{H}$  dos dois tipos de asfalto apresentaram-se semelhantes entre si, bem como quando comparados a asfaltos americanos estudados no programa SHRP, que, por sua vez, apresentaram-se idênticos. As atribuições dos espectros de  $^1\text{H}$  dos asfaltos CAPFA e CAPRE são mostradas em uma única tabela (Tabela 18), uma vez que apresentaram espectros semelhantes. Os espectros foram divididos em regiões alifáticas e aromáticas. No espectro de próton, a região de

integração de 1 a 5 ppm foi atribuída a próton de natureza alifática e a região de 6 a 10 ppm a prótons de natureza aromática. Em materiais menos complexos, picos individuais na região alifática do próton podem ser facilmente identificados. No caso do asfalto, que é uma macromolécula complexa, torna-se difícil a definição das estruturas. Na avaliação realizada, foi possível observar as características estruturais relativas a compostos naftênicos, aromáticos, saturados, olefinas e heteroátomos como oxigênio e enxofre.

Na região alifática a aproximadamente 1,25 ppm, foi observado um pico que foi atribuído a prótons de CH<sub>2</sub> em cadeia longa. O pico observado em torno de 2 ppm, pode ser atribuído à ressonância de compostos benzílicos ou a prótons de hidrogênios alifáticos. Picos sobrepostos observados entre 1,8 a 4,2 ppm foram atribuídos a prótons adjacentes a heteroátomos. Não foram observados prótons  $\alpha$ , também chamados de prótons benzílicos, e de particular interesse porque são susceptíveis à oxidação e podem ser importantes na avaliação da oxidação dos asfaltos. Infelizmente, encontram-se sobrepostos, devido a grande variedade de prótons e vizinhanças presentes, como pode ser visto na Figura 58. Uma estimativa, entretanto, pode ser feita calculando-se a razão entre 2 e 5 ppm (incluindo os benzílicos) e os prótons de toda a região alifática. Esta razão pode ser útil na investigação de amostras oxidadas.

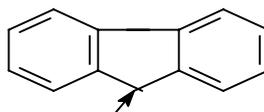
Observou-se nos espectros de <sup>13</sup>C a mesma semelhança espectral para os asfaltos CAPFA e CAPRE, do mesmo modo que observou-se nos espectros de <sup>1</sup>H dos mesmos. Também foi feita uma comparação com outros asfaltos estudados no programa SHRP, e observou-se que todos são muito semelhantes, tratando-se de seus espectros. Para melhor avaliação, as regiões alifática e aromática foram definidas. A região entre 5 e 66 ppm foi definida como a região alifática dos espectros de <sup>13</sup>C e a região aromática de 110 a 160 ppm. A região aromática apresentou picos alargados e mal definidos. Um pico a aproximadamente 76 ppm foi atribuído ao clorofórmio que foi utilizado na preparação das amostras. A região alifática apresentou-se melhor definida e as atribuições dos picos dessa região estão mostradas na Tabela 19. Utilizou-se também a técnica de DEPT 135 para auxiliar na identificação da região alifática. O espectro de DEPT 135 do CAPFA pode ser visto na Figura 56. No espectro, foram observados grupos metis, metinos com sinais positivos e grupos metilenos com sinais negativos.

Em virtude de não serem detectadas diferenças nas estruturas do CAPFA e CAPRE pelo espectro de <sup>13</sup>C, utilizou-se a técnica de GATED inverso <sup>13</sup>C para o cálculo de parâmetros (% carbono aromático e % carbono alifático). Com este procedimento foi

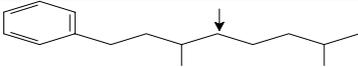
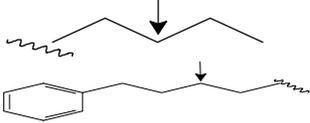
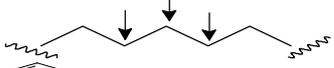
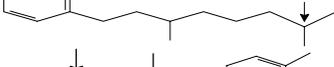
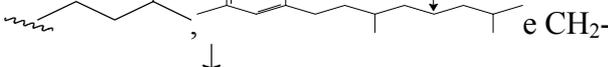
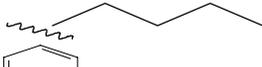
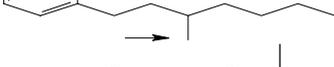
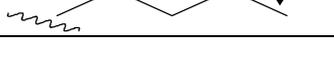
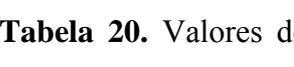
possível fazer uma distinção entre os dois tipos de asfalto. Os resultados do valor da percentagem de carbono aromático e alifático dos asfaltos são mostrados na Tabela 20. Os resultados mostraram que os teores de carbono aromático diferiram, certamente, devido ao fato que os asfaltos estudados se originam de diferentes fontes do petróleo.

**Tabela 18.** Atribuições dos picos do espectro RMN de  $^1\text{H}$  do CAPFA e CAPRE (Jennings e Pribanic, 1991)

Descrição	Faixa, ppm
Qualquer $\text{CH}_3$ , exceto $\alpha$ ou $\beta$ aromáticos; $\text{CH}_2$ em cicloalcanos e substituintes naftênicos	0 - 1
$\text{CH}_2$ em cadeia longa	1,25
$\text{CH}_2$ e $\text{CH}$ que não seja $\alpha$ aromático e $\text{CH}_3$ $\beta$ aromáticos	1 - 2
$\text{CH}_2$ $\beta$ aromáticos e de $\text{CH}$ em hidroaromáticos	1,5 - 2,0
H aromático (H benzílicos) e outros H alifáticos	2
H $\alpha$ aromáticos	2 - 5
	3,4 - 4,5
H $\alpha$ aromáticos entre 2 aromáticos, ex:	
Olefinas	4,5 - 6
Aromáticos, OH	5 - 10
$\text{SCH}_n$ , $(\text{CH})_n\text{COOH}$ ( $n=1$ ou $2$ )	1,8 - 3,0
$\text{OCH}_n$	3,5 - 4,2

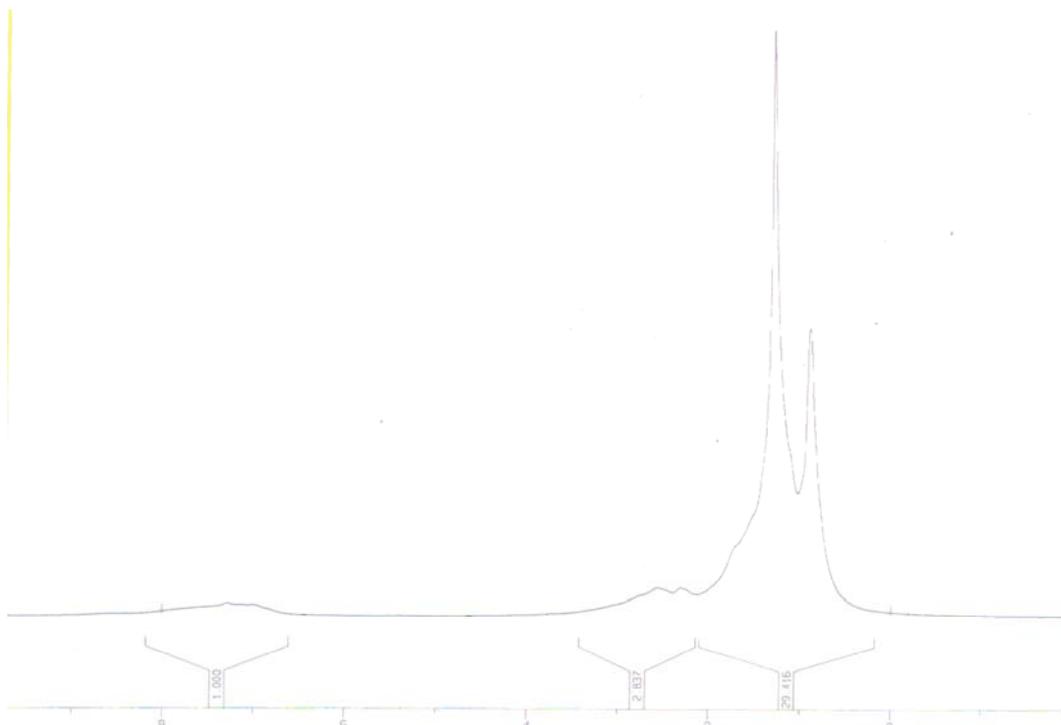


**Tabela 19.** Atribuições dos picos do espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  do CAPFA e CAPRE (SHRP, 1991).

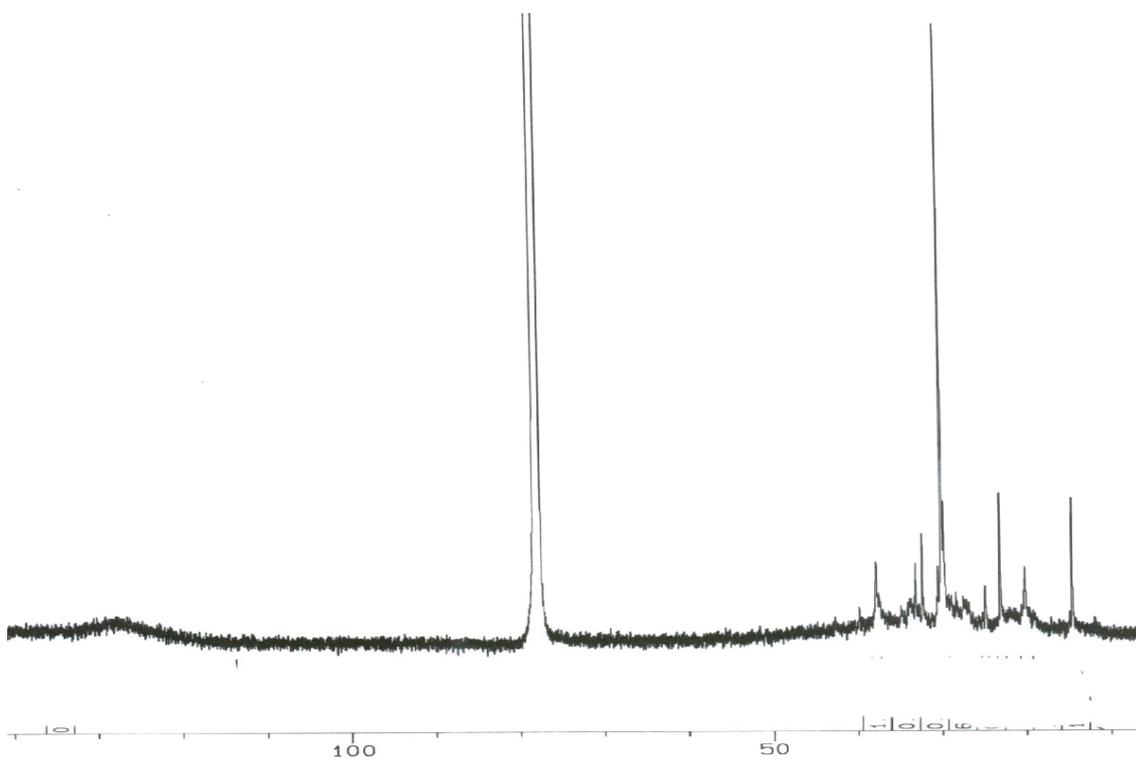
Estrutura	Deslocamento, ppm
	37,4
-CH	32,8
	31,9
	30
	29,7
	27,9
	24,5 - 24,9
	22,7
	19,7
	14

**Tabela 20.** Valores de carbono aromático e carbono alifático calculados a partir da técnica integrável de  $^{13}\text{C}$  GATED inverso.

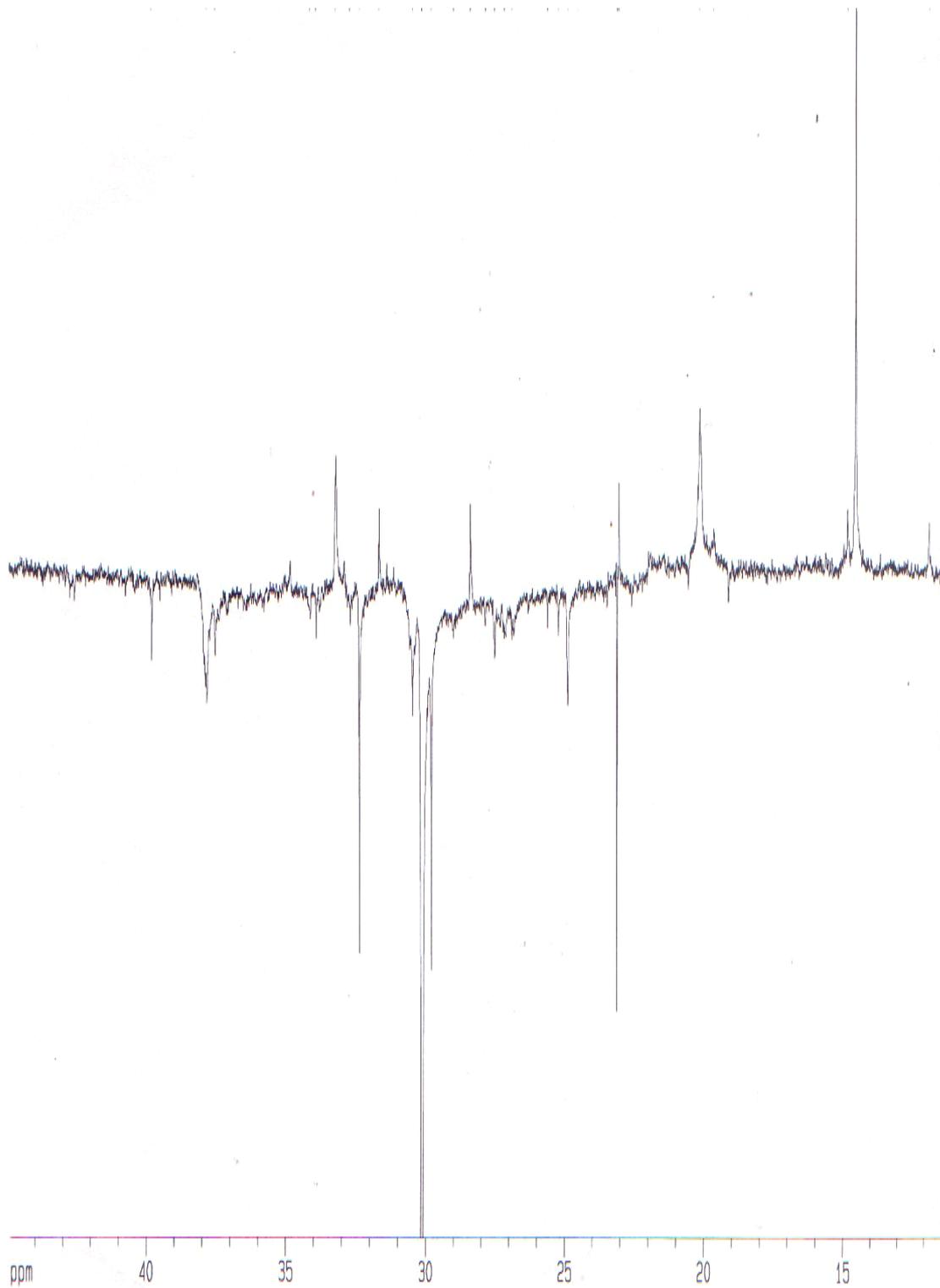
Amostra	% de carbono aromático	% de carbono alifático
CAPFA	18,78	81,22
CAPRE	27,69	72,31



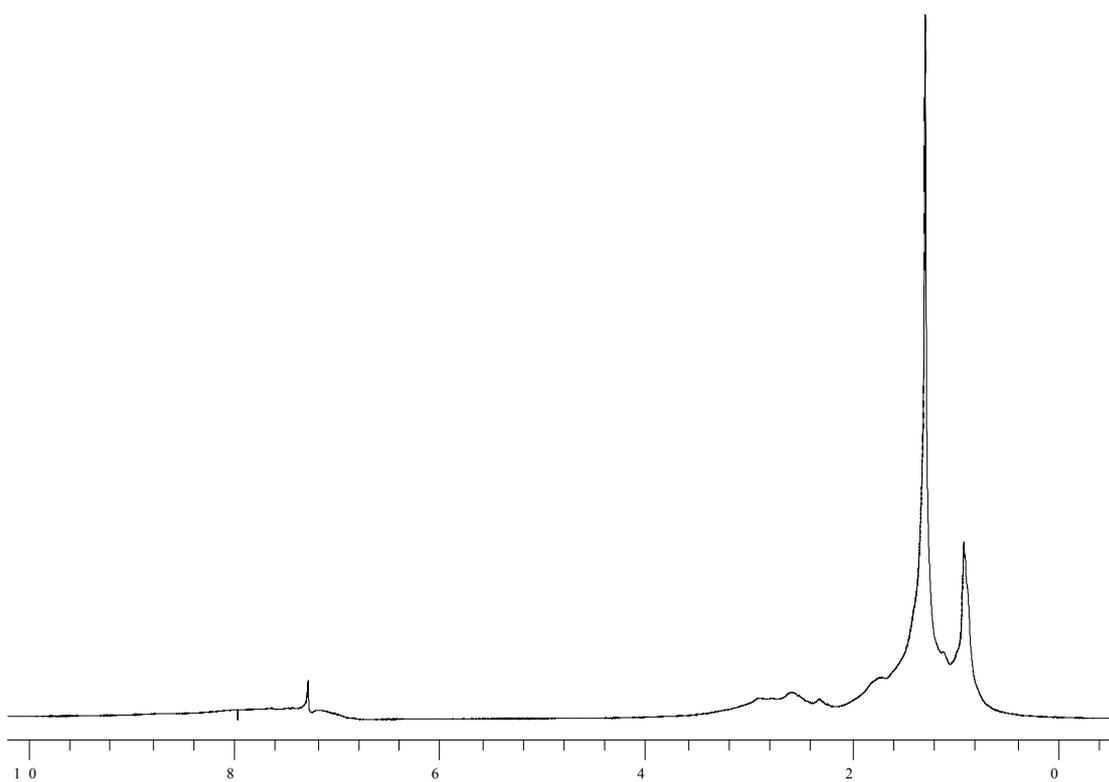
**Figura 54.** Espectro RMN de  $^1\text{H}$  do CAPFA.



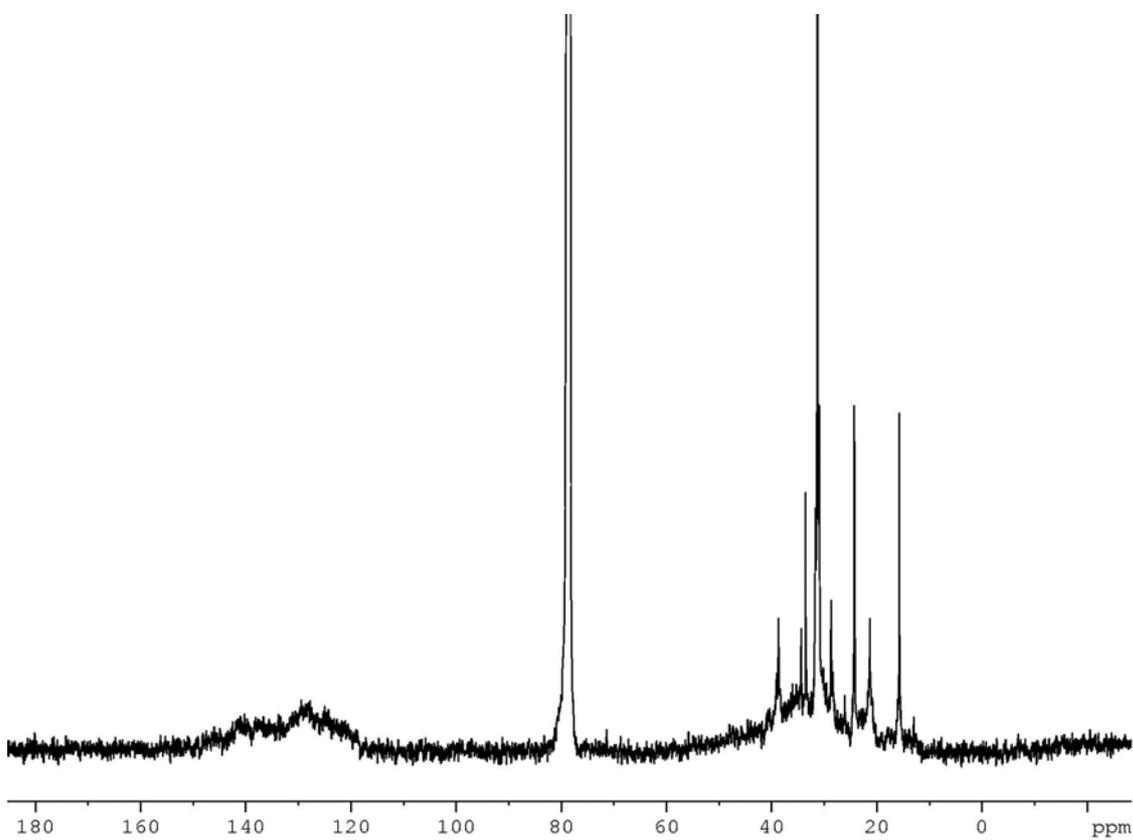
**Figura 55.** Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  do CAPFA.



**Figura 56.** Espectro de DEPT135 de RMN de  $^{13}\text{C}$  do CAPFA.



**Figura 57.** Espectro RMN de <sup>1</sup>H do CAPRE.



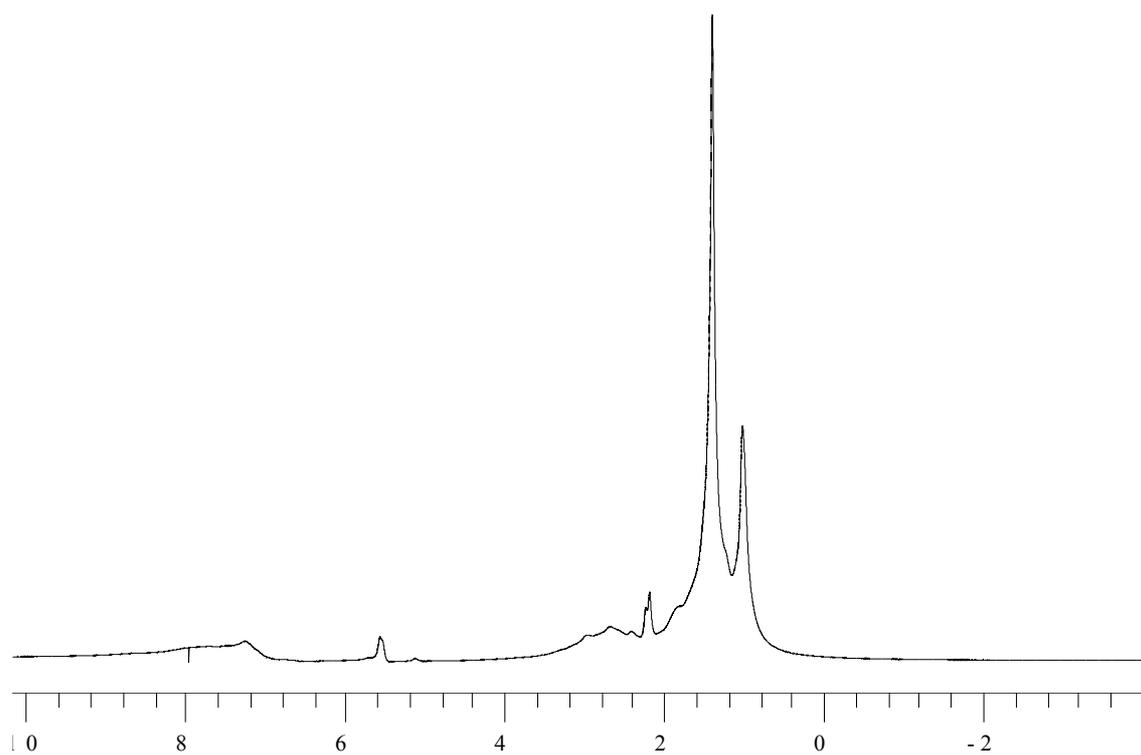
**Figura 58.** Espectro RMN de <sup>13</sup>C do CAPRE.

As Figuras 59 a 62 mostram os espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos asfaltos modificados por SBS: CAPFA e CAPRE. Os espectros de  $^1\text{H}$  dos asfaltos modificados foram semelhantes aos dos CAPs puros, com exceção de dois picos adjacentes, a aproximadamente 2,2 ppm, quase sobrepostos, que foram atribuídos ao  $\text{CH}_2$  do poliestireno do SBS. Um outro pico a 5,5 ppm, foi atribuído à presença de olefinas na porção polibutadiênica do SBS. Os espectros de  $^{13}\text{C}$  dos asfaltos modificados por SBS também se mostraram semelhantes aos dos CAPs puros, com exceção de um pico a 27 ppm atribuído à presença do polímero SBS.

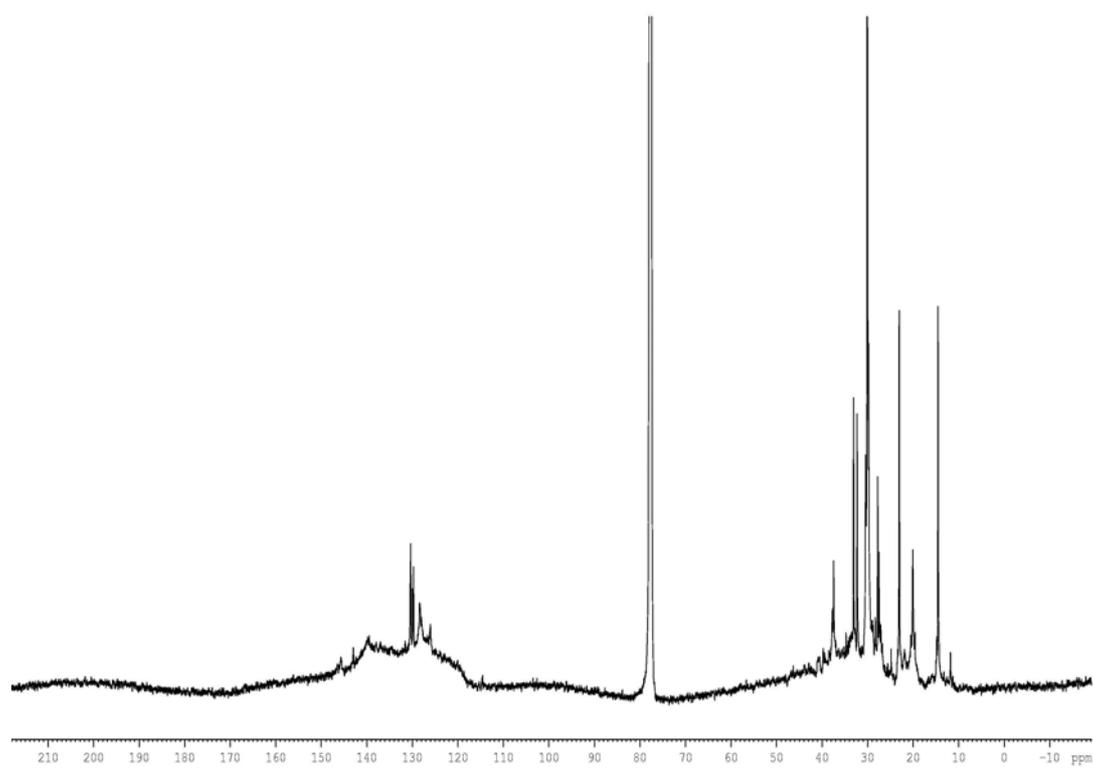
O teor de carbono aromático também foi calculado para os asfaltos modificados utilizando-se os mesmos critérios dos asfaltos puros e pode ser observado na Tabela 21. Verificou-se um aumento da percentagem de carbono aromático quando da adição do SBS aos asfaltos CAPRE e CAPFA, sendo que para o CAPRE o aumento foi bem mais considerável. Esperava-se este resultado tendo em vista que o polímero SBS possui na sua estrutura o monômero do estireno que é uma molécula aromática. A grande diferença observada para o CAPRE é, provavelmente, devida a melhor compatibilidade da mistura deste com o polímero. Assim sendo, o SBS encontra-se melhor homogeneizado na parte maltênica do asfalto, tornando a parte aromática do SBS mais incorporada ao asfalto. Um outro fator que pode ser considerado é a maior facilidade de oxidação do CAPREDUC. Pode ter ocorrido uma oxidação da amostra no momento do preparo da mistura aumentando assim o teor de aromáticos deste asfalto.

**Tabela 21.** Comparativos dos valores de % de carbono aromático e % de carbono alifático dos asfaltos puros e modificados por SBS, calculados a partir da técnica integrável de  $^{13}\text{C}$  GATED inverso.

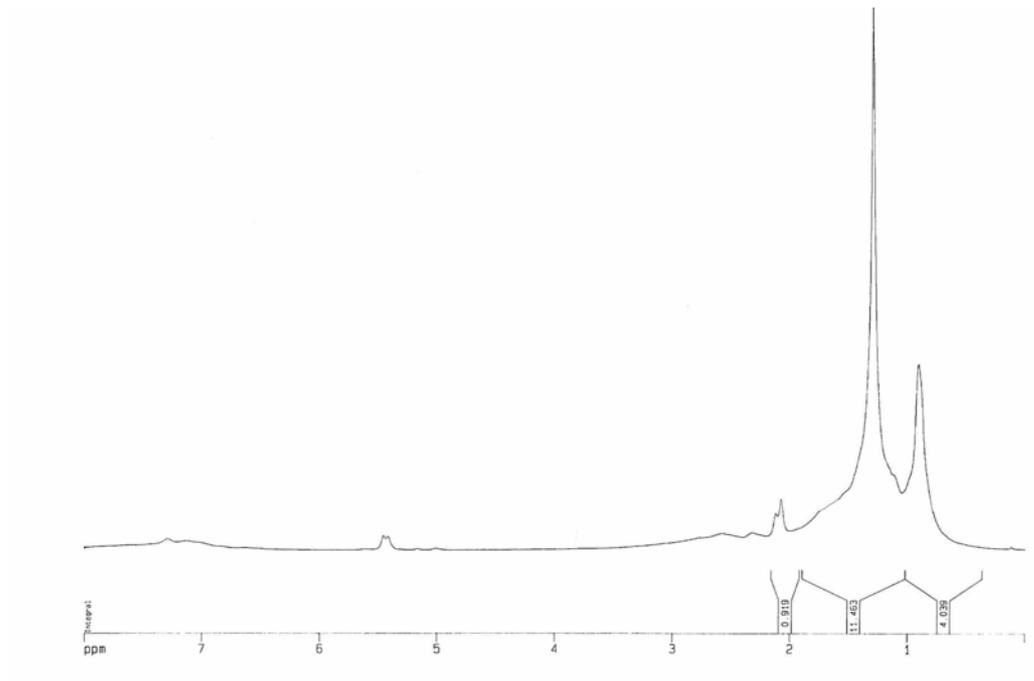
Amostra	% de carbono aromático	% de carbono alifático
CAPFA	18,78	81,22
FASBS	18,85	81,15
CAPRE	27,69	72,31
RESBS	41,55	58,45



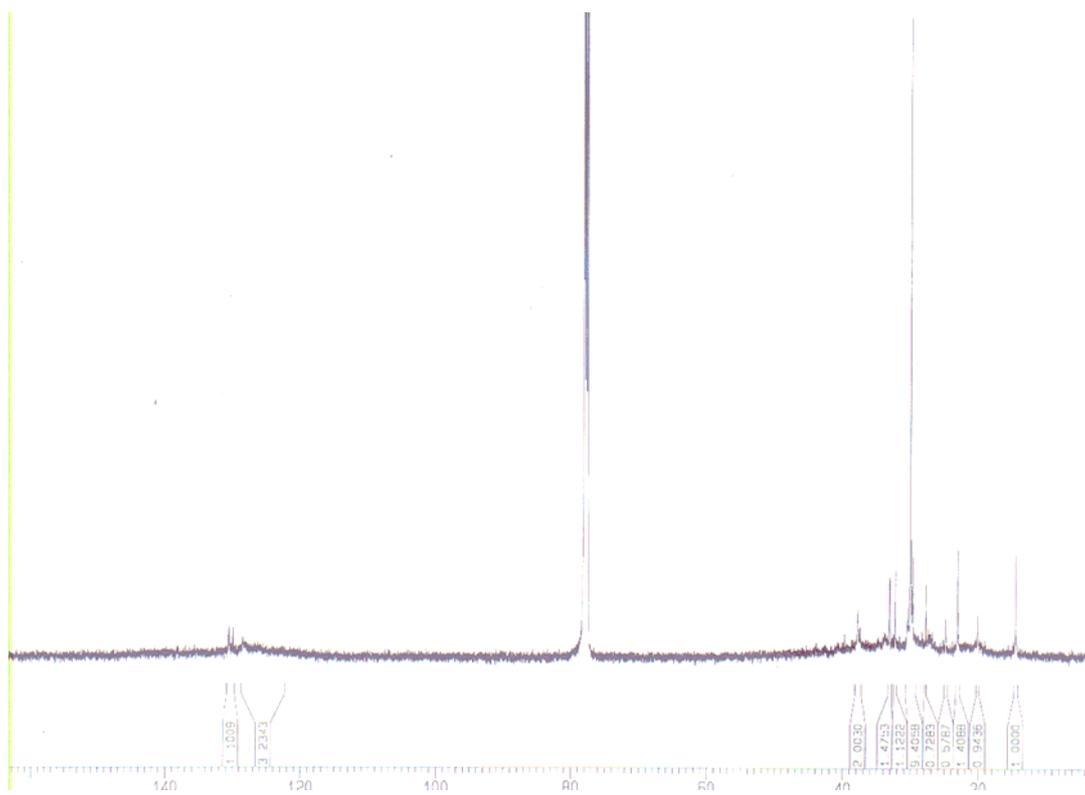
**Figura 59.** RMN de  $^1\text{H}$  do RESBS.



**Figura 60.** RMN  $^{13}\text{C}$  GATED INVERSO do RESBS antes do RTFOT.



**Figura 61.** RMN  $^1\text{H}$  do FASBS.



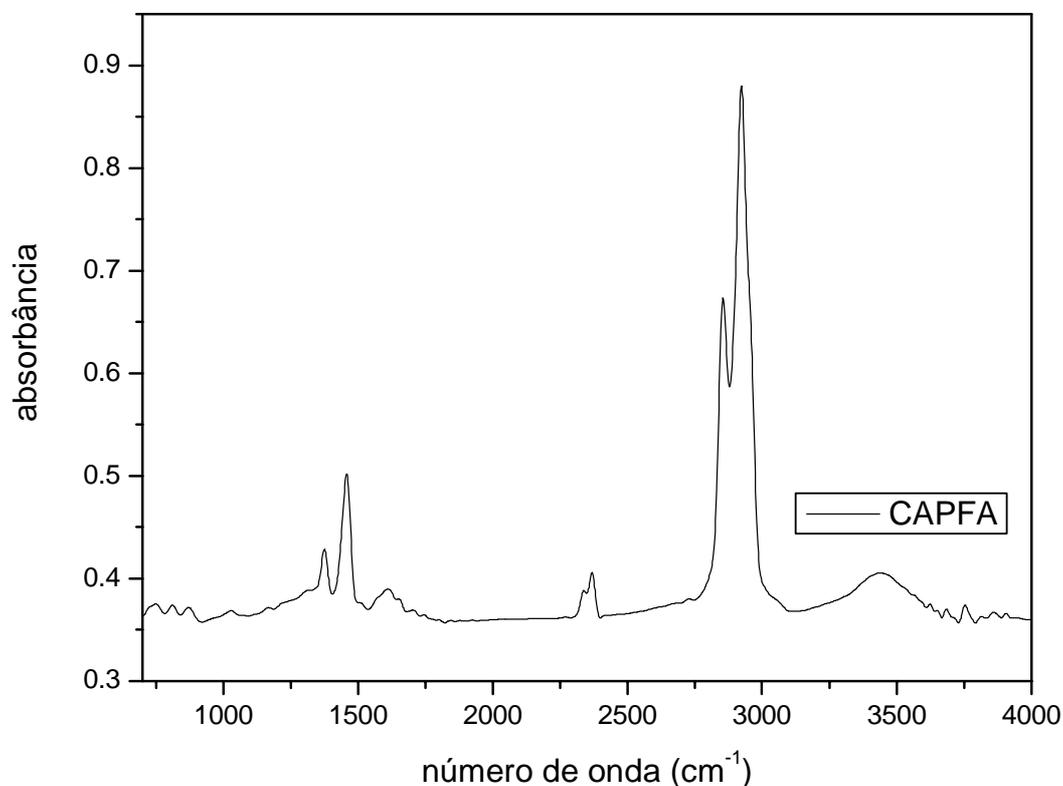
**Figura 62.** RMN  $^{13}\text{C}$  GATED inverso do FASBS.

### V.2.8. Infravermelho

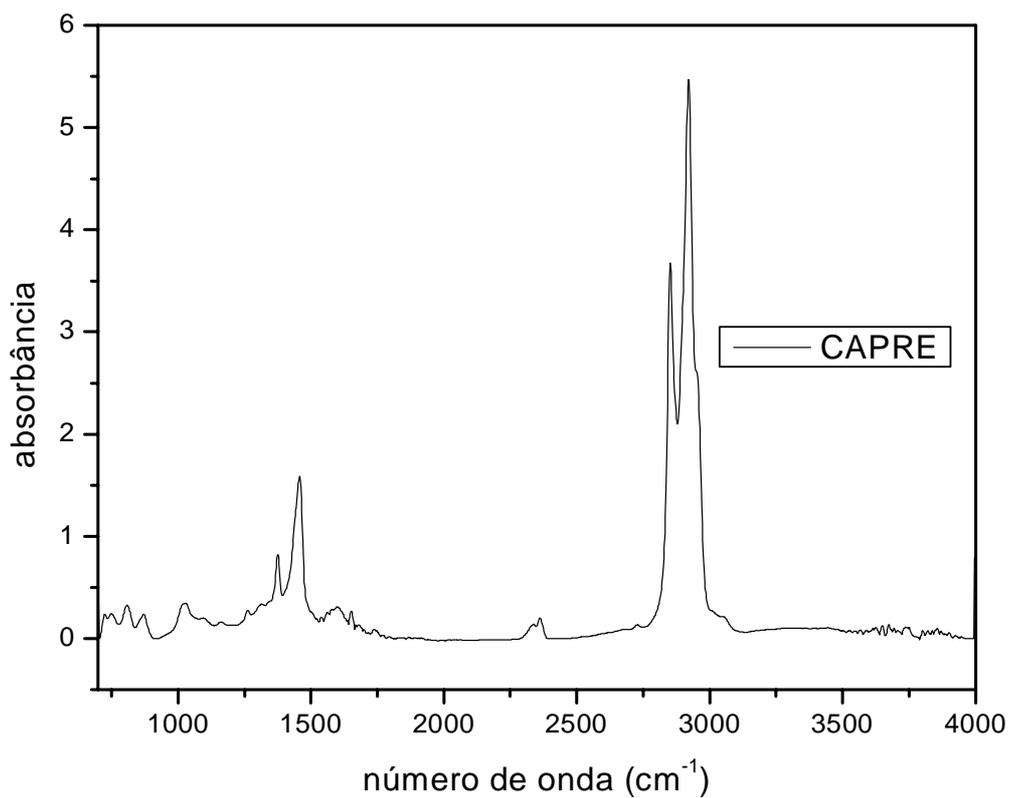
Os espectros na região do infravermelho dos CAPFA, CAPRE e CAPVP, são mostrados, respectivamente, nas Figuras 63, 64 e 65. Os espectros apresentaram-se semelhantes e, portanto, as atribuições das bandas de absorção são comuns. As bandas mais representativas são mostradas na Tabela 22.

**Tabela 22.** Atribuições das bandas obtidas nos espectros FTIR dos CAPFA, CAPRE e CAPVP (Masson *et al.*, 2001; Lamontagne *et al.*, 2001).

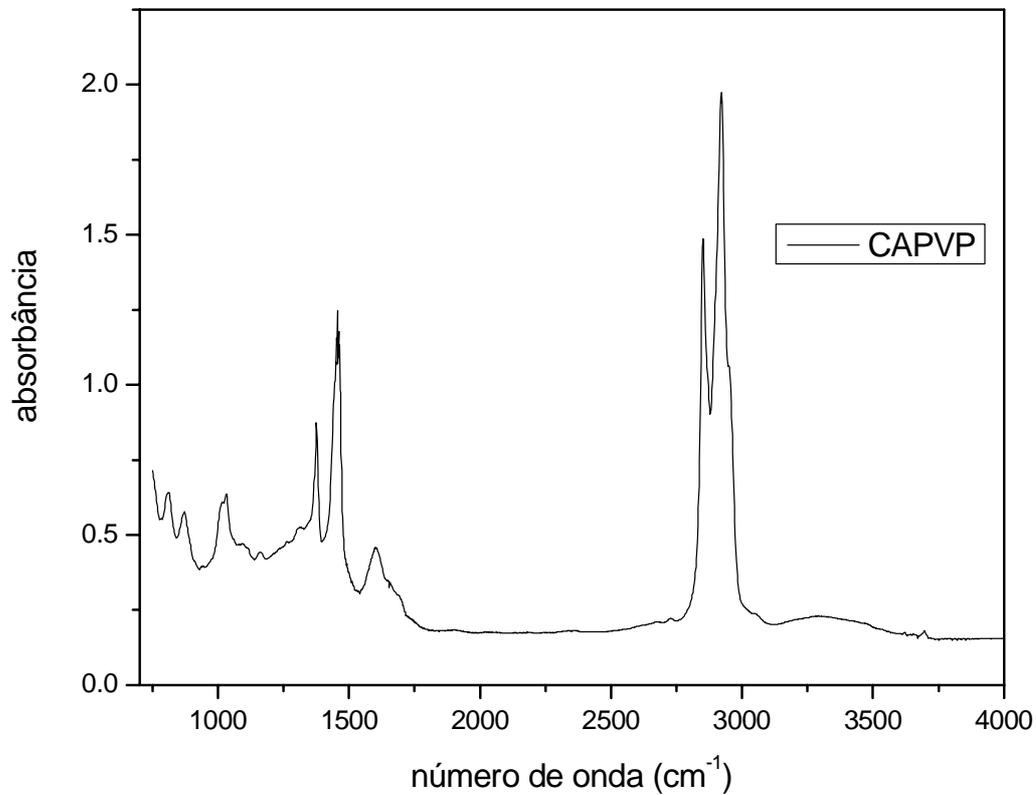
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições das principais bandas
722	$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n > 4
746, 814 e 874	$\delta$ C-H em aromáticos substituídos
1376	$\delta_{\text{sim}}$ CH <sub>3</sub>
1460	$\delta_{\text{ass}}$ CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>
1600	$\nu$ C=C
2860	$\nu$ C-H (CH <sub>2</sub> )
2920	$\nu$ C-H (CH <sub>3</sub> )
3030	$\nu$ C-H, de C=C de aromático
3450	$\nu$ O-H (exceto CAPRE)



**Figura 63.** Espectro de infravermelho do CAPFA.

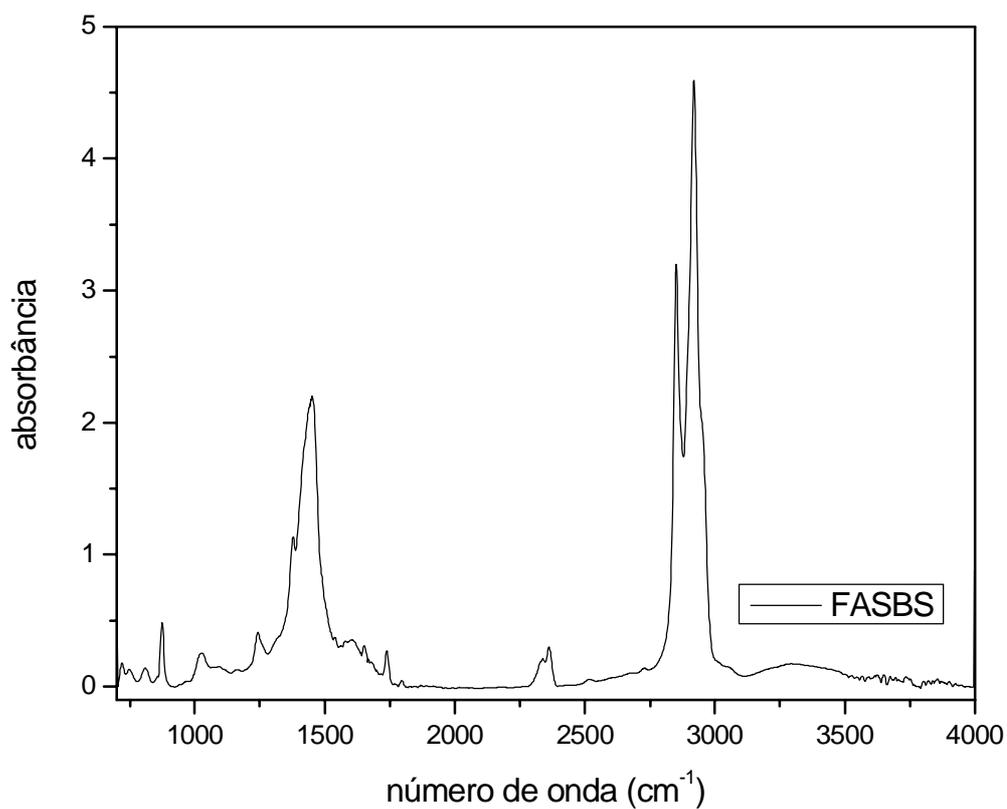


**Figura 64.** Espectro de infravermelho do CAPRE.

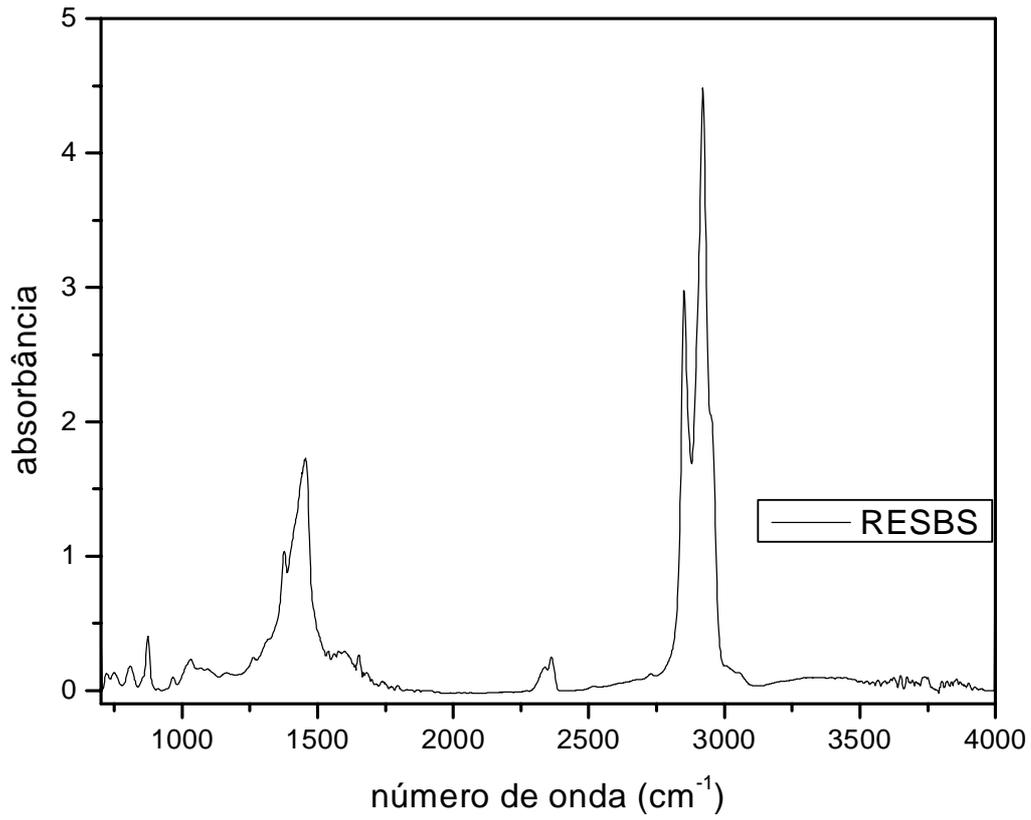


**Figura 65.** Espectro de infravermelho do CAPVP.

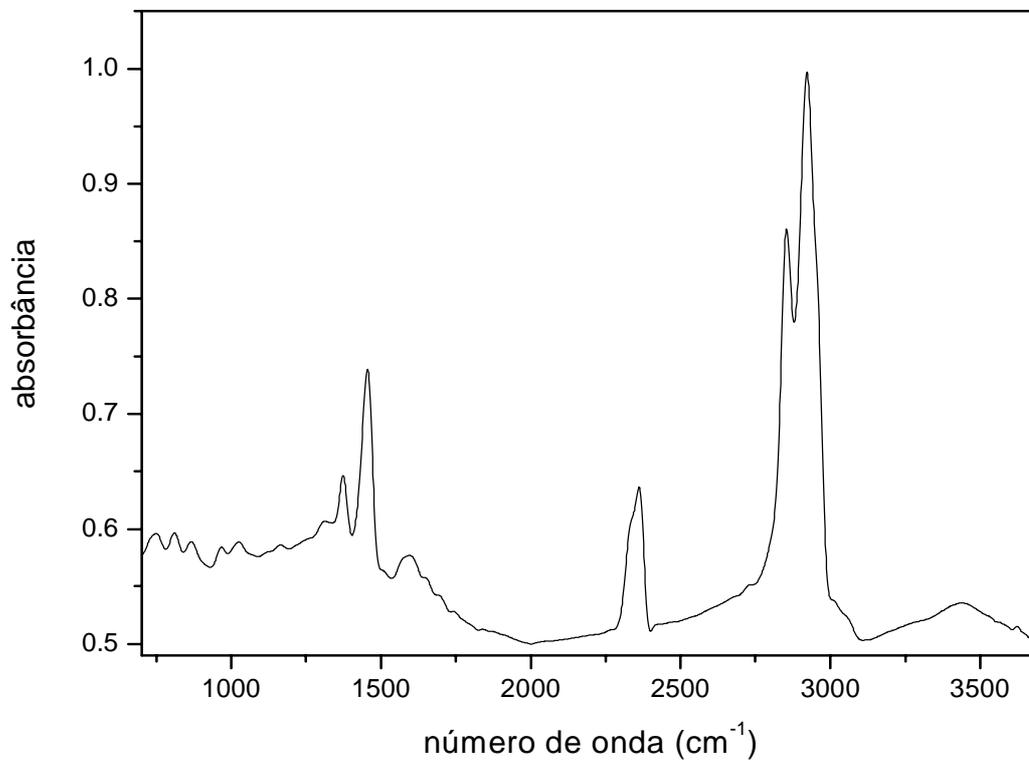
As Figuras 66 e 67 mostram os espectros no infravermelho dos CAPs modificados por SBS (FASBS e RESBS) e a Figura 68 mostra o espectro do asfalto comercial modificado CAPFLEX. Observou-se que a presença do polímero SBS não alterou as características espectrais dos asfaltos estudados.



**Figura 66.** Espectro de infravermelho do FASBS.



**Figura 67.** Espectro de infravermelho do RESBS.



**Figura 68.** Espectro de infravermelho do CAPFLEX.

### V.2.9. Estudo do Envelhecimento Oxidativo

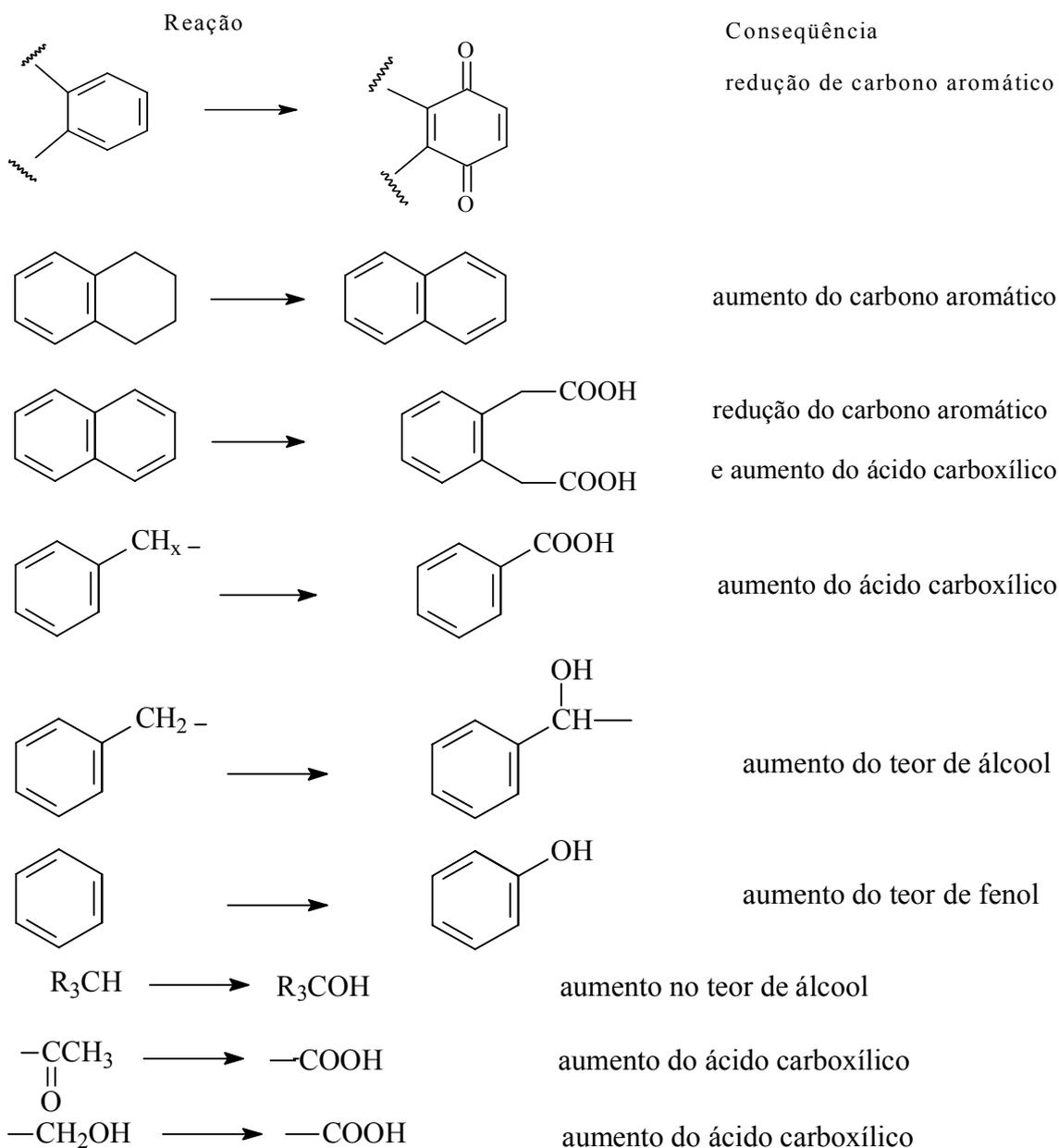
O envelhecimento oxidativo dos CAPs foi avaliado utilizando-se dos parâmetros obtidos nos ensaios reológicos e através da análise dos espectros na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear. Os ensaios reológicos, avaliados através dos parâmetros  $G^*/\sin\delta$  calculados a partir dos ensaios dinâmico-mecânicos já foram discutidos em tópico anterior, quando foi considerado o efeito do envelhecimento após 85 minutos na estufa RTFOT. Neste tópico serão verificados os efeitos do envelhecimento dos asfaltos utilizando-se dos métodos espectrométricos, o de ressonância magnética nuclear e o de infravermelho.

#### V.2.9.1. Ressonância Magnética Nuclear

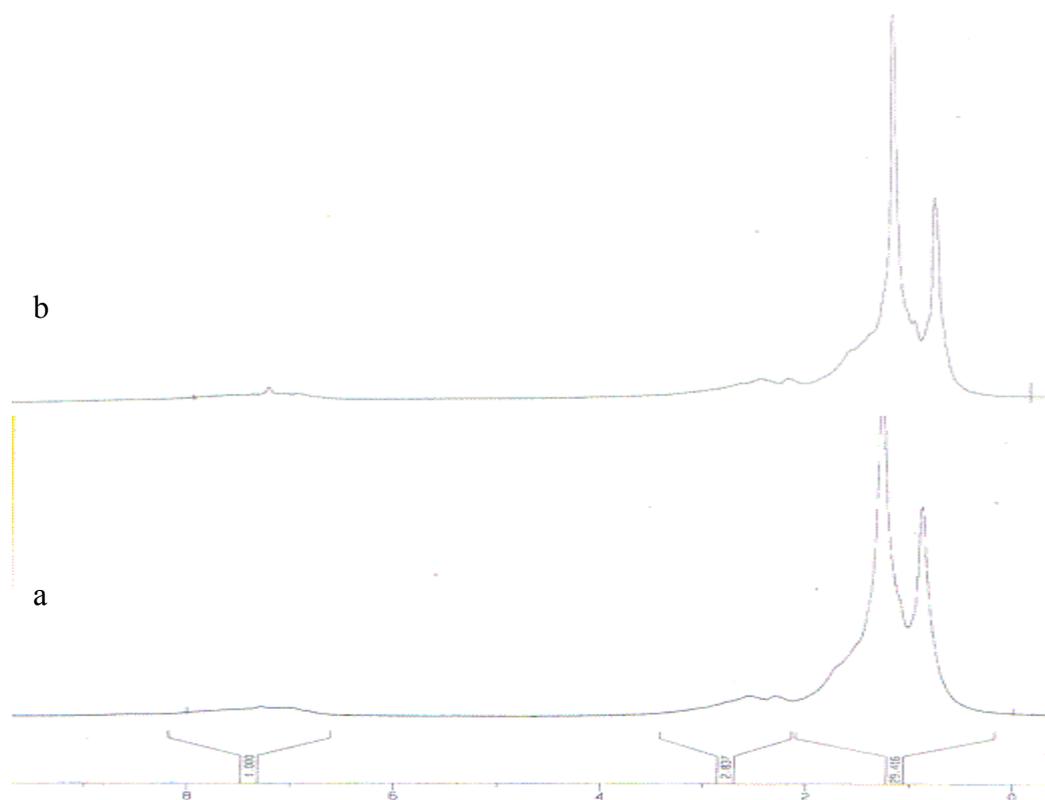
Os espectros de  $^1\text{H}$  e GATED inverso  $^{13}\text{C}$  para as amostras de CAPFA antes e após o envelhecimento na estufa RTFOT por 85 minutos são mostradas nas Figuras 70 e 71, respectivamente. E os espectros de  $^1\text{H}$  e GATED inverso  $^{13}\text{C}$  para as amostras de CAPRE antes e após o envelhecimento na estufa RTFOT por 85 minutos são mostradas nas Figuras 72 e 73, respectivamente. O aparecimento de novas bandas não foi observado nos espectros de  $^1\text{H}$  dos asfaltos após o processo de envelhecimento induzido. Entretanto, de modo sutil, observou-se uma variação na intensidade de algumas bandas. Nos espectros de carbono 13 também não foram observadas muitas diferenças antes e após o processo oxidativo para os dois tipos de asfalto. Utilizando-se do procedimento para o cálculo da % de carbono aromático foi possível fazer a distinção entre os asfaltos oriundos de fontes de petróleo distintas. A Tabela 23 resume os resultados obtidos através deste estudo. O CAPFA se comportou de forma diferente do CAPRE quando submetido ao processo de envelhecimento. O CAPFA apresentou uma diminuição na % de carbono aromático, enquanto que o CAPRE apresentou um aumento na % de carbono aromático. O resultado mostrou uma diferença no processo oxidativo para os asfaltos de origens distintas, decorrente, provavelmente, das diferenças entre suas composições químicas. No caso do CAPFA propõe-se que pode ter ocorrido a formação de quinonas e/ou reações de aberturas de anéis aromáticos levando assim a uma diminuição na % de carbono aromático. Para o CAPRE, que apresentou aumento da % de carbono aromático, sugere-se a ocorrência de aromatização de anéis cíclicos. As reações mais prováveis que podem ocorrer durante a oxidação de asfaltos estão mostradas na Figura 69 (Jennings e Pribanic, 1991).

**Tabela 23.** Valores de carbono aromático e carbono alifático, calculados a partir da técnica integrável de  $^{13}\text{C}$  GATED inverso, dos asfaltos.

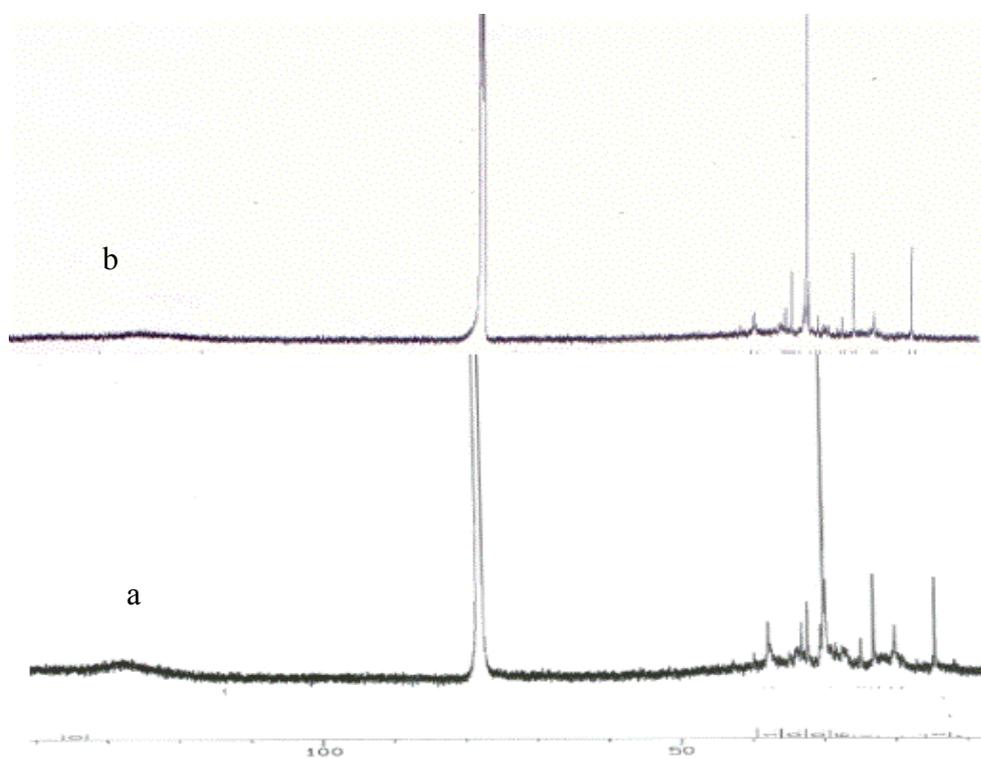
Amostra	% de carbono aromático		% de carbono alifático	
	Antes do RTFOT	Após o RTFOT	Antes do RTFOT	Após o RTFOT
CAPFA	18,78	10,45	81,22	89,55
CAPRE	27,69	39,94	72,31	60,06



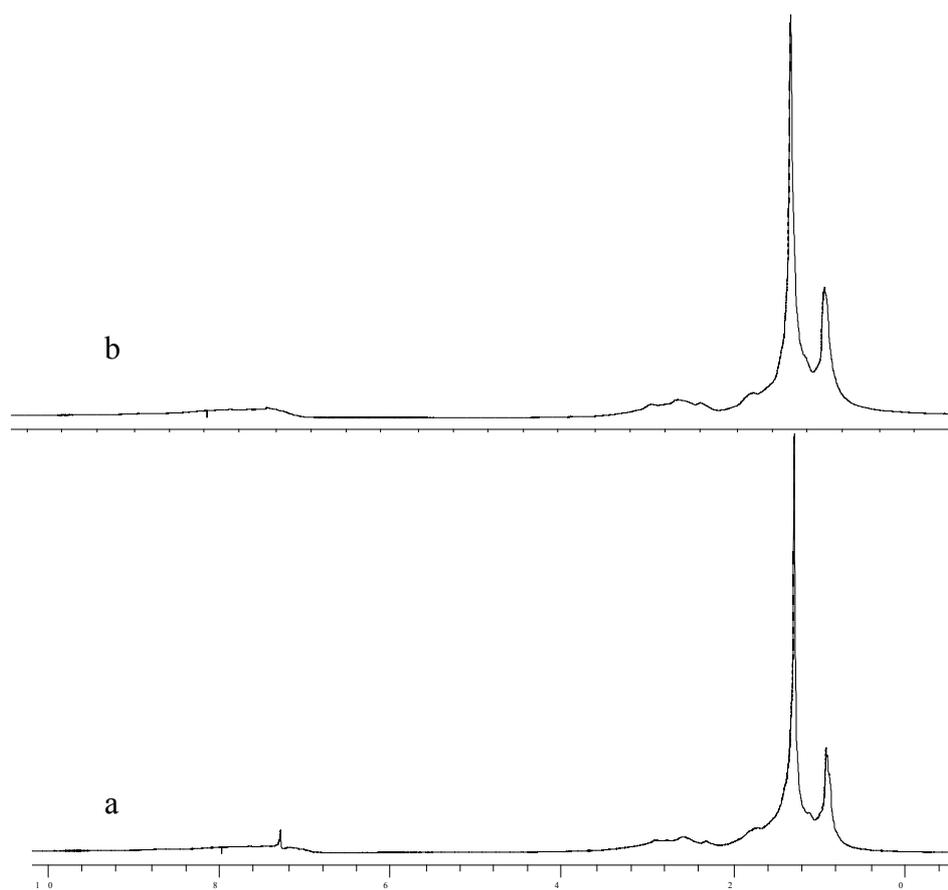
**Figura 69.** Esquema de possíveis reações que podem ocorrer durante a oxidação dos asfaltos (Jennings e Pribanic, 1991).



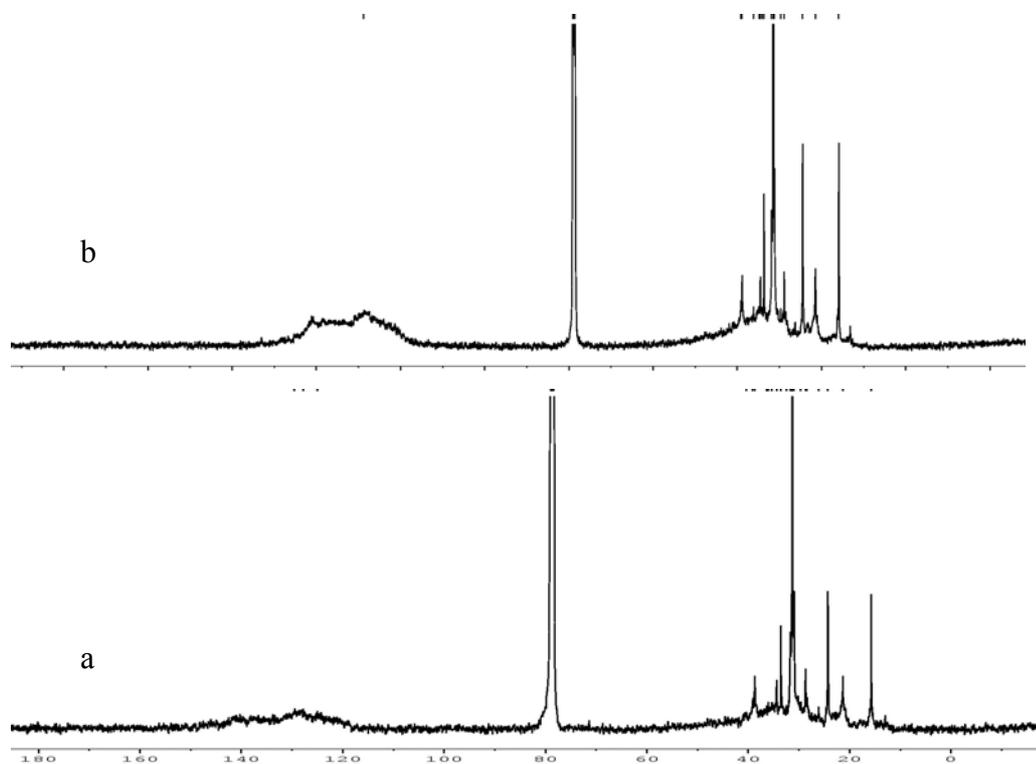
**Figura 70.** RMN  $^1\text{H}$  antes (a) e após o RTFOT (85 minutos) (b) do CAPFA.



**Figura 71.** RMN  $^{13}\text{C}$  do CAPFA antes (a) e após o RTFOT (85 minutos) (b).



**Figura 72.** RMN  $^1\text{H}$  do CAPRE antes (a) e após o RTFOT (85 minutos) (b).

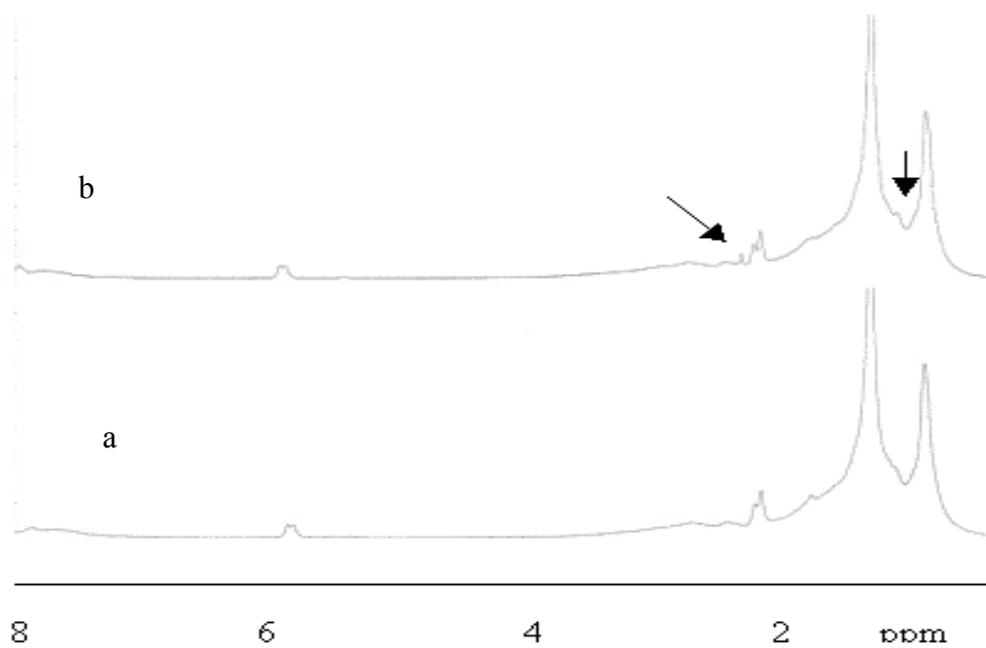


**Figura 73.** Espectros  $^{13}\text{C}$  RMN do CAPRE antes (a) e após o RTFOT (85 minutos)(b).

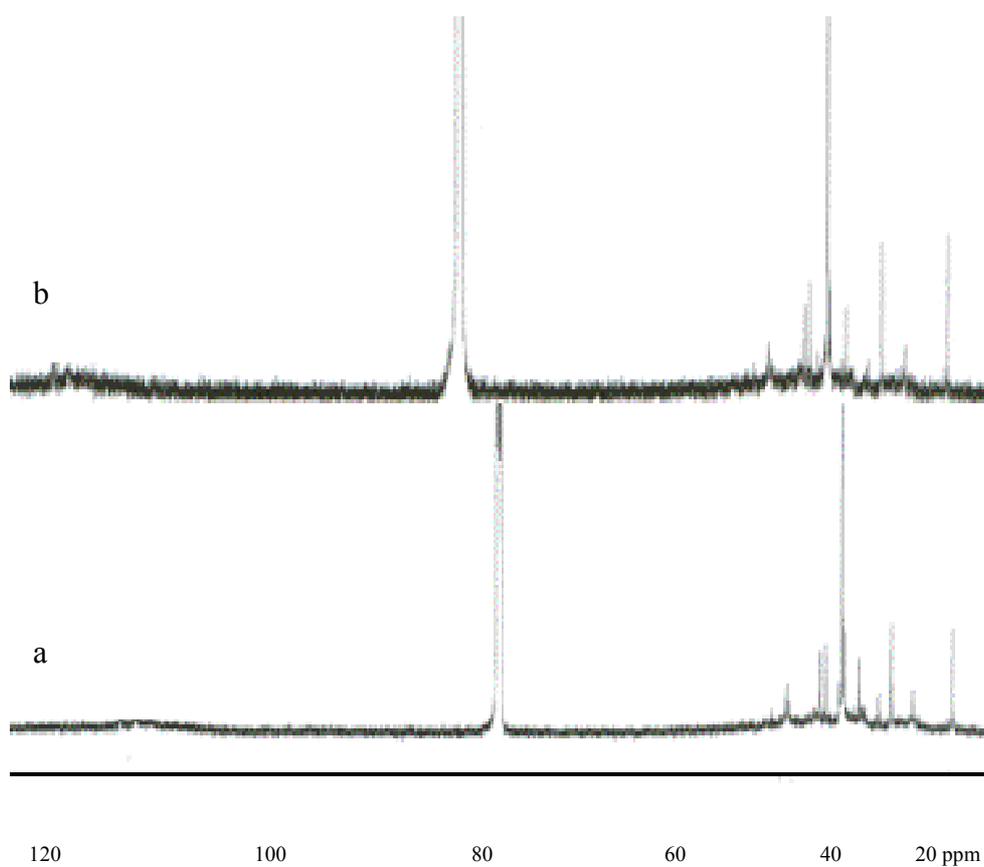
O efeito do SBS no processo de envelhecimento dos asfaltos também foi estudado. Os espectros de  $^{13}\text{C}$  dos asfaltos modificados por SBS antes e após o processo de envelhecimento (Figura 75) apresentaram perfis espectrais semelhantes aos dos CAPs puros, com exceção de um pico a 27 ppm atribuído à oxidação do polímero SBS. Entretanto, a partir dos espectros integráveis obtidos dos experimentos de  $^{13}\text{C}$  RMN (GATED inverso) foi possível calcular a percentagem de carbonos aromáticos dos asfaltos modificados. Os resultados dos valores de carbonos aromáticos e alifáticos obtidos para os CAPs puros e modificados, antes e após RTFOT, são apresentados na Tabela 24. Da mesma forma considerada para os CAPs puros, a região de integração de 110 a 160 ppm foi atribuída a carbonos de natureza aromática e a região de 0 a 66 ppm a carbonos alifáticos. Semelhante ao observado para o CAPFA, houve uma diminuição na percentagem de carbonos aromáticos para o FASBS quando submetido ao envelhecimento simulado. A percentagem de carbono aromático obtida foi de 18,78 % para o CAPFA, 10,45 % para o CAPFA envelhecido, 18,85 % para o FASBS e 6,07 % para o FASBS envelhecido. Verificou-se, após o envelhecimento, que a diferença da % de carbono aromático para o FASBS (12,78 %) foi superior a do CAPFA (8,33 %) e foi atribuída à oxidação por parte do polímero. O CAP RESBS também apresentou uma diminuição da percentagem de carbono aromático semelhante ao que ocorreu para o CAP FASBS. De modo diverso, o CAPRE, que originou o RESBS, aumentou a % de carbono aromático com o envelhecimento. Este fato foi atribuído à oxidação por parte do SBS que possui moléculas aromáticas em sua constituição.

**Tabela 24.** Valores de carbono aromático e carbono alifático calculados a partir da técnica integrável de  $^{13}\text{C}$  GATED inverso de asfaltos puros e modificados por SBS, antes e após o RTFOT.

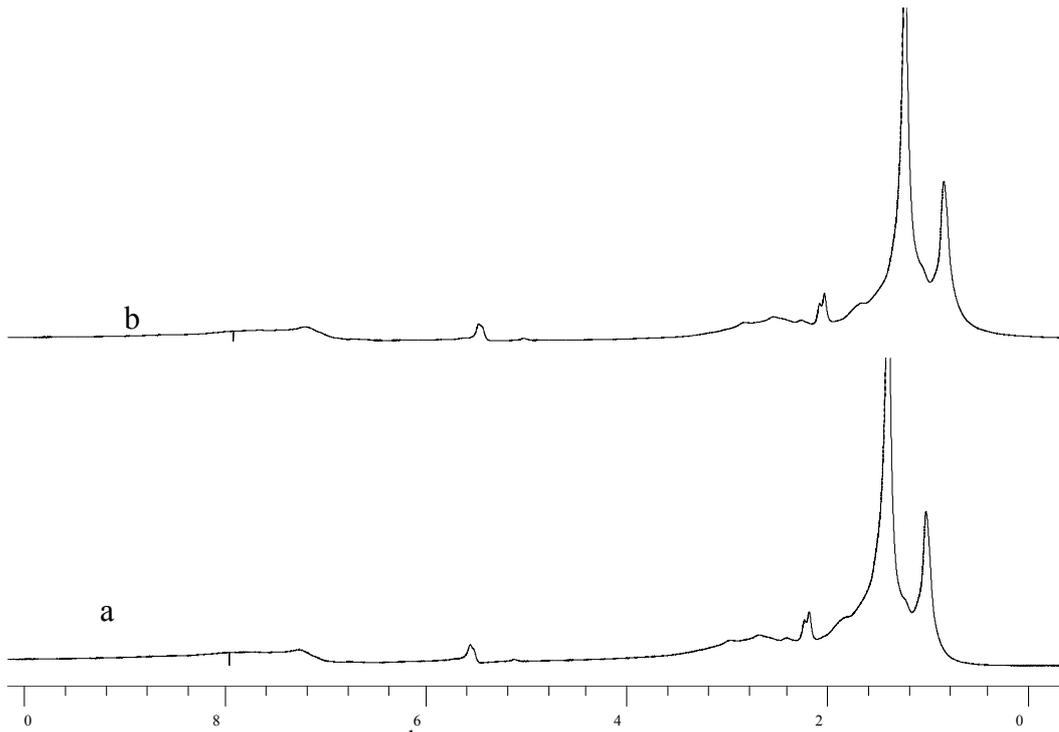
Amostra	% de carbono aromático		% de carbono alifático	
	Antes do RTFOT	Após o RTFOT	Antes do RTFOT	Após o RTFOT
CAPFA	18,78	10,45	81,22	89,55
FASBS	18,85	6,07	81,15	93,93
CAPRE	27,69	39,94	72,31	60,06
RESBS	41,55	37,14	58,45	62,86



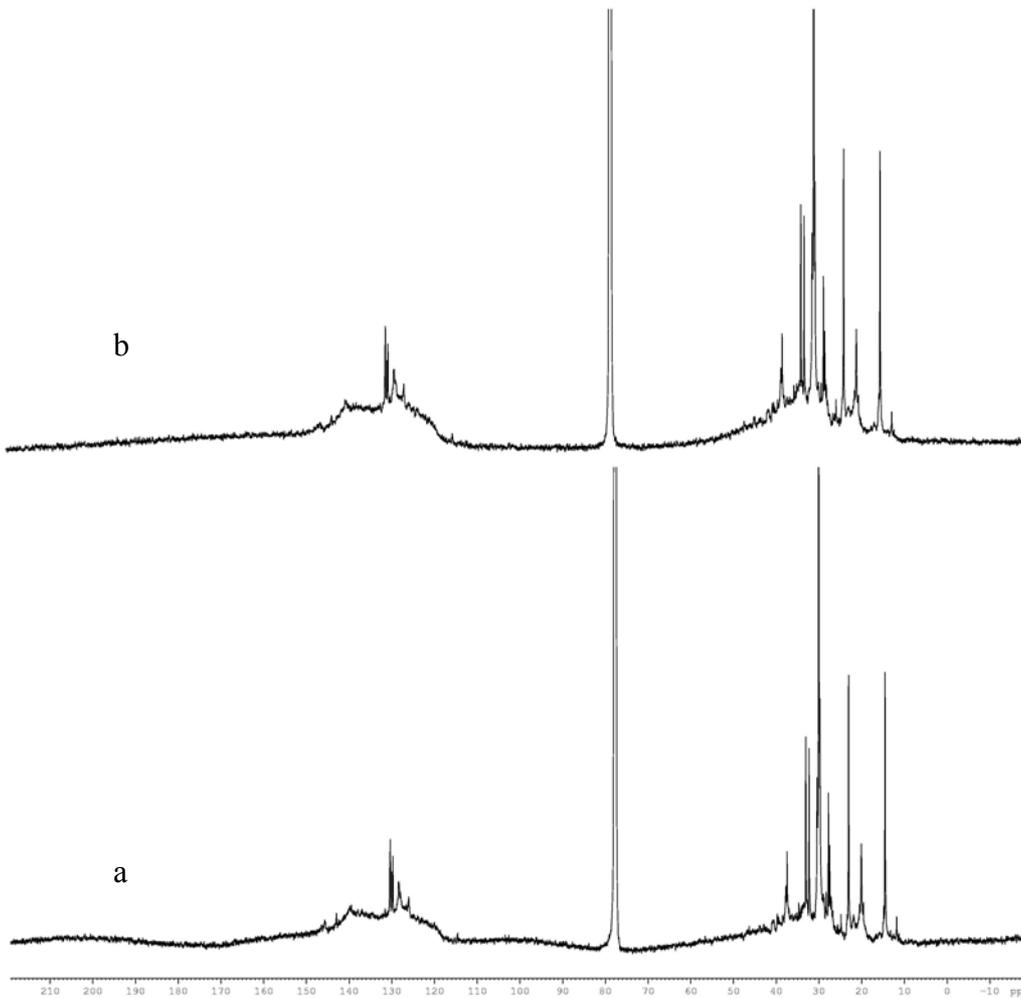
**Figura 74.** Espectros  $^1\text{H}$  RMN do FASBS antes (a) e após o envelhecimento (b).



**Figura 75.** Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN do FASBS antes (a) e após o envelhecimento (b).



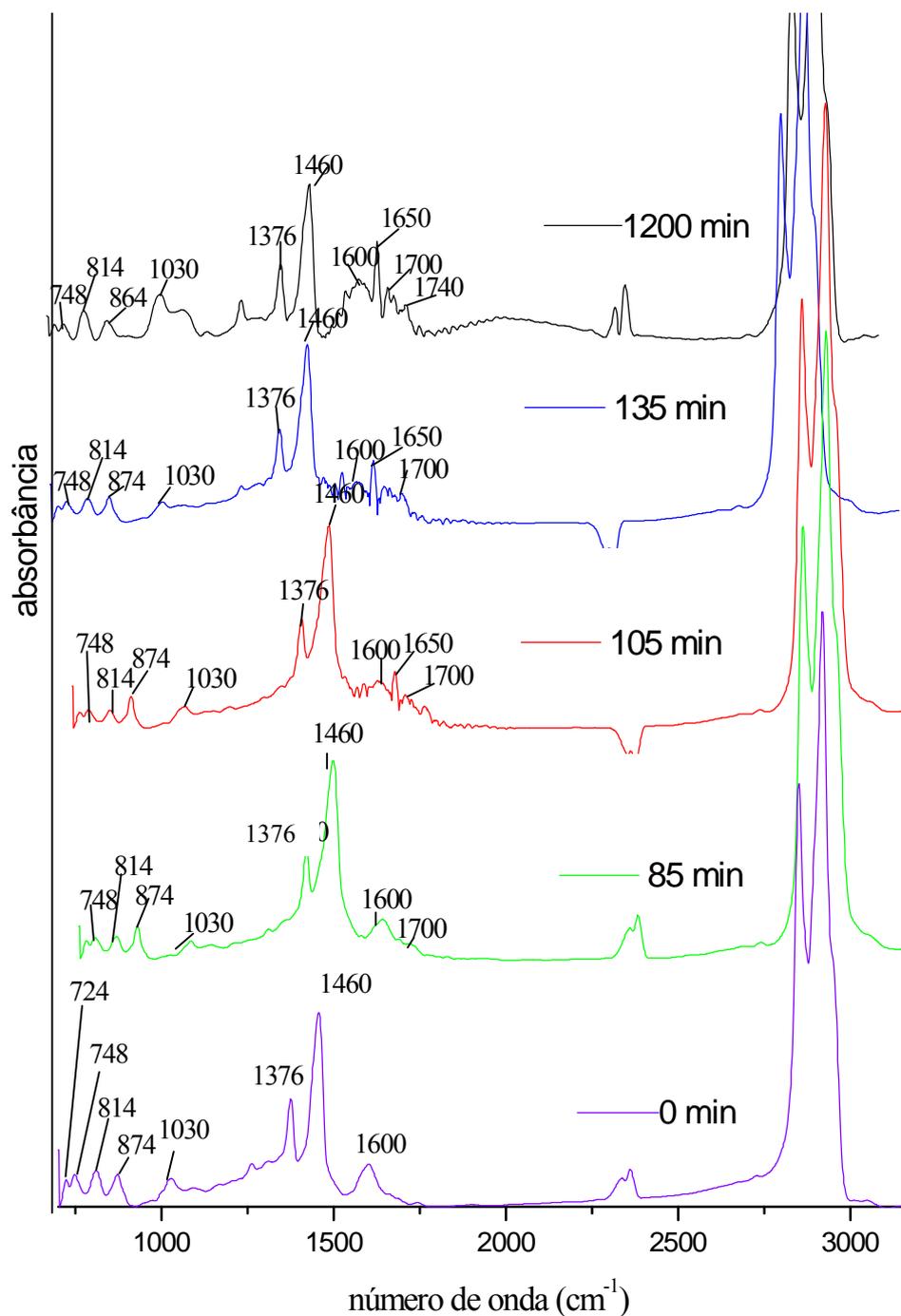
**Figura 76.** RMN  $^1\text{H}$  do RESBS antes (a) e após o RTFOT (b).



**Figura 77.** RMN  $^{13}\text{C}$  GATED inverso do RESBS antes (a) e após o RTFOT (b).

#### V.2.9.2. Infravermelho

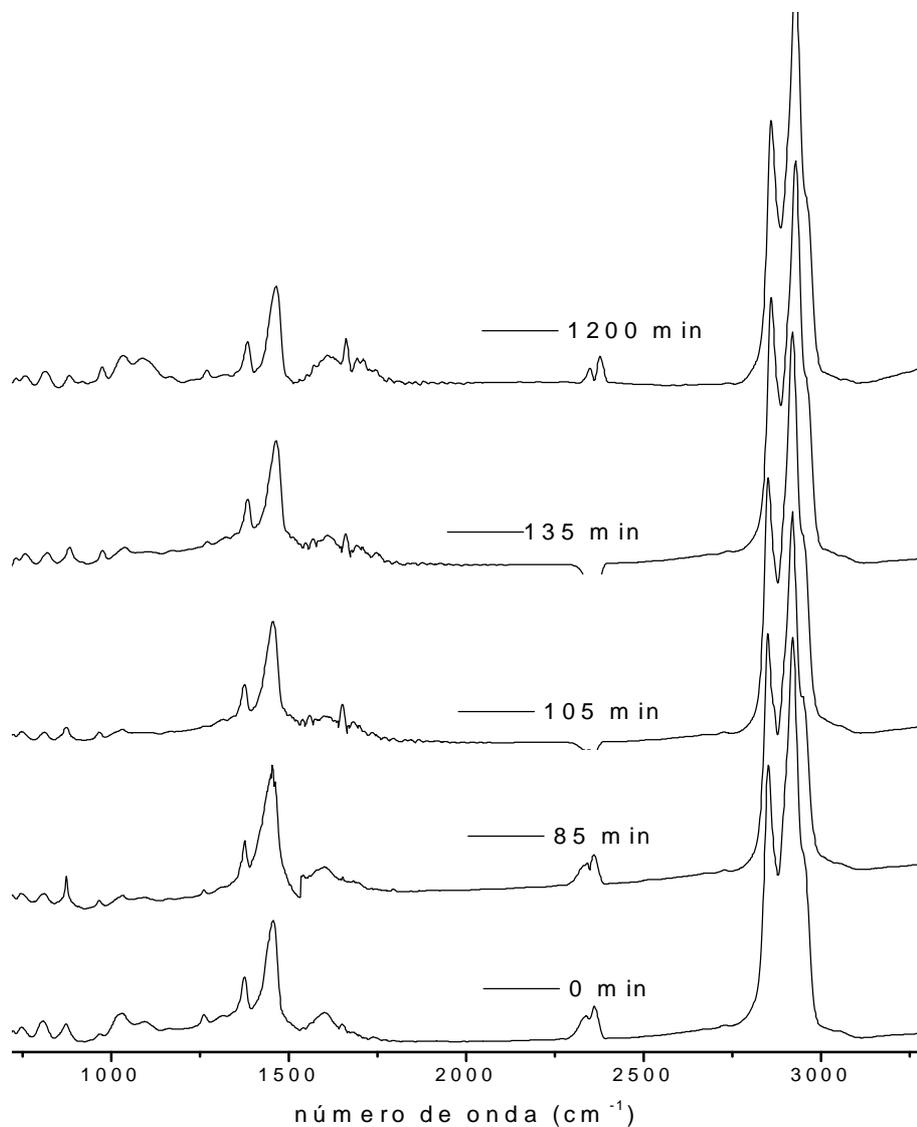
A Figura 78 mostra os espectros FTIR-ATR do CAPFA antes e após o envelhecimento simulado em estufa RTFOT considerando-se vários tempos de aquecimento e no PAV em um único tempo. Observou-se um aumento da absorção na frequência de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento C=O à medida que se aumentou o tempo de aquecimento do asfalto na estufa RTFOT e um aumento ainda maior quando o asfalto foi envelhecido no PAV. Através da análise dos espectros mostrados na Figura 78 foi possível visualizar este aumento. Apesar do fato, foi realizado um acompanhamento quantitativo das alterações ocorridas nas bandas correspondentes às frequências de  $1635$  a  $1753\text{ cm}^{-1}$  representando as bandas de absorção de grupamentos carbonilas como ácidos carboxílicos, cetonas e ésteres que será mostrado posteriormente. Observou-se uma quantidade pequena de grupamentos sulfóxidos formados, o que é evidenciado pela banda em  $1030\text{ cm}^{-1}$  (estiramento S=O).



**Figura 78.** Espectros IV do CAPFA antes e após o RTFOT (0, 85, 105 e 135 minutos) e PAV (1200 minutos).

O efeito do SBS também foi observado neste estudo de envelhecimento analisando-se os espectros na região do infravermelho. Os espectros obtidos do FASBS após o envelhecimento em diferentes tempos de aquecimento no RTFOT e no PAV são mostrados na Figura 79. Observou-se para o CAP modificado o mesmo comportamento do CAP puro. À medida que o CAP foi envelhecido observou-se um aumento na

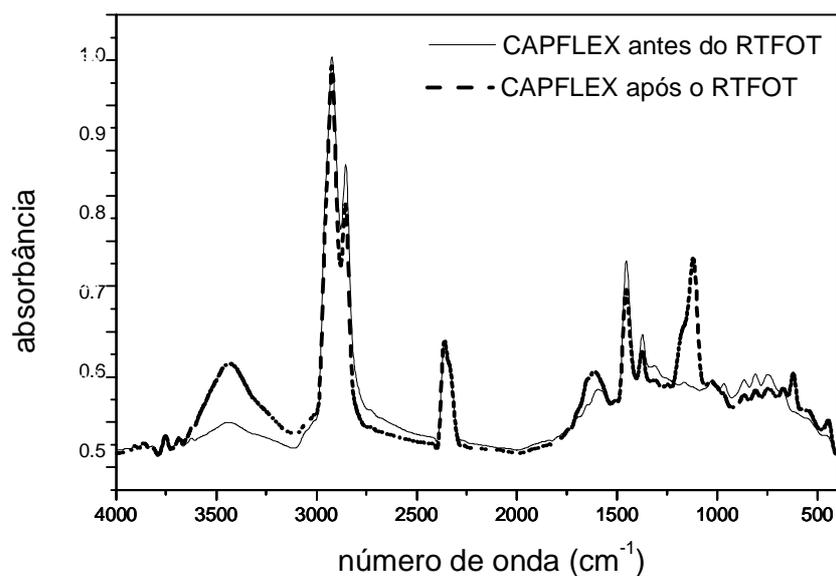
intensidade das bandas na região das carbonilas e sulfóxidos. No entanto, observou-se uma diminuição da quantidade de carbonilas e sulfóxidos em relação ao CAP puro, verificando-se assim que o SBS reduziu a oxidação que ocorre nos asfaltos na usinagem e vida em serviço.



**Figura 79.** Espectros IV do FASBS antes e após o RTFOT (0, 85, 105 e 135 minutos) e PAV (1200 minutos).

A caracterização estrutural também foi realizada para o CAPFLEX, porém, somente após o RTFOT a 85 minutos. A Figura 80 mostra os espectros no infravermelho do CAPFLEX antes e após o RTFOT. A Tabela 25 mostra as atribuições das bandas dos asfaltos modificados por SBS, que foram semelhantes às verificadas para o asfalto puro. Na Tabela 25 também são mostradas as bandas provenientes da

oxidação dos asfaltos.



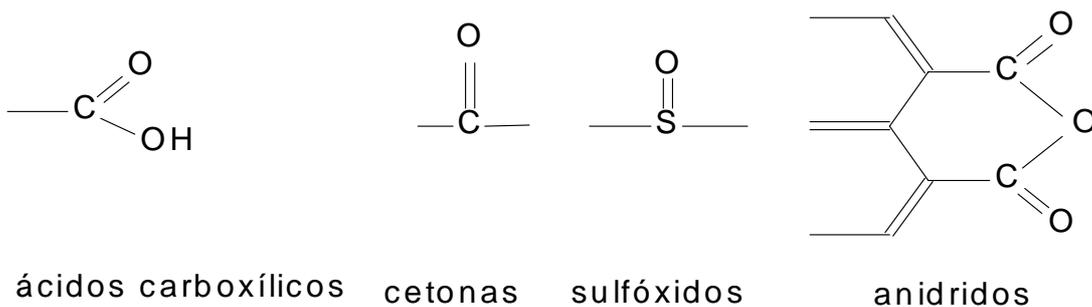
**Figura 80.** Espectros de infravermelho do CAPFLEX antes e após o RTFOT.

**Tabela 25.** Atribuições das bandas obtidas nos espectros FTIR dos asfaltos modificados por SBS antes e após o RTFOT.

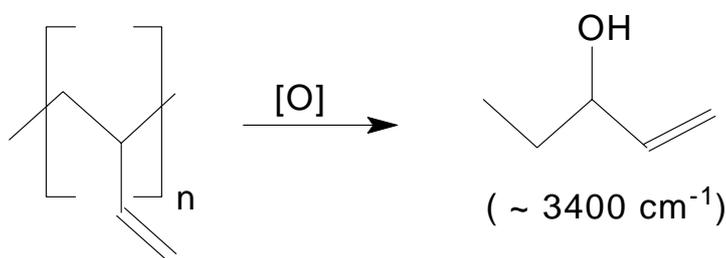
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições das principais bandas
722	$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n > 4
746, 814 e 874	$\delta$ C-H em aromáticos substituídos
1030	$\nu$ S=O
1160	$\nu$ C-O-C (anidrido)
1376	$\delta_{sim}$ CH <sub>3</sub>
1460	$\delta_{ass}$ CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>
1600	$\nu$ C=C
1650	$\nu$ C=O
2860	$\nu$ C-H (CH <sub>2</sub> )
2960	$\nu$ C-H (CH <sub>3</sub> )
3450	$\nu$ O-H

Os ligantes asfálticos apresentaram mudanças nas suas características físicas e químicas quando submetidos a processos termo-oxidativos causadas pela perda de voláteis ou espécies de baixo peso molecular, além da formação de ligações de hidrogênio decorrentes do processo degradativo. A Figura 81 mostra os grupos usualmente formados nos ligantes asfálticos após envelhecimento (Masson *et al.*, 2001). Esses produtos da oxidação formam grupos polares de forte interação que aumentam a

viscosidade e alteram as propriedades de fluxo. No caso de asfaltos modificados, mudanças também são observadas durante a estocagem do material por circulação a quente (*hot mix*). O RTFOT simula o envelhecimento que pode ocorrer durante esse armazenamento e a mistura em usina. Entre as principais modificações estruturais observadas está o aumento de intensidade da banda em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , relativas ao estiramento O-H, provavelmente decorrente da oxidação da porção de polibutadieno no copolímero, como mostrado na Figura 82 (Lewandowski, 1994).



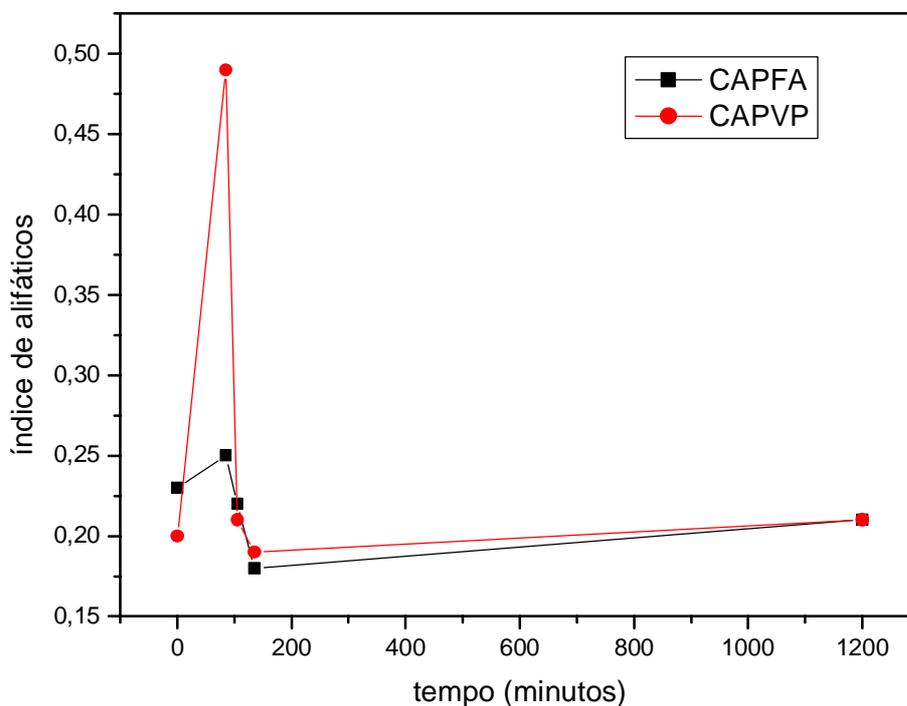
**Figura 81.** Tipos de produtos de oxidação formados durante o envelhecimento do asfalto



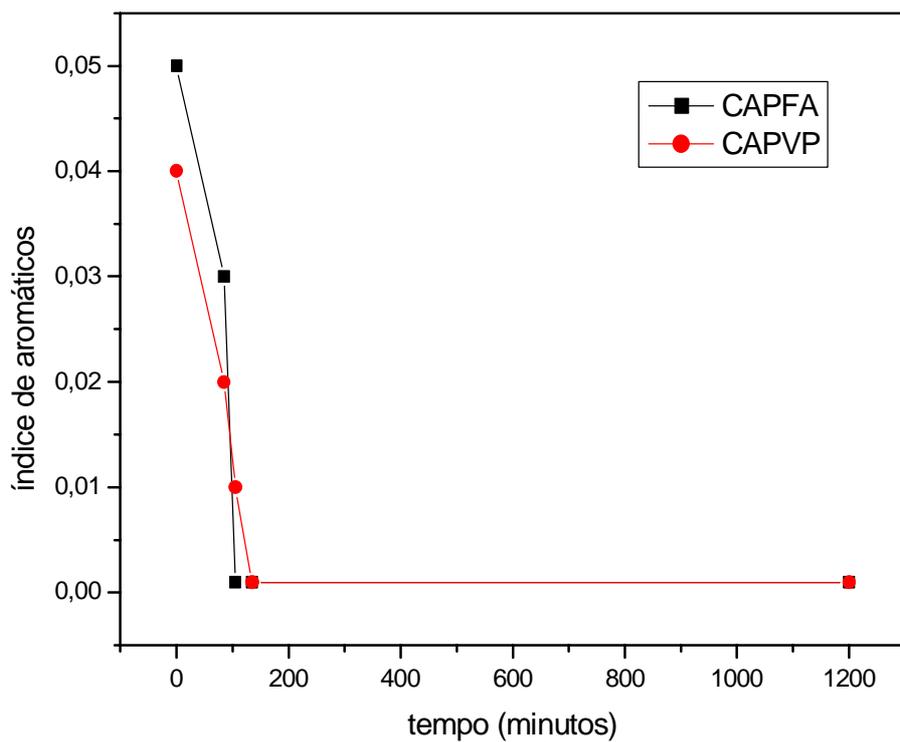
**Figura 82.** Reação de oxidação da unidade vinil 1,2 do polibutadieno.

No CAPFLEX evidenciou-se também a formação de grupamentos carbonila devido ao aumento da absorção na frequência de  $1650\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento C=O proveniente da oxidação do CAP. O aparecimento de uma banda em  $1160\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído a grupamentos de anidridos que também são formados após a oxidação. Esta banda não foi evidenciada para o CAPFA. Observou-se uma quantidade pequena de grupamentos sulfóxidos formados, evidenciados pela banda em  $1030\text{ cm}^{-1}$  (estiramento S=O). Diminutas bandas que apareceram na faixa de  $900\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à parte estirênica do copolímero SBS (Xiaohu e Isacson, 1998).

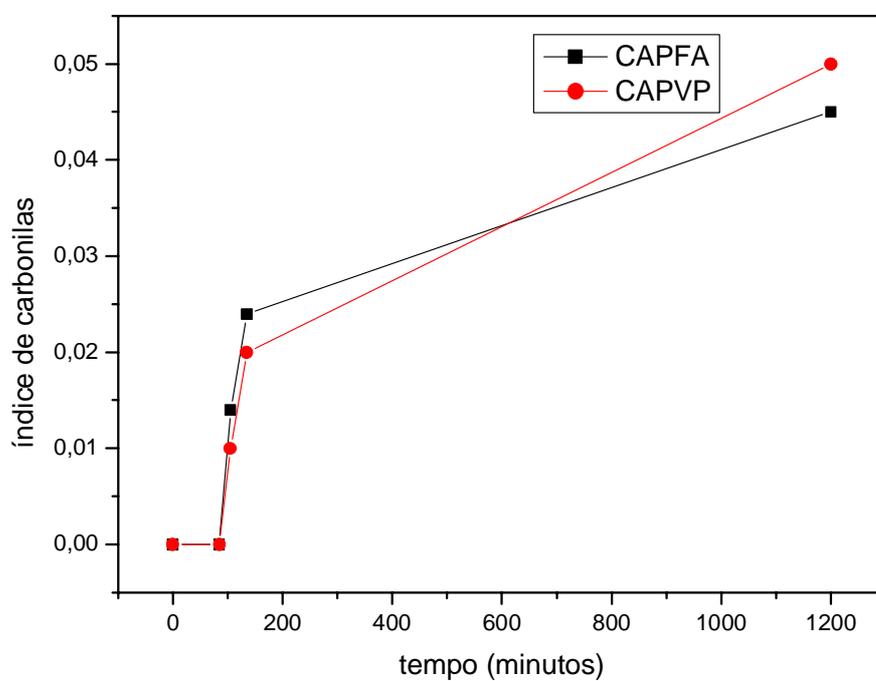
O cálculo dos índices de oxidação dos asfaltos CAPFA e CAPVP é mostrado nas Figuras 83, 84, 85 e 86. Observou-se para o índice de alifáticos um comportamento semelhante nos dois CAPs analisados. Ocorreu um aumento do índice de alifáticos no início, acompanhado de um decréscimo e um pequeno aumento posterior, mas com valores inferiores ao início do processo de envelhecimento (Figura 83). Para o CAPVP o aumento inicial foi bem superior ao do CAPFA. Atribui-se este comportamento a possíveis reações de abertura de anéis que existem na composição química dos asfaltos. Isto leva a crer que o CAPVP possui em sua estrutura mais compostos de cadeia cíclica que podem se tornar compostos de cadeia alifática em virtude de situações que levam a oxidação destes asfaltos. Os índices de aromáticos, carbonilas e sulfóxidos apresentaram valores diferentes para os CAPFA e CAPVP, porém comportamentos semelhantes como pode ser visto nas Figuras 84, 85 e 86, respectivamente. Como os valores obtidos para os índices estudados foram diferentes, considerou-se então que asfaltos de diferentes fontes de petróleo oxidam-se, como esperado, de formas diferenciadas.



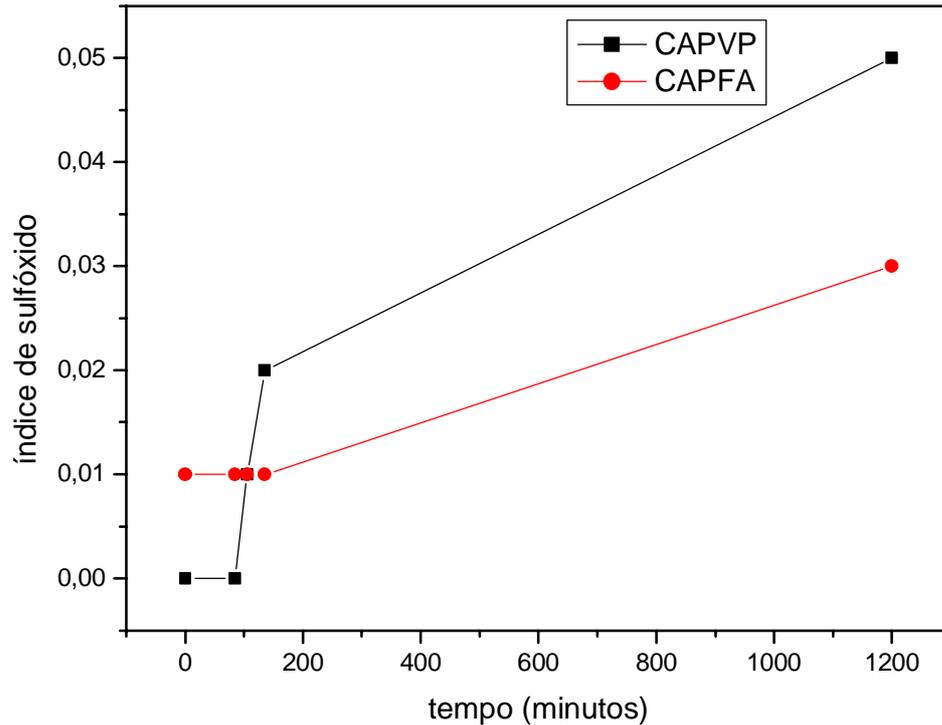
**Figura 83.** Evolução da taxa relativa de alifático  $(A_{1376} + A_{1460})/\Sigma A$  para os CAPFA e CAPVP.



**Figura 84.** Evolução da taxa relativa de aromático ( $A_{1600}/\Sigma A$ ) para os CAPFA e CAPVP.

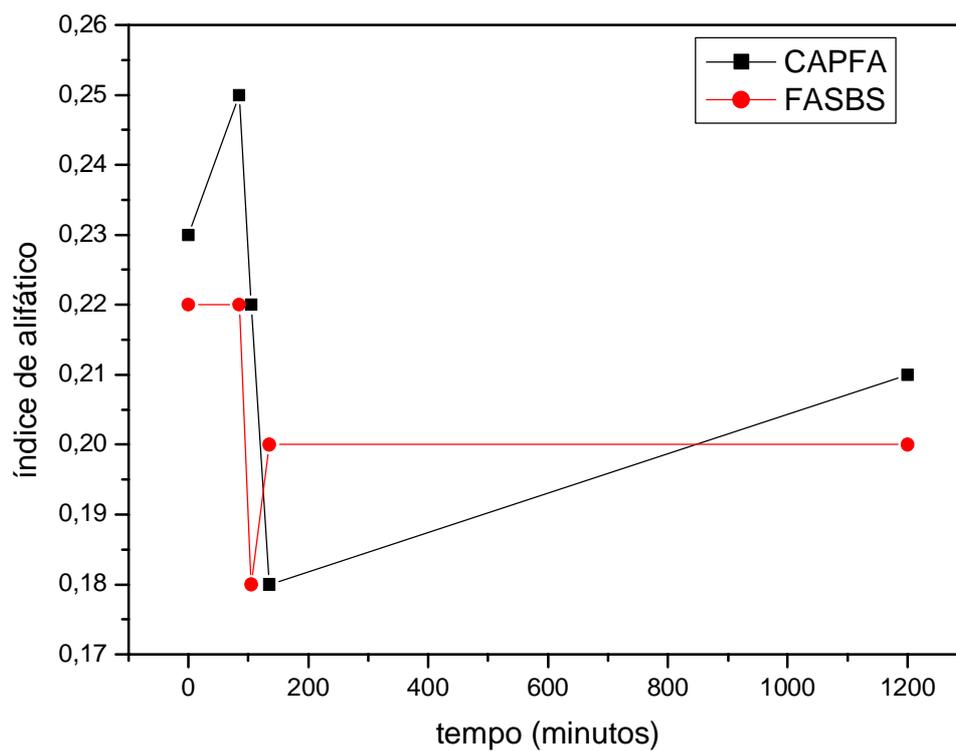


**Figura 85.** Evolução da taxa relativa de carbonila ( $A_{1700}/\Sigma A$ ) para os CAPFA e CAPVP.

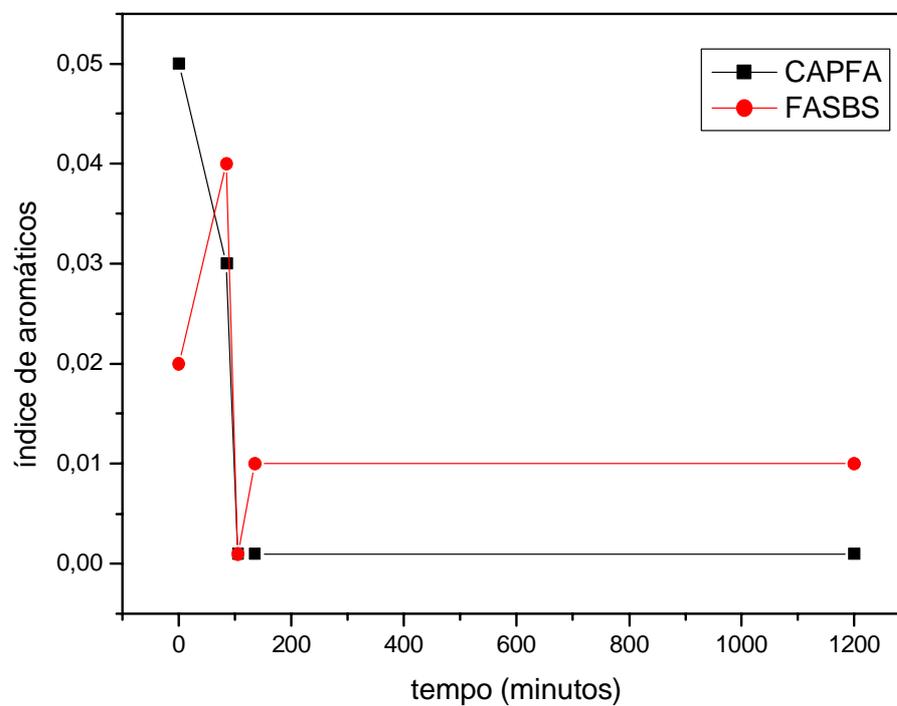


**Figura 86.** Evolução da taxa relativa de sulfóxido ( $A_{1030}/\Sigma A$ ) para os CAPFA e CAPVP.

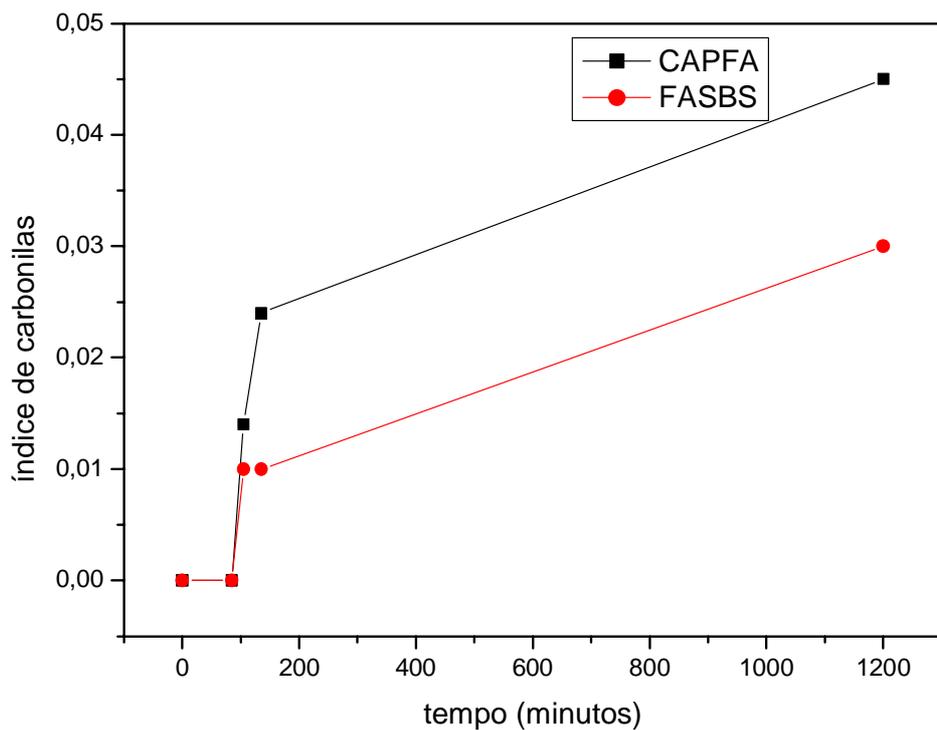
O efeito do SBS também foi considerado no estudo dos índices indicativos do envelhecimento oxidativo do asfalto CAPFA. Este efeito é mostrado nos gráficos das Figuras 87 a 90, representando os índices de alifáticos, aromáticos, carbonilas e sulfóxidos, respectivamente. Observou-se que a adição de SBS modificou o comportamento da oxidação do asfalto CAPFA evidenciado pelo comportamento distinto na evolução de todos os índices analisados durante a oxidação. O fato mais relevante observado é que o SBS provocou a diminuição da formação de carbonilas e sulfóxidos, o que acarreta uma melhoria no processo de oxidação dos asfaltos, já que as carbonilas são responsáveis pelo endurecimento dos asfaltos (Petersen, 1984).



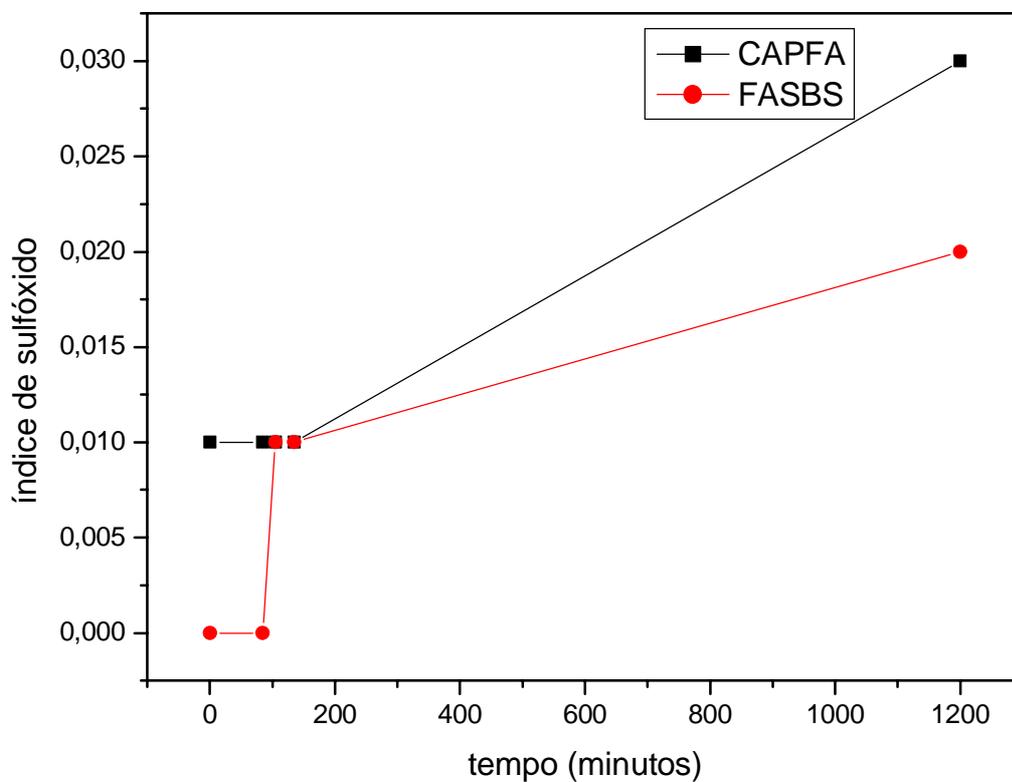
**Figura 87.** Evolução da taxa relativa de alifático ( $A_{1376} + A_{1460}$ )/ $\Sigma A$  para os CAPFA e FASBS.



**Figura 88.** Evolução da taxa relativa de aromático ( $A_{1600}$ )/ $\Sigma A$  para os CAPFA e FASBS.



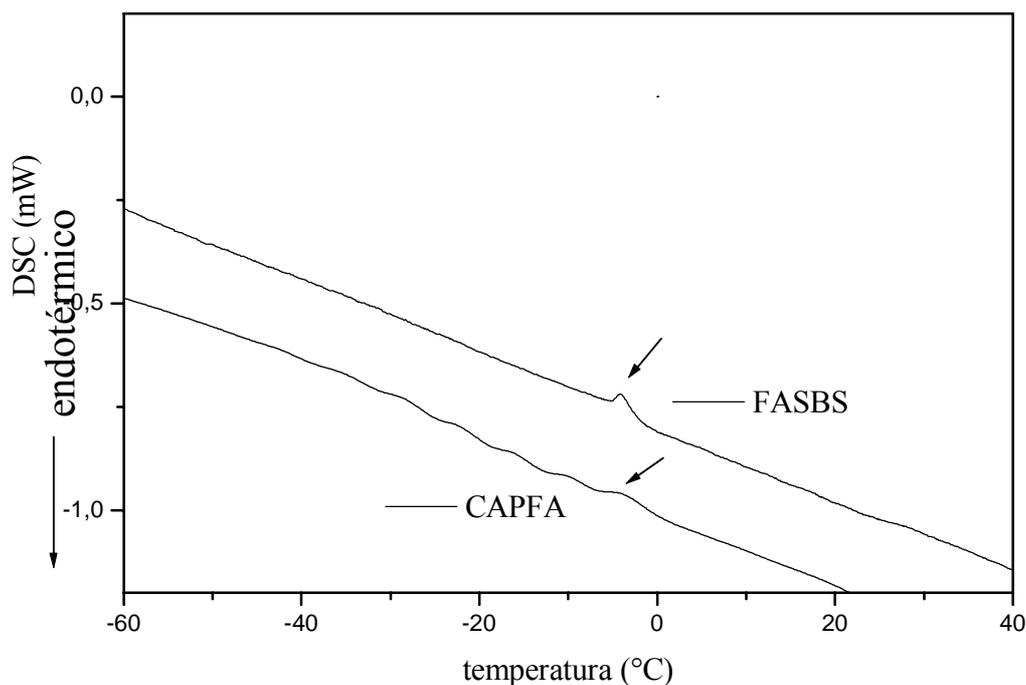
**Figura 89.** Evolução da taxa relativa de carbonila ( $A_{1700}/\Sigma A$ ) para os CAPFA e FASBS.



**Figura 90.** Evolução da taxa relativa de sulfóxido ( $A_{1030}/\Sigma A$ ) para os CAPFA e FASBS.

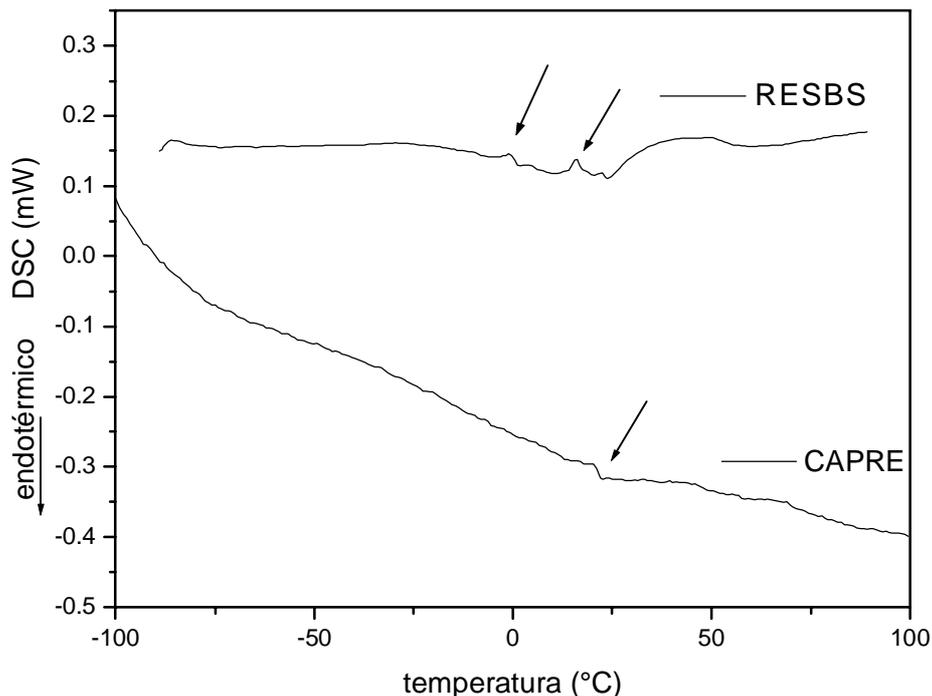
### V.2.10. Calorimetria Exploratória Diferencial

A Figura 91 mostra as transições de fases ocorridas no CAPFA e FASBS observadas no ensaio de DSC. A temperatura de transição vítrea foi de 0 °C para o CAP e -5°C para o FASBS evidenciando-se uma melhoria nas propriedades desse asfalto a frio quando se adicionou o polímero. Não foi observado nenhum evento característico de cristalização de parafinas para este asfalto.



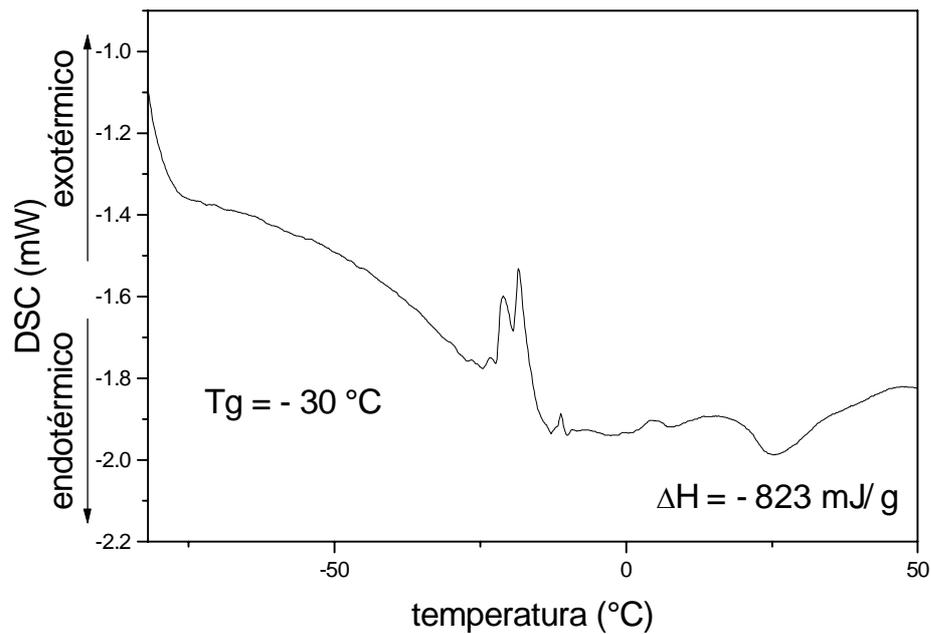
**Figura 91.** DSC do CAPFA e do FASBS em atmosfera inerte.

A Figura 92 mostra as transições de fases ocorridas no CAPRE e RESBS observadas no ensaio de DSC. O CAPRE apresentou apenas uma transição vítrea em aproximadamente 4 °C. O RESBS apresentou duas transições vítreas. Uma a -10 °C e outra a 2 °C. Não foram observados outros eventos para estes asfaltos. A primeira foi atribuída à transição vítrea do SBS, que para o polímero puro apresentou o valor de -15 °C. A segunda foi atribuída à transição vítrea do asfalto. Como a temperatura de transição vítrea do CAP modificado foi menor espera-se então uma melhoria nas propriedades a frio do CAPRE quando da adição do polímero SBS.



**Figura 92.** DSC do CAPRE e do RESBS em atmosfera inerte.

A Figura 93 mostra as transições de fases ocorridas no CAPFLEX observadas no ensaio de DSC. O evento endotérmico caracterizou o processo de fusão ( $\Delta H_{\text{obs}} = -823$  mJ/g). A temperatura de transição vítrea foi de  $-30$  °C. O DSC é uma técnica que pode ser utilizada para a quantificação de um componente em uma mistura desde que se conheça a entalpia ( $\Delta H$ ) do processo do componente puro. Brulé *et al.* (1991) desenvolveram um método para a quantificação de frações cristalizáveis em asfalto usando, para o cálculo, o valor de  $200$  J/g como a entalpia de fusão de n-alcenos com cadeia de carbono entre 30 e 40 átomos. O teor de frações cristalizáveis em cimentos asfálticos se refere ao endurecimento destes a baixas temperaturas. A percentagem de frações cristalizáveis calculada para o CAPFLEX usando-se a equação 12 foi de  $0,41$  %. Um teor de frações cristalizáveis abaixo de  $6$  % é considerado um valor baixo (Brulé *et al.*, 1992), que não acarretaria problemas de trincas térmicas no pavimento em baixas temperaturas. O valor obtido para o CAPFLEX ( $0,4$  %) foi próximo do valor relatado em literatura (Leite *et al.*, 1996) para o CAP de petróleo Boscan ( $\sim 1$  %), considerado um CAP de excelentes propriedades para a pavimentação.



**Figura 93.** DSC de CAPFLEX em atmosfera inerte.

#### V.2.11. Análise Termogravimétrica

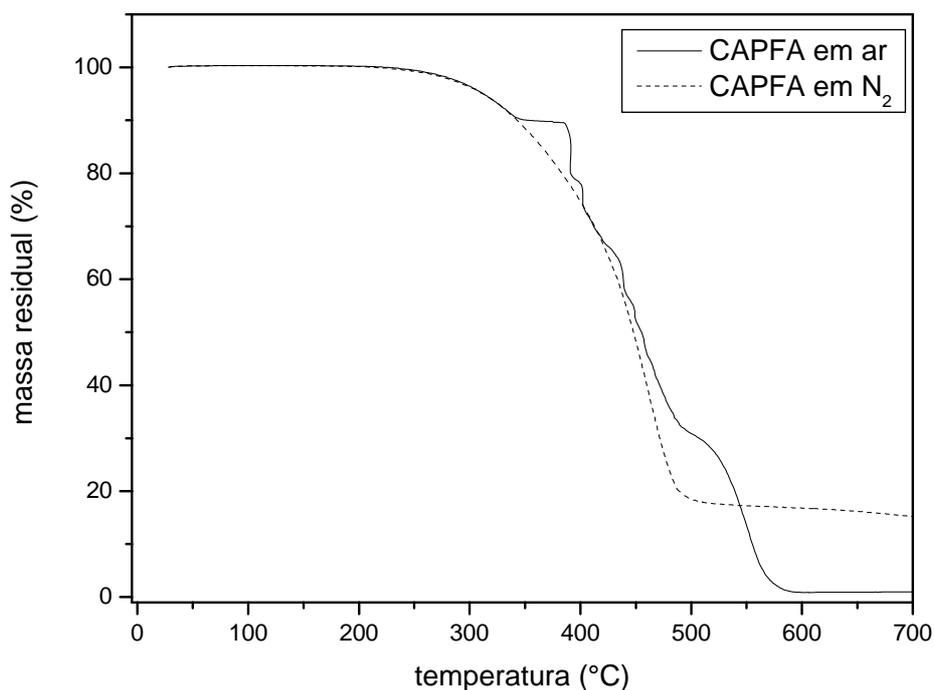
As Figuras 94, 95, 96 e 97 mostram as curvas de decomposição a 10 °C/min dos asfaltos CAPFA, CAPRE, CAPBA e CAPVP, respectivamente. Os asfaltos apresentaram curvas com comportamentos semelhantes. Em atmosfera inerte, os asfaltos apresentaram apenas um evento de decomposição e em atmosfera oxidativa todos apresentaram quatro eventos. A Tabela 26 apresenta um resumo dos valores de temperatura de decomposição dos asfaltos obtidas a partir do cálculo da primeira derivada (mostradas no Anexo II) e também o valor da percentagem de resíduos obtido no final do ensaio a temperatura aproximada de 700 °C. Embora, como pode ser observado nas curvas termogravimétricas, em atmosfera inerte, o resíduo final se formou à temperatura de 500 °C, aproximadamente. Em atmosfera oxidativa, no entanto, o resíduo se formou em temperaturas mais elevadas, em torno de 600 °C. Deste modo, optou-se por calcular o resíduo formado à temperatura de 700 °C, considerando o final do ensaio para ambas as atmosferas. Em atmosfera inerte, os valores da temperatura de decomposição dos asfaltos diferiram menos do que 10 °C, que é o erro aceitável para diferença entre dois resultados. Então, pode-se considerar que em atmosfera inerte os asfaltos apresentaram a mesma temperatura de decomposição. Quanto ao resíduo, observou-se um valor maior para o CAPRE. Em atmosfera oxidativa

observou-se uma variação maior das temperaturas de decomposição nos quatro eventos para todos os CAPs estudados, verificando-se, portanto, que frente a ação do oxigênio os asfaltos se oxidaram de formas diferentes. Para todos os asfaltos, como esperado, observou-se uma diminuição do teor de resíduo em atmosfera oxidativa em relação à atmosfera inerte.

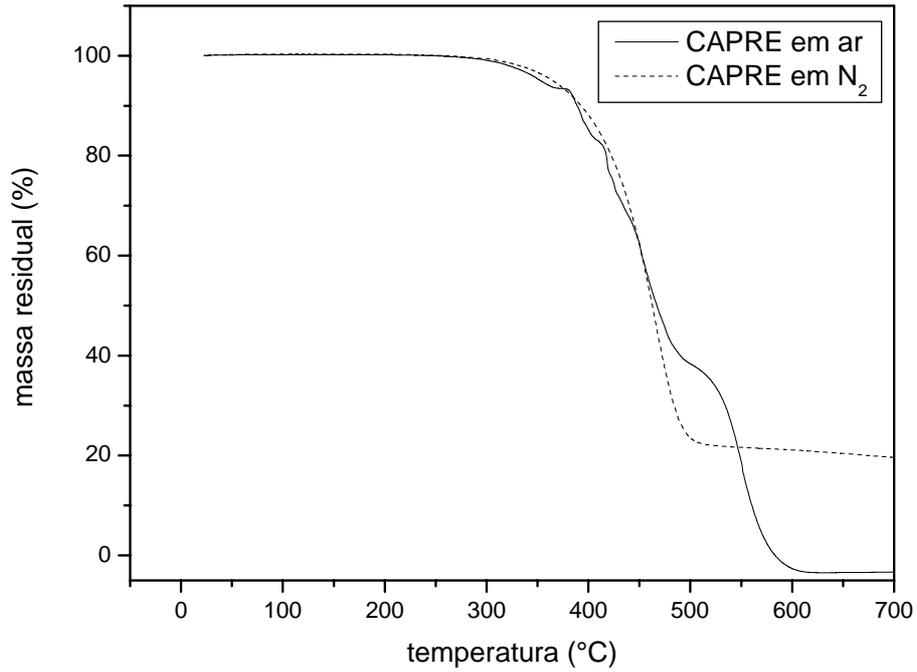
**Tabela 26.** Resumo dos dados obtidos a partir das curvas termogravimétricas dos asfaltos.

Amostra Eventos	T <sub>d</sub> * em ar, °C				Resíduo a 700 °C, em ar, %	T <sub>d</sub> em N <sub>2</sub> , °C	Resíduo a 700 °C, em N <sub>2</sub> , %
	1°	2°	3°	4°			
CAPFA	391	420	453	547	1,1	472	13
CAPRE	391	417	450	552	0	466	20
CAPVP	387	435	465	548	1,5	466	15
CAPBA	388	420	435	500	1,3	459	16

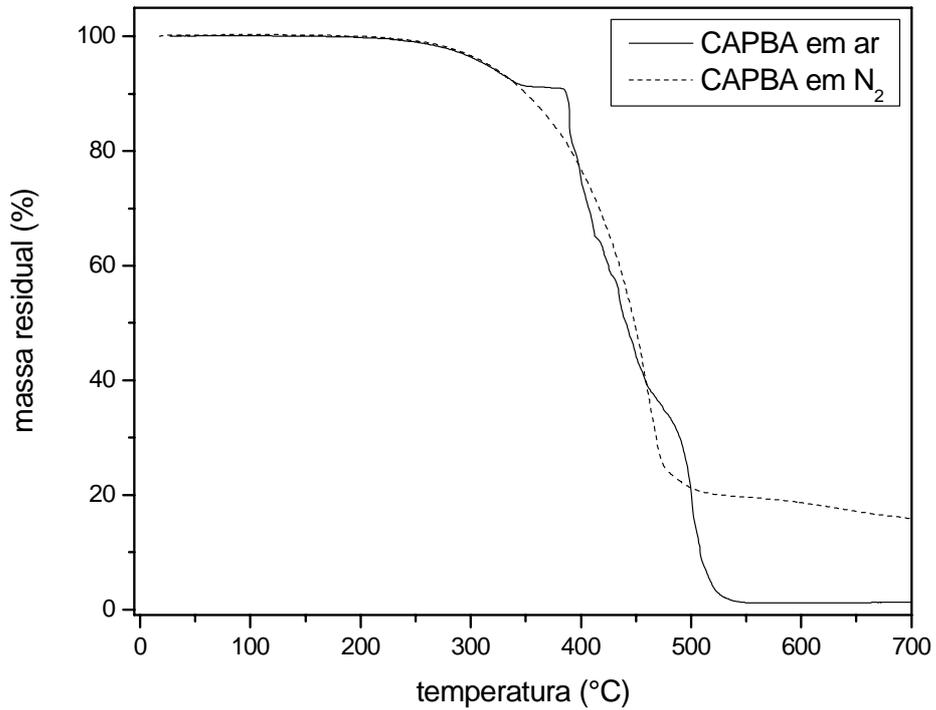
\* T<sub>d</sub> corresponde a temperatura de decomposição máxima calculada pela 1ª derivada das curvas termogravimétricas.



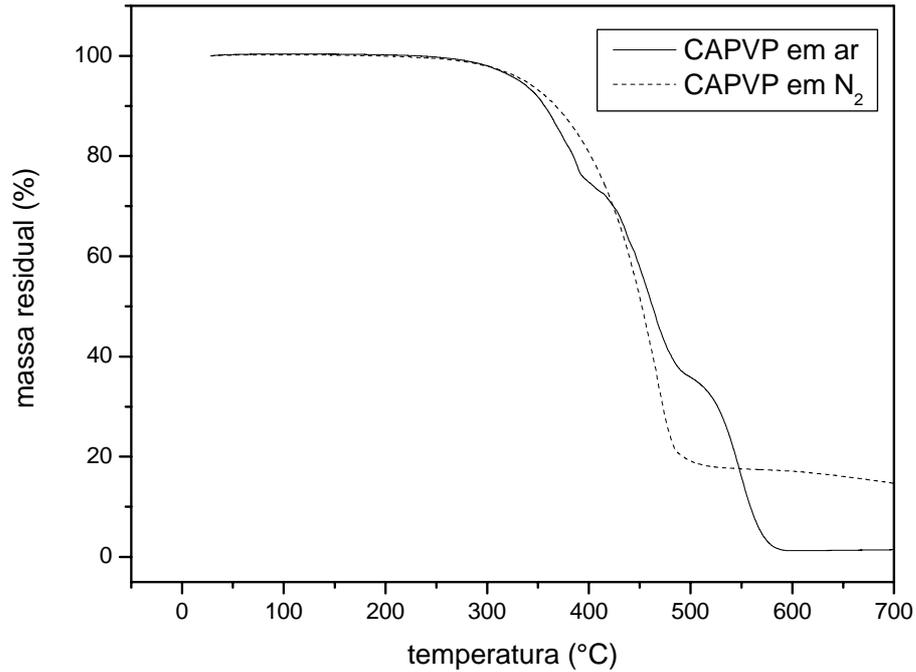
**Figura 94.** Curvas termogravimétricas do CAPFA em ar e N<sub>2</sub>. Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.



**Figura 95.** Curvas termogravimétricas do CAPRE em ar e N<sub>2</sub>. Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.



**Figura 96.** Curvas termogravimétricas do CAPBA em ar e N<sub>2</sub>. Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.



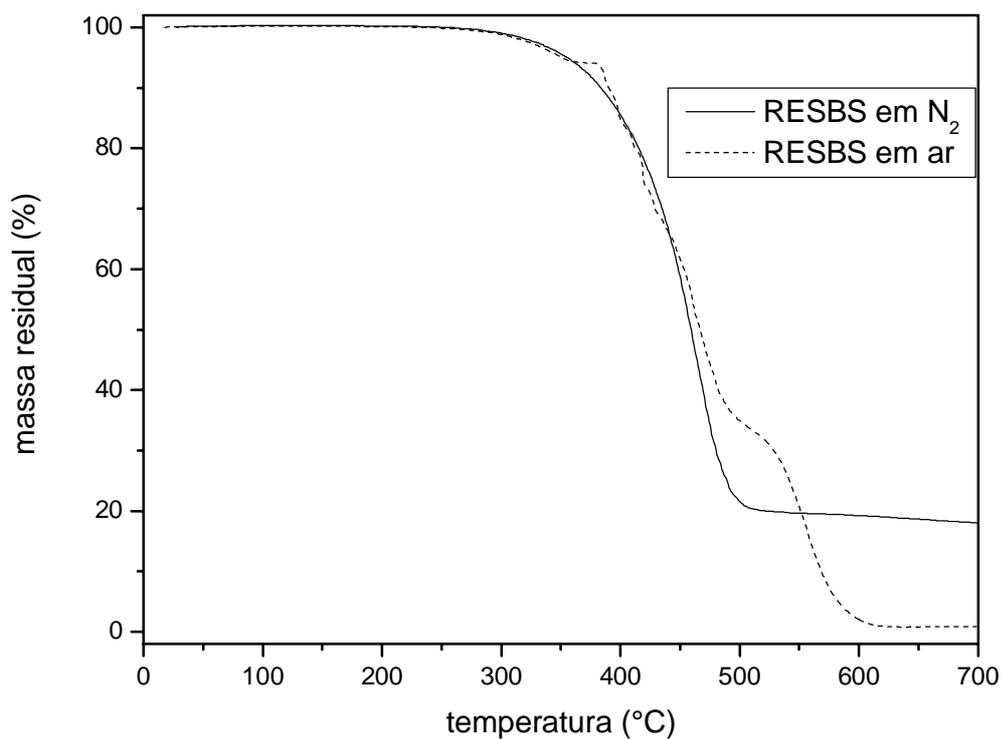
**Figura 97.** Curvas termogravimétricas do CAPVP em ar e N<sub>2</sub>. Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.

As Figuras 98, 99 e 100 mostram as curvas termogravimétricas dos CAPs modificados por SBS em atmosfera inerte e oxidativa (curvas derivadas no Anexo II). A Figura 101 mostra as curvas termogravimétricas do CAP modificado por EVA em atmosfera inerte e oxidativa. Os CAPs modificados apresentaram curvas termogravimétricas com comportamento semelhante ao dos asfaltos puros. Um comparativo entre os valores obtidos para os CAPs puros e modificados por SBS está apresentado na Tabela 27. Observou-se uma diminuição do teor de resíduos no processo quando os CAPs modificados foram submetidos à atmosfera oxidativa, semelhante ao que aconteceu com os CAPs puros. Em ambas as atmosferas, não foi observada alteração no número de eventos da decomposição térmica dos asfaltos quando se adicionaram os polímeros SBS e EVA. Do mesmo modo, não foram observadas grandes variações nas temperaturas de decomposição quando se adicionaram os polímeros aos asfaltos em ambas atmosferas. O CAPFLEX apresentou os valores mais diferentes, talvez pela forma de preparação do produto. A temperaturas acima da decomposição dos asfaltos puros e modificados observou-se uma grande reatividade dos produtos de decomposição com o oxigênio, como esperado, devido certamente, à estrutura complexa do betume (Figura 4), que é composto, de estruturas de caráter insaturado, que apresentam alta reatividade frente ao oxigênio (Lewandowski, 1994).

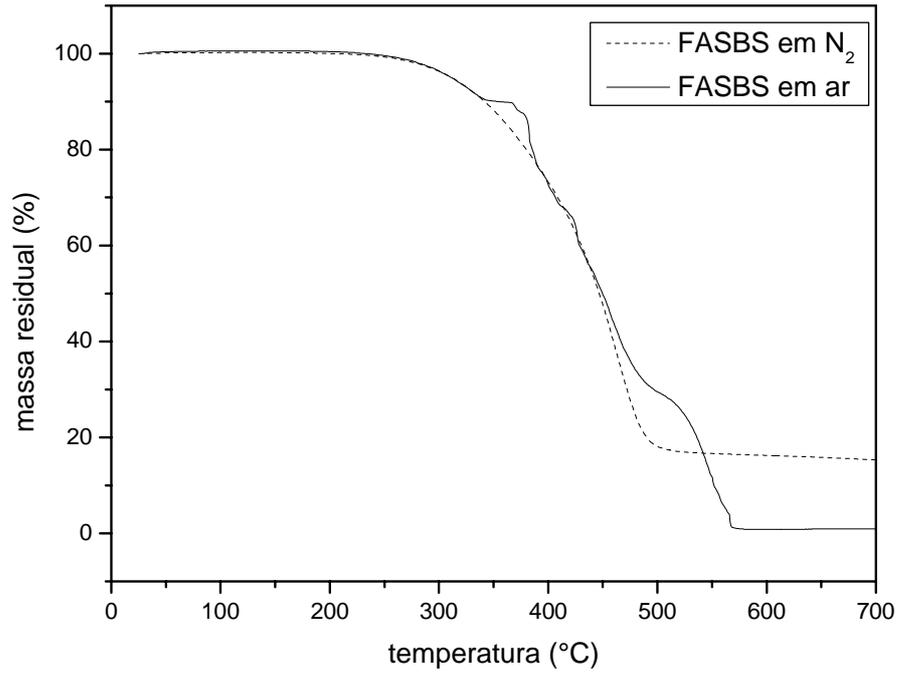
**Tabela 27.** Dados extraídos das curvas termogravimétricas dos asfaltos em ar e N<sub>2</sub>.

Amostra	T <sub>d</sub> * em ar, °C				Resíduo em ar, %	T <sub>d</sub> * em N <sub>2</sub> , °C	Resíduo em N <sub>2</sub> , %
	1°	2°	3°	4°			
Evento	1°	2°	3°	4°	a 700 °C,	único	a 700 °C,
CAPFA	391	420	453	547	1,1	472	13
FASBS	383	414	465	548	1,1	469	14
CAPRE	391	417	450	552	0	466	20
RESBS	391	417	459	558	1,0	466	18
CAPFLEX	360	382	450	546	2,0	466	18
CAPVP	387	435	465	548	1,5	466	16
VPEVA	370	430	446	549	0,7	464	16

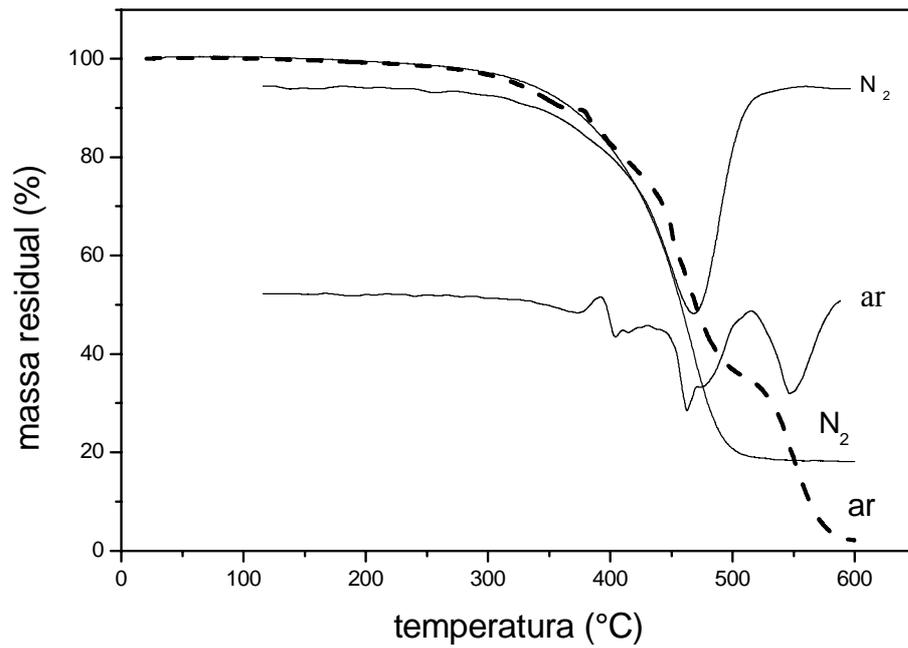
\* T<sub>d</sub> corresponde a temperatura de decomposição máxima calculada pela 1<sup>a</sup> derivada das curvas termogravimétricas.



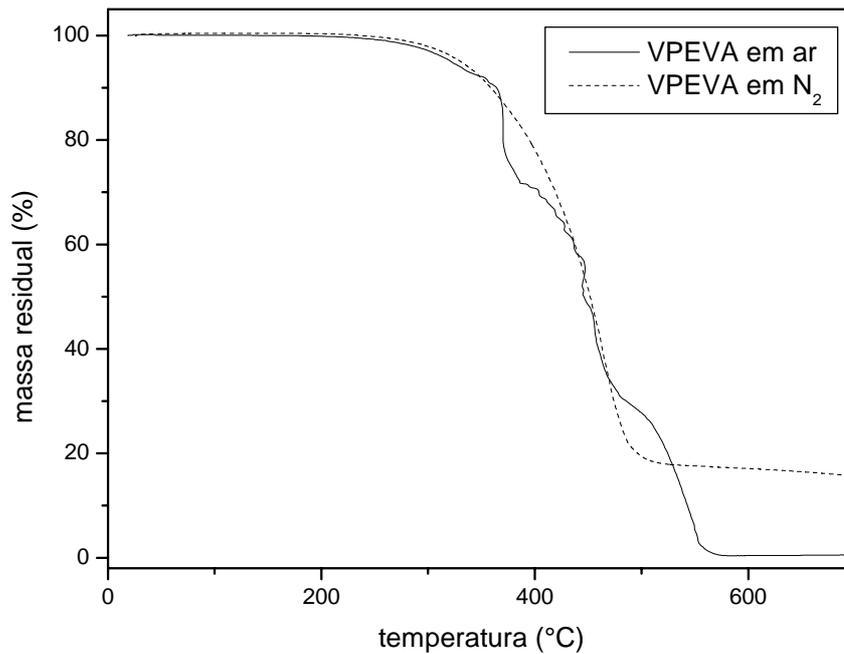
**Figura 98.** Curvas termogravimétricas do RESBS em ar e N<sub>2</sub>. Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min



**Figura 99.** Curvas termogravimétricas do FASBS em ar e N<sub>2</sub>. Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min



**Figura 100.** Curvas termogravimétricas do CAPFLEX em ar e N<sub>2</sub>. Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.

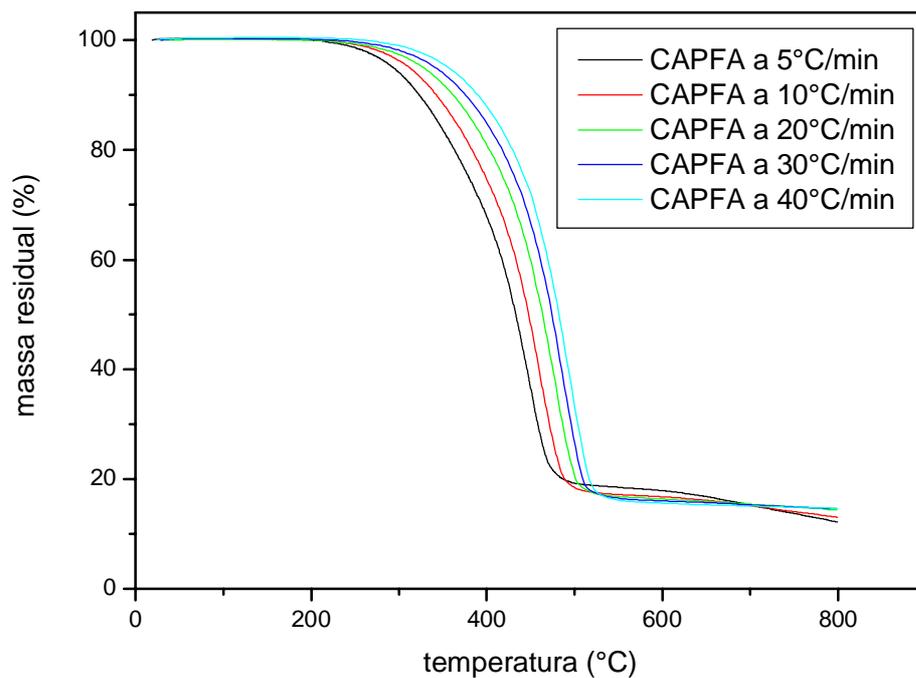


**Figura 101.** Curvas termogravimétricas do VPEVA em ar e N<sub>2</sub>. Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.

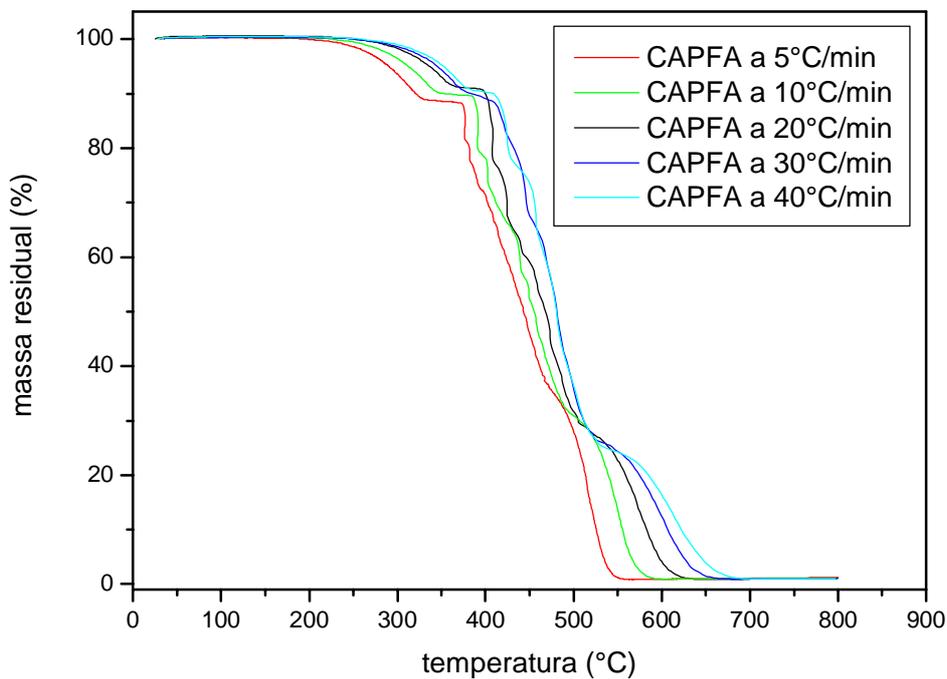
#### V.2.12. Energia de Ativação

As Figuras 102, 103, 104 e 105 mostram as curvas dos CAPFA e FASBS em atmosfera inerte e oxidativa, respectivamente, a várias taxas de aquecimento.

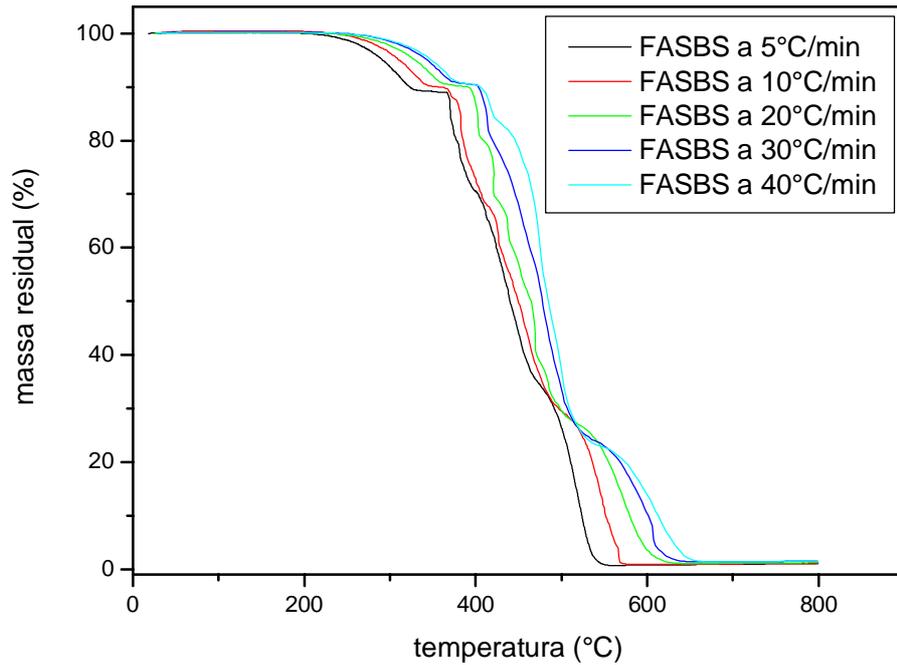
Em atmosfera inerte, a energia de ativação do FASBS foi semelhante a do CAPFA puro em todas as etapas da decomposição, conforme mostrado na Figura 106. Em atmosfera de oxigênio, a partir de 20 %, várias reações oxidativas aconteceram diferentemente do processo em atmosfera inerte, o que levou a obtenção de valores divergentes de energia de ativação em ar e N<sub>2</sub> para ambas as amostras. A estrutura complexa do CAP é formada por compostos de caráter insaturado, que apresentam alta reatividade frente ao oxigênio, o que explica o comportamento diferenciado das amostras em atmosfera inerte e oxidativa.



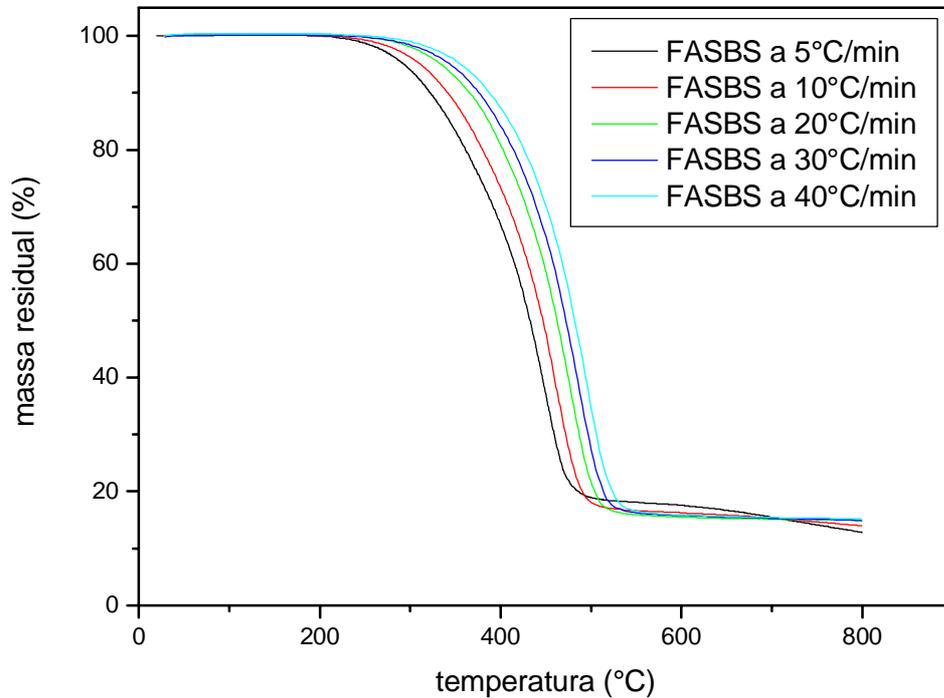
**Figura 102.** Curvas termogravimétricas do CAPFA em  $N_2$ , a várias taxas de aquecimento. Fluxo do gás: 50 mL/min.



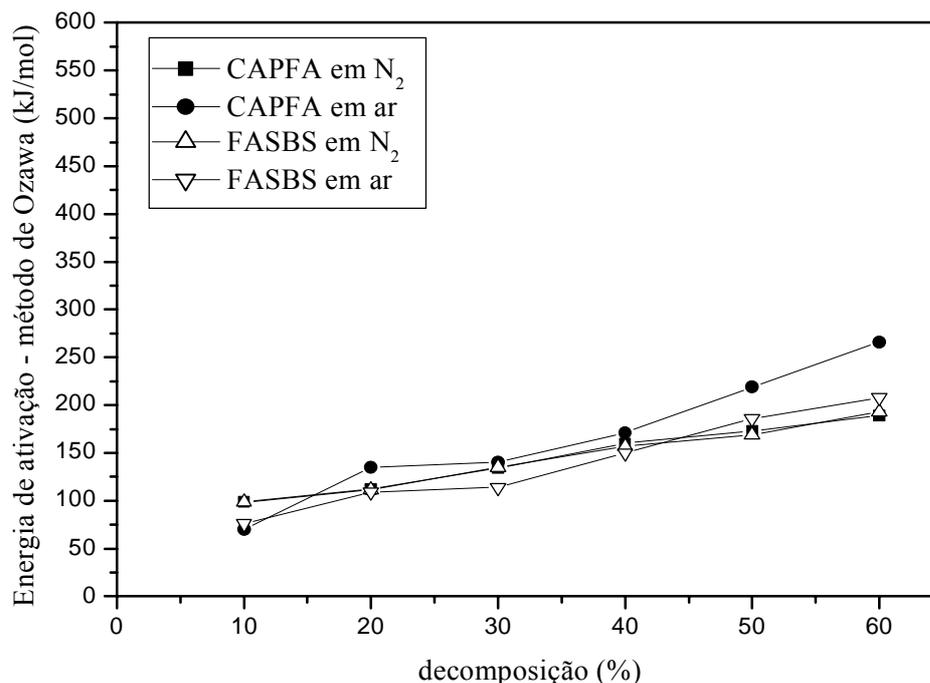
**Figura 103.** Curvas termogravimétricas do CAPFA em ar, a várias taxas de aquecimento. Fluxo do gás: 50 mL/min.



**Figura 104.** Curvas termogravimétricas do FASBS em ar, a várias taxas de aquecimento. Fluxo do gás: 50 mL/min.



**Figura 105.** Curvas termogravimétricas do FASBS em N<sub>2</sub>, a várias taxas de aquecimento. Fluxo do gás: 50 mL/min.



**Figura 106.** Gráfico da energia de ativação em função da % de decomposição do CAPFA e FASBS em atmosfera inerte e oxidativa.

A energia de ativação ( $E_a$ ) do CAPFLEX em atmosfera inerte e oxidativa foi calculada a partir de curvas termogravimétricas utilizando-se o método de Ozawa (Tabela 28). No início da decomposição (0 – 20%), a energia de ativação do CAPFLEX foi semelhante em ambas as atmosferas. Em atmosfera de oxigênio, a partir de 20% várias reações oxidativas aconteceram, o que levou a obtenção de valores divergentes de energia de ativação em ar e  $N_2$ .

**Tabela 28.** Dados comparativos da energia de ativação do CAPFLEX em atmosfera inerte e oxidativa.

Decomposição (%)	$E_a$ em atmosfera oxidativa (kJ/mol)	$E_a$ em atmosfera inerte (kJ/mol)
10	122	122
20	125	125
30	208	147
40	224	168
50	235	184
60	360	193

## CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES

---

Os resultados mostraram propriedades químicas e reológicas diversas para asfaltos de diferentes fontes de petróleos.

A caracterização química estrutural realizada através do uso da espectroscopia de ressonância magnética nuclear, espectroscopia no infravermelho, cromatografia de permeação em gel, composição química por fracionamento SARA, bem como os ensaios reológicos, foram concordantes em mostrar diferenças entre asfaltos considerados iguais pela classificação empírica. Conseqüentemente, constatou-se que ensaios empíricos, usados exclusivamente, não podem ser considerados como adequados para avaliação das propriedades constitutivas dos materiais, do mesmo modo que os ensaios químicos e reológicos prevêm.

As especificações Superpave, considerando-se os ensaios reológicos, são mais adequadas para a classificação dos materiais asfálticos do que as especificações empíricas. como, por exemplo, a penetração.

Os asfaltos modificados por adição dos polímeros SBS e EVA apresentaram comportamento de fluidos não Newtonianos, diferentemente dos asfaltos puros, que são fluidos Newtonianos a altas temperaturas. Na prática, este resultado deverá influenciar no modo de se calcular a temperatura de compactação e usinagem. Atualmente, os cálculos matemáticos são baseados considerando-se que estes asfaltos apresentam comportamento de fluidos Newtonianos a altas temperaturas. As temperaturas de compactação e usinagem dos asfaltos modificados, calculadas por procedimentos não adequados, podem acarretar custos operacionais excessivos e contaminação ambiental, pois os asfaltos quando aquecidos a temperaturas acima de 175 °C se deterioram e formam fumos que poluem o meio ambiente.

Os parâmetros utilizados na caracterização reológica dos ligantes, tais como a determinação da região viscoelástica linear, com as varreduras de  $G^*$  e  $\delta$ , a frequência e a temperatura, foram elucidativos em relação as seguintes propriedades: susceptibilidade térmica, elasticidade, rigidez, regiões de linearidade e independência das deformações de cisalhamento. Estes parâmetros permitiram uma melhor caracterização dos ligantes comparados com a utilização do método AASHTO TP5 que visa à determinação da temperatura máxima de resistência à deformação permanente e/ou a temperatura mínima de resistência à fadiga.

Os ensaios reológicos mostraram que o SBS atuou como um aditivo não inerte. As características reológicas observadas a partir dos ensaios dinâmicos mecânicos foram alteradas quando o ligante modificado foi submetido a um processo de envelhecimento, evidenciado pelos valores do módulo de cisalhamento ( $G^*$ ) e do ângulo de fase ( $\delta$ ). Os valores apresentados mostram o melhor desempenho do asfalto modificado.

A técnica de GPC, aplicada na caracterização química dos CAPs, mostrou a distribuição de peso molecular de asfaltos e é capaz de distinguir asfaltos de diferentes petróleos e processos de refino. Os resultados mostram que a utilização da técnica GPC é recomendável para a avaliação de propriedades relacionadas com a distribuição de peso molecular e pode ser utilizado nas diversas situações a que o CAP é usualmente submetido como, por exemplo, a usinagem e a compactação em serviço.

A caracterização estrutural do CAP original e envelhecido foi realizada através da análise dos espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN e  $^1\text{H}$  RMN. Compostos naftênicos, aromáticos, saturados e olefinas foram identificados. Os espectros de RMN mostraram que o envelhecimento do asfalto Fazenda Alegre resultou em uma diminuição do teor de carbonos aromáticos, possivelmente decorrente das reações oxidativas que levam a abertura de anéis aromáticos e formação de quinonas. O asfalto produzido a partir de petróleo Árabe, contrariamente, apresentou um aumento do teor de carbono aromático, provavelmente, devido à aromatização de anéis cíclicos. A espectroscopia FTIR mostrou um aumento dos grupamentos carbonilas e sulfóxidos, decorrentes da oxidação do asfalto Fazenda Alegre, por ocasião do envelhecimento simulado. A presença do SBS, entretanto, reduziu o processo de oxidação deste asfalto. Constatou-se, que os asfaltos de diferentes fontes de petróleo se oxidaram diferentemente. A avaliação espectroscópica por infravermelho mostrou que a adição do SBS retarda o processo oxidativo do asfalto Fazenda Alegre.

Em relação ao CAPFLEX, produto já comercializado, verificou-se que este CAP modificado é altamente afetado por fatores como temperatura e oxigênio. As técnicas utilizadas tais como FTIR, TGA e DSC foram concordantes em mostrar esse comportamento. Os espectros FTIR mostraram um aumento dos grupamentos carbonilas, hidróxidos e sulfóxidos ocasionados pelo envelhecimento oxidativo. Em temperaturas superiores a temperatura de decomposição do CAP modificado a oxidação é bastante acelerada, o que é evidenciado pelo estudo da degradação térmica por TGA.

As curvas de DSC mostraram que ocorre a cristalização das parafinas deste asfalto a baixas temperaturas.

O asfalto modificado por aparas de EVA do resíduo industrial apresentou uma melhoria em relação à elasticidade. Este fato já sinalizou que o uso deste polímero, bem como de outros materiais poliméricos descartados no ambiente, pode ser potencialmente útil para o desenvolvimento de novos produtos e novas tecnologias em asfalto, além de reduzir custos e contribuir para o desenvolvimento sustentável do país.

## RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES

---

Em função dos resultados já obtidos neste trabalho são recomendados os seguintes estudos nesta área:

1. Verificação das carbonilas formadas no envelhecimento dos asfaltos por ressonância magnética nuclear utilizando-se da metodologia de reações de metilação com transferência de fase.
2. Utilização da técnica de GPC nos estudos de envelhecimento de asfaltos.
3. Prosseguimento dos estudos com asfaltos modificados por EVA utilizando-se os mesmos parâmetros utilizados para os asfaltos modificados por SBS.
4. Prosseguimento dos estudos dos asfaltos modificados com as aparas de EVA verificando-se a viabilidade econômica.
5. Estudos químicos e reológicos de asfaltos modificados por outros aditivos como a borracha de pneu moído, cal hidratada, fibra de coco bem como o polímero ELVALOY, utilizando-se os mesmos parâmetros avaliados neste trabalho.

## CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- AASHTO P245, *Proposed Test Method for Determining the Flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR)*. American Association of State Highway and Transportation Officials (2000).
- AASHTO TP4, *Preparing and Determining the Density of Hot Mix Asphalt (HMA) Specimens by the SHRP Gyratory Compactor*. American Association of State Highway and Transportation Officials (2000).
- AASHTO TP5, *Método de Teste Padrão para Determinação das Propriedades Reológicas da Liga do Asfalto Utilizando um Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR)*. American Association of State Highway and Transportation Officials (2004).
- AASHTO TP6, *Standard Test Method for Determining the Low Shear Viscosity (LSV) of Asphalt Binder Using the Rotational Viscometer*. American Association of State Highway and Transportation Officials (1999).
- Adams W.L., Frizzell C., Fulton R., US Patent 4738723 (1985).
- Airey G. D., *Fuel*, v.82, p. 1709 (2003).
- Airey G. D., Rahimzadeh B. e Collop A. C., *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, v. 71, p. 89 (2002).
- Alget K. H., *Journal of Applied Polymer Science*, v. 9, p. 3389 (1965).
- Amaral S. C., *Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos* (2000).
- Anderson D. A., *Binder Characterisation, Volume 3: Physical Properties*. SHRP-A-369, Strategic Highways Research Program, National Research Council, Washington, D. C. (1994).
- ASTM D5, *Annual Book of Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials*. American Society for Testing and Materials (2005).
- ASTM D36, *Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring and Ball Apparatus)*. American Society for Testing and Materials (2000).
- ASTM D1559, *Standard Test Method for Resistance of Plastic Flow of Bituminous Mixture Using Marshall Apparatus*. American Society for Testing and Materials (1998).
- ASTM D2493, *Standard Viscosity-Temperature Chart for Asphalts*. American Society for Testing and Materials (2001).
- ASTM D2872, *Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of*

- Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test)*. American Society for Testing and Materials (2004).
- ASTM D4402, *Standard Test Method for Viscosity Determinations of Unfilled Asphalts Using the Brookfield Thermosel Apparatus*. American Society for Testing and Materials (2002).
- ASTM D5892, *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 D5976, *Standard Specification for Type I Polymer-Modified Asphalt Cement for Use in Pavement Construction*. American Society for Testing and Materials (1996).
- ASTM D6084, *Annual Book of Standard Test Method for Elastic Recovery of Bituminous Material by Ductilometer*. American Society for Testing and Materials (2004).
- ASTM D6373, *Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder*. American Society for Testing and Materials (1999).
- ASTM D6521, *Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV)*. American Society for Testing and Materials (2003).
- ASTM E1641, *Annual Book of Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetric*. American Society for Testing and Materials (2004).
- Baginska K. e Gawel I., *Fuel Processing Technology*, v. 85, p. 1453 (2004).
- Bahia H. U., Hanson, D. I. Project NCHRP 9 – 10 – Superpave Protocols for Modified Asphalt Binders, TRB (2000).
- Bahia H. U., Hislop W. P, Zhai H. e Rangel A., *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, v. 67, p. 1 (1998).
- Bahia H. U., Zhai H., Bonnetti K. e S. Kose. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, v. 68, p. 1 (1999).
- Barnes H. A., Hutton J. F. e Walters K., *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam (1989).
- Blankenship P., Myers A., Clifford A., Thomas T., King H. e King G., *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, v. 67, p. 493 (1998).
- Bondoc A. e Horner C. J., US Patent 5717012 (1995).
- Boutevin B., Pietrasanta Y. e Robin J. J., Bitumen-Polymer blends for coatings applied

- to roads and public constructions – Progress in organic coatings, p. 221 (1989).
- Bretas R. E. S. e D'Avila M. A., Reologia de Polímeros Fundidos. Ed. da UFSCar, São Carlos, São Paulo, Brasil (2000).
- Brulé B., Planche J. P., King G. N., Claudy P. e Letoffe J. M., Fuel Science and Technology International, v. 9, p. 71 (1991).
- Brulé B., Planche J. P., King G. N., Claudy P., Letoffe J. M., Symposium on Chemistry and Characterization of Asphalts – 200 th National Meeting, American Chemical Society, Washington D.C., USA, p. 26 (1992).
- Cantor D. M., Analytical Chemistry, v. 50, p. 1185 (1978).
- Cheung C. Y. e Cebon D., Journal of Engineering Mechanics, p. 1138-1151 (1997a).
- Cheung C. Y. e Cebon D., Journal of Materials in Civil Engineering, p. 117 (1997b).
- Cheung C. Y. e Cebon D., Journal of Rheology, p. 45 (1997c).
- Claudy P., Letoffe J. M., King G. N. e Planche J. P., Fuel Science and Technology International v. 10, p.735 (1992).
- Claudy P., Letoffe J. M., King G. N. e Planche J. P., International Symposium on Chemistry on Chemistry of Bitumens 2, Washington, D. C., USA, p. 530 (1991).
- Collins J. H., Bouldin M. G., Gelles R. e Berker A., Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, v. 60, p. 43 (1991).
- Collins J. H., Method for obtaining polymer/bitumen blends with improved stability and polymer efficiency, SHELL OIL Co., Sept 5, Reg. Number H1484 United States Statutory Invention Registration.
- Corbett L. W. e Petrovski U., Research & Development v. 17, p. 342 (1978).
- Costa C. A., O desenvolvimento do emprego de asfaltos modificados por polímeros na região Nordeste do Brasil. In: Anais do 16º Encontro de Asfalto, IBP, Rio de Janeiro, cd-room, IBP00102 (2002).
- Dahbi, Analysis, v. 20, p. 239 (1992).
- Dickinson F. M., Fuel, v. 59, p. 290 (1980).
- Dony A., Tese de Doutorado, Universite de Paris (1989).
- Dyke K. V., Fundamentals of Petroleum. 4º edição. Universidade de Texas (1997).
- Fawcett A. H., McNally T., McNally G.M., Andrews F. e Clarke J.; Polymer v. 40, p. 210 (1999).
- Garrick N. M. e Wood L. E., Relationship between high pressure gel permeation chromatography data and the rheological properties of asphalts, In: Transportation Research Record, Washington D.C. (1986).

- Goodrich J. L., Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, v. 60, p. 80 (1991).
- Instituto de Asfalto, Manual de Asfalto, p. 12 (2002).
- Isacsson U. e Lu X., Fuel, v. 76, p. 1353 (1997).
- Isacsson U. e Lu X., Fuel, v. 77, p. 961 (1998).
- Isacsson U. e Zeng H., Construction and building materials, v. 11, p. 83 (1997).
- Jain R. K., Lal K. e Bhatnagar H. L., Journal of Applied Polymer Science, v. 30, p. 897 (1985).
- Jain R. K., Lal K. e Bhatnagar H. L., Makromolekular Chemistry, v. 185, p. 3003 (1982).
- Jennings P. W. e Pribanic J. A., in Final Report SHRP A002C, p. 84 (1991).
- Jennings P. W., The expanded Montana asphalt quality study using high pressure liquid chromatography, Montana Department of Highways, Research Program (1985).
- Kraus G., Modification of bitumen by butadiene-styrene block copolymers, 2nd International Symposium on Roofs and Roofings (1981).
- Lamontagne J., Dumas P., Mouilet V. e Kister J., Fuel 80, p. 483 (2001).
- Leite F. M. L. e Tonial I. A., Qualidade dos cimentos asfálticos brasileiros Segundo as especificações SHRP, 12º Encontro de Asfalto do Instituto Brasileiro de Petróleo (1994).
- Leite F. M. L., Tonial I., Constantino R. S., Gonçalves M.L. A. e Bastos A. R., Qualidade dos cimentos asfálticos brasileiros Segundo as especificações SHRP, 13º Encontro de Asfalto do Instituto Brasileiro de Petróleo (1996).
- Leite L. F. M., Constantino R. S. e Gonçalves M.L., Avaliação da faixa de plasticidade e viscoelasticidade de asfaltos modificados por polímero. 14º Encontro de Asfalto do Instituto Brasileiro de Petróleo (1998).
- Leite L. F. M., Camillo M. C. F., Deane G. H. W., Cintra R. H., Vieira R., Araújo N., Brandão L. M. L. e Carvalho J. R. F., Caracterização de cimentos asfálticos através da técnica de HP-GPC. Boletim Técnico da Petrobras, v. 41; p. 32, Rio de Janeiro (1989).
- Leite L. F. M., Tese de Doutorado, IMA/UFRJ (1999).
- Leite L. F. M., Logística de Produção dos Ligantes Asfálticos e Nova Especificação Brasileira para o CAP. XVIII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, Florianópolis (2004).
- Lesage J., Procède de préparation d'un liant à base de bitume et des polymères Brevet

- d'invention. N° d'enregistrement 8704654. N° de publication 2613375 (1987).
- Lewandowski L. H., *Rubber Chemistry and Technology*, v. 67, p. 448 (1994).
- Lucena M. C. C., *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará* (2001).
- Lucena M. C. C., Soares S. A. e Soares J. B., *Efeito da Adição de SBS nas Propriedades Químicas e Reológicas de Asfalto Oriundo de Petróleo Brasileiro. Anais do 2° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro*, p. 160 (2003).
- Maldonado P., Dayre H. e Hagenbach G., *Processo para preparação de composições fluidificadas de betume-polímero e composições assim obtidas, Patente francês N° 7818534* (1978).
- Mano E. B. e Mendes L. C., *Introdução à Polímeros, Editora Edgard Blücher Ltda* (2001).
- Marcilla A., Reyes-Labarta J. A. e Senpere F. J., *Polymer*, v. 42, p. 5343 (2001).
- Martin J. R. e Wallace H., *A. Design and Construction of Asphalt Pavements, New York: McGraw-Hill Book Company* (1958).
- Masson J. F., Pelletier L. e Collins P., *Journal of Applied Polymer Science* v. 79, p.1034 (2001).
- Mônaco S. L., López L, Rojas H., Garcia D., Premovic P. e Briceño H., *Organic Geochemistry*, v. 33, p. 1593 (2002).
- Moore J. C., *A new method for molecular wheight distribution of high polymers. Gel permeation chromatograph I. Texas, Texas Basic Research Department, the Down Chemical Company, Freeport* (1963).
- Motta L.M.G.,Tonial I. A., Leite L.F.M. e Constantino R. S., *Princípios do Projeto e Análise Superpave de Misturas Asfálticas. Tradução comentada, IBP* (1996).
- Navarro J, Partal P., Martinez-Boza F. e Gallegos C., *Asphalt Rubber, Linear viscoelastic properties of ground tire rubber-modified bitumens*, p. 14 (2000).
- Netzel D. A. e Miknis F. P., *Fuel*, v. 61, p. 1101 (1982).
- Ozawa T., *Thermochimica Acta* v. 356, p. 173 (2000).
- Petersen J. C., Branthaver J. F., Robertson R. E., Harnsberger P. Michael, Duvalle J. e Ensley E. K., *Transportation Research Record* (1993).
- Petersen J. C., *Transportation Research Record* v. 999, p. 13 (1984).
- Pinheiro J. H. M., *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará* (2004).
- Pinheiro J. H. M. e Soares J. B., *Realização e Acompanhamento de Dois Trechos Experimentais com Asfalto-Borracha no Estado do Ceará, Anais do XVIII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, Florianópolis* (2004).

- Ramos C. R., Salathé J. E. e Martinho F. G., Processo de modificação de cimento asfáltico de petróleo com polímeros PI 9300610-1, Brasil, COPERBO (1993).
- Ravaoli S., Last draft of the European Specification. FAX enviado em 30 de abril de 1998.
- Regulamento Técnico DNC, Portaria DNC N° 5 (1993).
- Rodrigues G. F., Viana M. A. e Vasconcelos J. A. G. , Trecho Experimental/CE: Uma Abordagem da Especificação SHRP para o Nordeste do Brasil., ANPET, v. 1, p. 109 (1995).
- Rose K. D. e Francisco M. A., Journal of American Chemical Society, v. 110, p. 637 (1988).
- Samanos J., Pétrole et techniques, p. 318 (1995).
- Seymour R. e Carraher C., Structure – Property relationships in Polymer Plenum Press (1984).
- SHRP, Strategic Highway Research Program A-410, Superior Performing Asphalt Pavements (Superpave): The Product of SHRP Asphalt Research Program, National Research Council, Washington, DC. (1994).
- Siddiqui M. N. e Ali M. F., Fuel, v. 78, p. 1407 (1999).
- Smith W. E., Journal of American Chemical Society, p. 63 (1976).
- Snape C. E., Analysis of fossil fuels in Analytical NMR, L. D. Field and S. Sternhell, eds., John Wiley and Sons, p. 65 (1989).
- Soares J. B. e F. V. Souza, Verificação do Comportamento Viscoelástico Linear em Misturas Asfálticas, Anais do 16° Encontro de Asfalto em cd-room, IBP, Rio de Janeiro (2002).
- Soares J. B., Curso de Tecnologia de Pavimentos, Fortaleza - Lubnor (2000).
- Storm D. A, Fuel, v. 8, p. 561 (1994).
- TECHNO, Revista – 50 Anos de Refino da Petrobras (2000).
- Tonial I. A., Curso Modular de Óleos Combustíveis, Bunkers e Asfalto. Petrobras (1993).
- Valkering C. P., Vonk W. C., Whiteoak C. D., Shell Bitumen Review v. 66, p.9 (1992).
- Varma R., Takeichi H., Hall J. E., Ozawa Y. F., Kyu T., Polymer, v. 43, p. 4667 (2002).
- Verga C., Proc. of the Association of Asphalt Paving Technologists, v. 44, p. 366 (1975).
- Wen G., Zhang Y., Sun K. e Fan Y. , Polymer Testing, v. 21, p. 295 (2002).
- Willians R. B., in ASTM Special Technical Publication, v. 224, p. 168 (1958).

Xiaohu L. e Isacson U., *Polymer Testing*, v. 20, p. 77 (2001).

Yen T. F., *Asphaltene/Resin plus oil interconversion: an investigation into colloidal model of asphaltenes – Proceedings of Workshop – The chemical components and structure of asphaltic materials – Rome (1991)*.

Yildirim Y., Solaimanian, M., Kennedy, T. W. *Mixing and Compaction Temperatures for Hot Mix Asphalt Concrete*, Texas Department of Transportation (2000).

Yoshida T., *Analytical Chemistry* v. 52, p. 817 (1980).

Zenke G., *Zur theorie du polymer modifizierten Bitumen – Das Stationare Mischwerk*, p. 5 (1979).

# ANEXO I – LAUDOS DOS ENSAIOS DE GPC



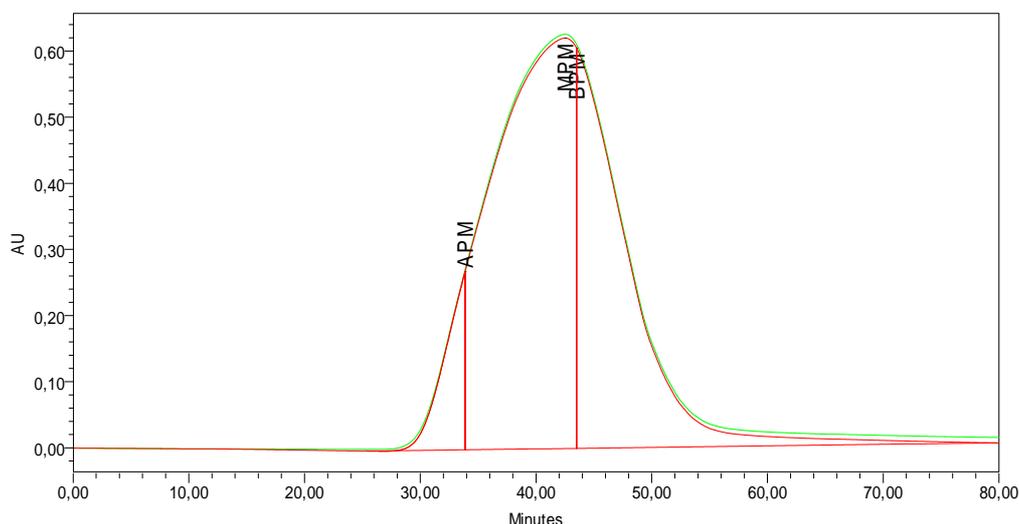
## ASFALTO Report

Reported by User: System

Project Name: ASFALTO1201

### LABORATÓRIO CL -ANÁLISE DE ASFALTO

Sample Name:	2004 - 031140 - 61 ( 0,2099g)	Acquired By:	System
Sample Type:	Standard	Date Acquired:	27/12/2004 09:03:35, 27/12/2004 10:26:15
Vial:	5	Acq. Method Set:	ASF_MS
Injection #:	1, 2	Date Processed:	28/12/2004 14:46:19, 28/12/2004 14:47:02
Injection Volume:	100,00 ul	Processing Method:	ASF281204_PM
Run Time:	80,0 Minutes	Channel Name:	484
Sample Set Name:	Pri Pad 20 12 04	Proc. Chnl. Descr.:	



— SampleName 2004 - 031140 - 61 ( 0,2099g); Vial 5; Injection 2; Channel 484 ; Date Acquired 27/12/2004 10:26:15  
 — SampleName 2004 - 031140 - 61 ( 0,2099g); Vial 5; Injection 1; Channel 484 ; Date Acquired 27/12/2004 09:03:35

#### Component Summary For % Area Channel: 484

	SampleName	Inj	Channel	Vial	APM	MPM	BPM
1	2004 - 031140 - 61 ( 0,2099g)	1	484	5	6,4	57,3	36,3
2	2004 - 031140 - 61 ( 0,2099g)	2	484	5	6,4	57,4	36,2
Mean					6,4	57,3	36,3
Std. Dev.					0,041	0,104	0,063
% RSD					0,6	0,2	0,2

Report Method: ASFALTO

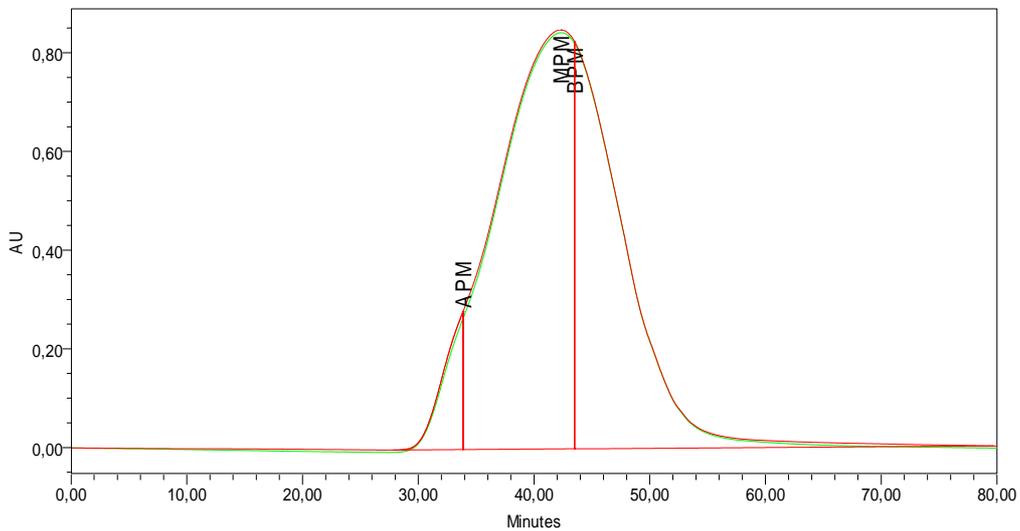
Printed 10:50:27 21/1/2005

**Figura 46.** Laudo do ensaio de GPC da amostra CAPVP.



LABORATÓRIO CL -ANÁLISE DE ASFALTO

Sample Name:	2004 - 031141-42 (0,2029g)	Acquired By:	System
Sample Type:	Standard	Date Acquired:	27/12/2004 16:03:41, 27/12/2004 17:26:19
Vial:	8	Acq. Method Set:	ASF_MS
Injection #:	1, 2	Date Processed:	28/12/2004 14:53:39, 28/12/2004 14:54:28
Injection Volume:	100,00 ul	Processing Method:	ASF281204_PM
Run Time:	80,0 Minutes	Channel Name:	484
Sample Set Name:	Pri Pad 20 12 04	Proc. Chnl. Descr.:	



— SampleName 2004 - 031141-42 (0,2029g); Vial 8; Injection 2; Channel 484; Date Acquired 27/12/2004 17:26:19  
— SampleName 2004 - 031141-42 (0,2029g); Vial 8; Injection 1; Channel 484; Date Acquired 27/12/2004 16:03:41

Component Summary For % Area  
Channel: 484

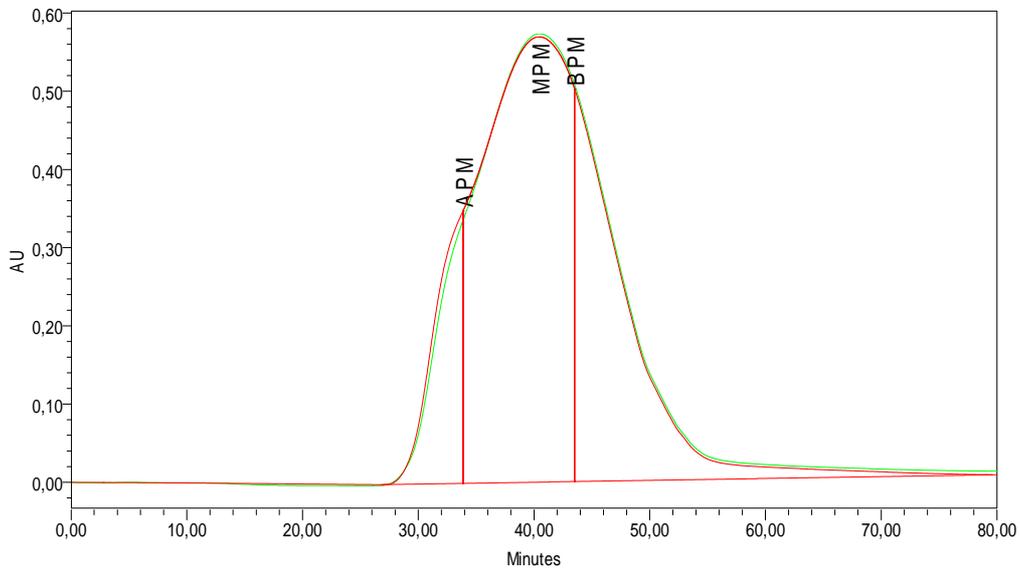
	SampleName	Inj	Channel	Vial	APM	MPM	BPM
1	2004 - 031141-42 (0,2029g)	1	484	8	4,9	56,4	38,8
2	2004 - 031141-42 (0,2029g)	2	484	8	5,0	56,6	38,4
Mean					4,9	56,5	38,6
Std. Dev.					0,103	0,170	0,273
% RSD					2,1	0,3	0,7

Figura 47. Laudo do ensaio de GPC da amostra CAPRE.



LABORATÓRIO CL -ANÁLISE DE ASFALTO

Sample Name:	2004 - 031136 - 85 ( 0,2072g)	Acquired By:	System
Sample Type:	Standard	Date Acquired:	23/12/2004 09:47:45, 23/12/2004 11:12:37
Vial:	3	Acq. Method Set:	ASF_MS
Injection #:	1	Date Processed:	28/12/2004 14:38:28, 28/12/2004 14:38:58
Injection Volume:	100,00 ul	Processing Method:	ASF281204_PM
Run Time:	80,0 Minutes	Channel Name:	484
Sample Set Name:	Pri Pad 20 12 04	Proc. Chnl. Descr.:	



— SampleName 2004 - 031136 - 85 ( 0,2072g); Vial 3; Injection 1; Channel 484; Date Acquired 23/12/2004 11:12:37  
— SampleName 2004 - 031136 - 85 ( 0,2072g); Vial 3; Injection 1; Channel 484; Date Acquired 23/12/2004 09:47:45

Component Summary For % Area  
Channel: 484

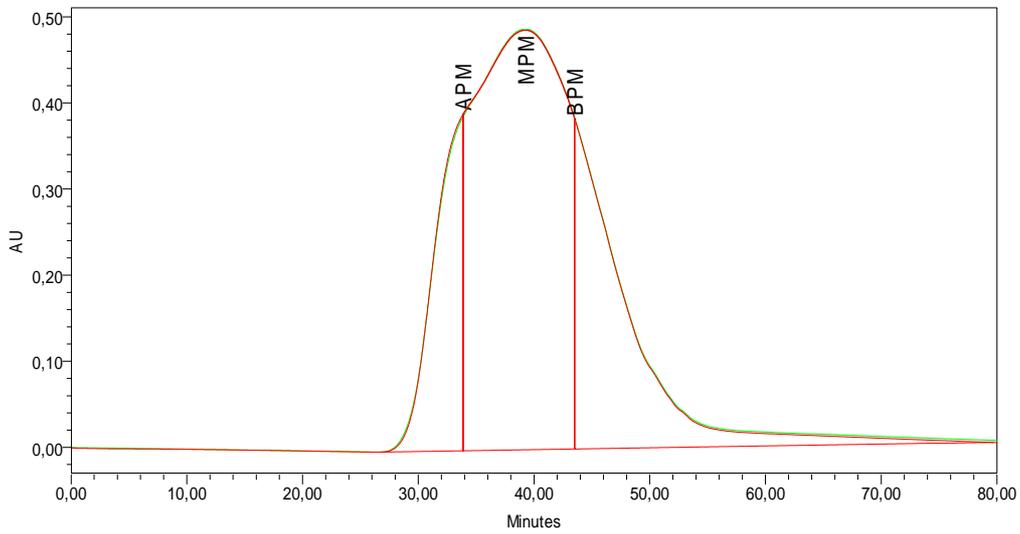
	SampleName	Inj	Channel	Vial	APM	MPM	BPM
1	2004 - 031136 - 85 ( 0,2072g)	1	484	3	10,6	57,8	31,5
2	2004 - 031136 - 85 ( 0,2072g)	1	484	3	11,6	57,5	30,8
Mean					11,1	57,7	31,2
Std. Dev.					0,684	0,197	0,488
% RSD					6,2	0,3	1,6

Figura 48. Laudo do ensaio de GPC da amostra CAPBA.



LABORATÓRIO CL -ANÁLISE DE ASFALTO

Sample Name: 2004 - 031138 - 47 ( 0,2081g) Acquired By: System  
Sample Type: Standard Date Acquired: 23/12/2004 12:35:23, 23/12/2004 13:58:03  
Vial: 4 Acq. Method Set: ASF\_MS  
Injection #: 1, 2 Date Processed: 28/12/2004 14:43:47, 28/12/2004 14:43:59  
Injection Volume: 100,00 ul Processing Method: ASF281204\_PM  
Run Time: 80,0 Minutes Channel Name: 484  
Sample Set Name: Pri Pad 20 12 04 Proc. Chnl. Descr.:



— SampleName 2004 - 031138 - 47 ( 0,2081g); Vial 4; Injection 2; Channel 484; Date Acquired 23/12/2004 13:58:03  
— SampleName 2004 - 031138 - 47 ( 0,2081g); Vial 4; Injection 1; Channel 484; Date Acquired 23/12/2004 12:35:23

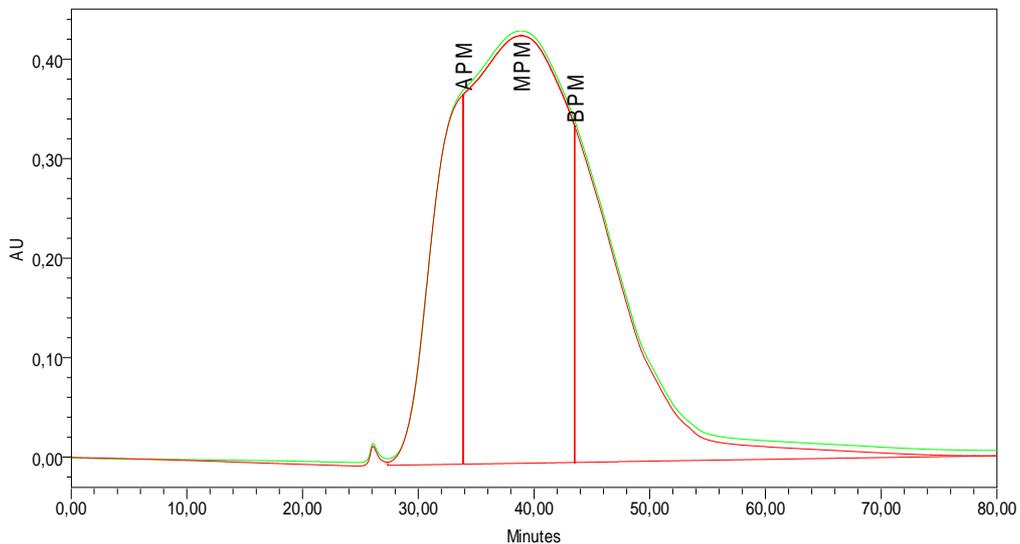
Component Summary For % Area  
Channel: 484

	SampleName	Inj	Channel	Vial	APM	MPM	BPM
1	2004 - 031138 - 47 ( 0,2081g)	1	484	4	14,8	58,6	26,5
2	2004 - 031138 - 47 ( 0,2081g)	2	484	4	15,0	58,6	26,4
Mean					14,9	58,6	26,5
Std. Dev.					0,095	0,015	0,080
% RSD					0,6	0,0	0,3



LABORATÓRIO CL -ANÁLISE DE ASFALTO

Sample Name:	2004 - 031132-51 ( 0,2027g)	Acquired By:	System
Sample Type:	Standard	Date Acquired:	27/12/2004 21:34:30, 27/12/2004 22:57:09
Vial:	10	Acq. Method Set:	ASF_MS
Injection #:	1, 2	Date Processed:	28/12/2004 14:55:13, 28/12/2004 14:55:26
Injection Volume:	100,00 ul	Processing Method:	ASF281204_PM
Run Time:	80,0 Minutes	Channel Name:	484
Sample Set Name:	Pri Pad 20 12 04	Proc. Chnl. Descr.:	



— SampleName 2004 - 031132-51 ( 0,2027g); Vial 10; Injection 2; Channel 484 ; Date Acquired 27/12/2004 22:57:09  
— SampleName 2004 - 031132-51 ( 0,2027g); Vial 10; Injection 1; Channel 484 ; Date Acquired 27/12/2004 21:34:30

Component Summary For % Area  
Channel: 484

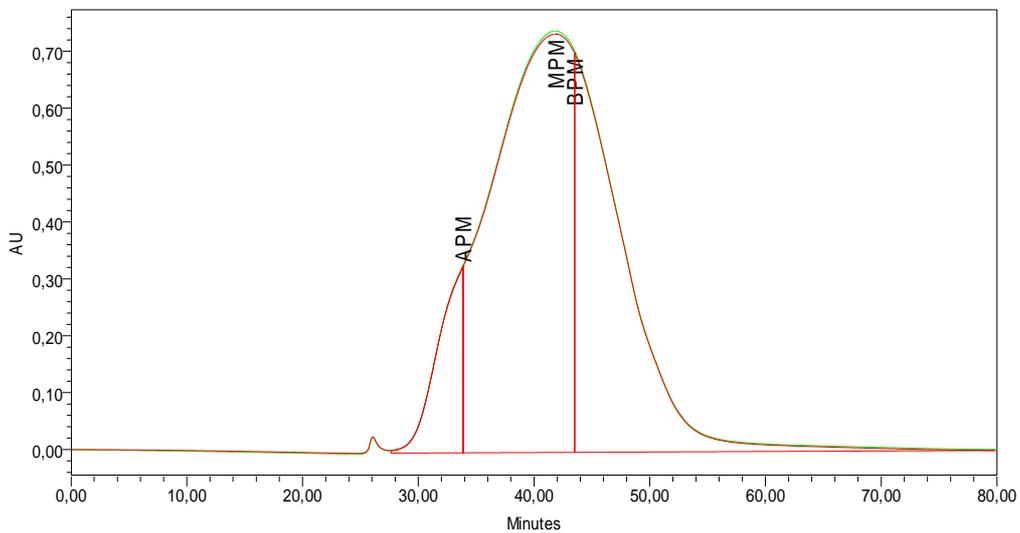
	SampleName	Inj	Channel	Vial	APM	MPM	BPM
1	2004 - 031132-51 ( 0,2027g)	1	484	10	16,5	56,6	26,8
2	2004 - 031132-51 ( 0,2027g)	2	484	10	16,9	56,7	26,4
Mean					16,7	56,7	26,6
Std. Dev.					0,277	0,042	0,320
% RSD					1,7	0,1	1,2

Figura 50. Laudo de ensaio de GPC da amostra FASBS.



LABORATÓRIO CL -ANÁLISE DE ASFALTO

Sample Name: 2004 - 031133-32 ( 0,2037g) Acquired By: System  
Sample Type: Standard Date Acquired: 29/12/2004 13:37:45, 29/12/2004 15:00:25  
Vial: 10 Acq. Method Set: ASF\_MS  
Injection #: 1, 2 Date Processed: 30/12/2004 08:23:34, 30/12/2004 08:23:49  
Injection Volume: 100,00 ul Processing Method: ASF281204\_PM  
Run Time: 80,0 Minutes Channel Name: 484  
Sample Set Name: Pri Pad 20 12 04 Proc. Chnl. Descr.:



— SampleName 2004 - 031133-32 ( 0,2037g); Vial 10; Injection 1; Channel 484 ; Date Acquired 29/12/2004 13:37:45  
— SampleName 2004 - 031133-32 ( 0,2037g); Vial 10; Injection 2; Channel 484 ; Date Acquired 29/12/2004 15:00:25

Component Summary For % Area  
Channel: 484

	SampleName	Inj	Channel	Vial	APM	MPM	BPM
1	2004 - 031133-32 ( 0,2037g)	1	484	10	8,1	56,9	35,0
2	2004 - 031133-32 ( 0,2037g)	2	484	10	8,1	56,8	35,1
Mean					8,1	56,9	35,1
Std. Dev.					0,020	0,056	0,076
% RSD					0,3	0,1	0,2

Figura 51. Laudo de ensaio de GPC da amostra RESBS.

**ANEXO II – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS E DERIVADAS DAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS OBTIDAS NO TGA-50 – ORIGINAIS DO EQUIPAMENTO.**

---

**Figura 19.** Curvas TGA do EVA em atmosfera de ar e N<sub>2</sub>. Taxa de aquecimento: 10°C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.

**Figura 22.** Curva termogravimétrica do SBS em ar e N<sub>2</sub>. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.

**Figura 94.** Curvas termogravimétricas do CAPFA em ar e N<sub>2</sub>. Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.

**Figura 95.** Curvas termogravimétricas do CAPRE em ar e N<sub>2</sub>. Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.

**Figura 96.** Curvas termogravimétricas do CAPBA em ar e N<sub>2</sub>. Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.

**Figura 97.** Curvas termogravimétricas do CAPVP em ar e N<sub>2</sub>. Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.

**Figura 98.** Curvas termogravimétricas do RESBS em ar e N<sub>2</sub>. Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min

**Figura 99.** Curvas termogravimétricas do FASBS em ar e N<sub>2</sub>. Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min

**Figura 100.** Curvas termogravimétricas do CAPFLEX em ar e N<sub>2</sub>. Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.

**Figura 101.** Curvas termogravimétricas do VPEVA em ar e N<sub>2</sub>. Fluxo do gás: 50 mL/min. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.

