

CÍCERO DE SOUZA LIMA

**CARACTERIZAÇÃO DE LIGANTES ASFÁLTICOS
MODIFICADOS COM BORRACHA DE PNEU E ADITIVO**

**FORTALEZA
ABRIL - 2008**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE
TRANSPORTES**

**CARACTERIZAÇÃO DE LIGANTES ASFÁLTICOS
MODIFICADOS COM BORRACHA DE PNEU E ADITIVO**

Cícero de Souza Lima

**Dissertação submetida ao
Programa de Mestrado
em Engenharia de
Transportes da
Universidade Federal do
Ceará, como parte dos
requisitos para a
obtenção do título de
Mestre em Ciências (M.
Sc.) em Engenharia de
Transportes**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Jorge Barbosa Soares

Fortaleza, 2008

FICHA CATALOGRÁFICA

L697c Lima, Cícero de Souza
Caracterização de ligantes asfálticos modificados com borracha de pneu e aditivo [manuscrito]/Cícero de Souza Lima. 2008.
159f. ; il.; enc.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Barbosa Soares
Área de concentração: Infra-estrutura de Transportes
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará,
Programa de Mestrado em Engenharia de Transportes, Fortaleza, 2008.

1. Transportes. 2. Reologia. 3. Química de ligante asfáltico. 4. Pneu. 5. Asfalto-borracha. I. Soares, Jorge Barbosa (Orient.). II. Universidade Federal do Ceará - Programa de Mestrado em Engenharia de Transportes. III. Título.

CDD 388

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

LIMA, C. S. (2008). Caracterização de Ligantes Asfálticos Modificados com Borracha de Pneu e Aditivo. Dissertação de Mestrado, Programa de Mestrado em Engenharia de Transportes, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ce, 159fl.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Cícero de Souza Lima

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO: Caracterização de Ligantes Asfálticos Modificados com Borracha de Pneu e Aditivo. Mestre 2008.

É concedida à Universidade Federal do Ceará permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

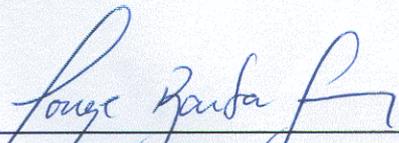
Cícero de Souza Lima

CARACTERIZAÇÃO DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS COM
BORRACHA DE PNEU E ADITIVO

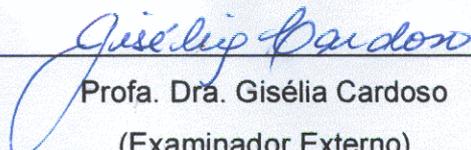
Cícero de Souza Lima

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE
MESTRADO EM ENGENHARIA DE TRANSPORTES DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO CEARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE
TRANSPORTES.

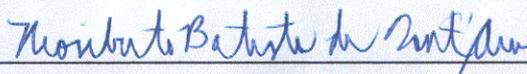
Aprovada por:



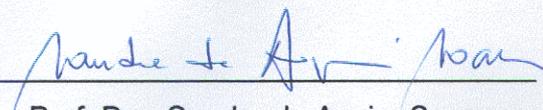
Prof. Dr. Jorge Barbosa Soares
(Orientador)



Profa. Dra. Gisélia Cardoso
(Examinador Externo)



Prof. Dr. Hosiberto Batista Sant'Ana
(Examinador Interno)



Prof. Dra. Sandra de Aguiar Soares
(Examinador Interno)

FORTALEZA, CE - BRASIL

MARÇO - 2008

DEDICATÓRIO

*Este é especialmente dedicado aos três que foram e são exemplos de competência, ética, persistência, caráter e dignidade para mim. Aos companheiros de todas as horas...**PAI, MÃE e IRMÃOS.***

“Porque nada será impossível para Deus”.

(Lc 1.37)

“A única forma de descobrir os limites do possível é aventurar-se um pouco além deles rumo ao impossível”.

(Arthur C. Clarke)

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

(Geraldo Eustáquio)

“Os vencedores fazem aquilo que os perdedores não querem fazer”.

(Rogério Caldas)

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

(Albino Teixeira)

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

(Leonardo da Vinci)

“O intelecto do cientista deseja o conhecimento, mas o espírito a Deus”.

(Ec 1.2,18; Sl 111.10)

AGRADECIMENTOS

- A Deus por todas as minhas conquistas.
- À minha mãe e meu pai, pelo amor e apoio incondicionais mesmo distantes.
- Aos meus irmãos e amigos, especialmente a minha amiga Luisa Gardênia pela amizade, pelos trabalhos realizados no laboratório e nos momentos de vitória sorrimos juntos e em derrotas choramos juntos.
- Ao professor e orientador Jorge Barbosa Soares, por todo o conhecimento, paciência e profissionalismo. Agradeço também os momentos extra-trabalho, com conselhos e descontrações.
- À professora Sandra de Aguiar Soares pela ajuda na área de química e pela coordenação do grupo de ligantes asfálticos do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos da Universidade Federal do Ceará.
- A todos que fazem parte do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos da Universidade Federal do Ceará. Agradeço em especial a todos que fazem parte do grupo de ligantes e aos laboratoristas (Rômulo e André) que sempre nos ajudaram nesse trabalho.
- À Annie, Ivone e Lucimar pela boa vontade e, principalmente, paciência gasta comigo. Ao engenheiro responsável pelo laboratório e amigo, Marcondes, pelo apoio técnico e amizade de todos os dias.
- A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Transportes da UFC, em especial ao Zacarias e ao Célio pela amizade.
- À Petrobras, através dos engenheiros Leni Mathias Leite (Cenpes) e João Augusto Paiva (Lubnor), pelos diversos apoios.
- Ao DNIT, através do engenheiro José Valdonel Castelo Branco, pelo carinho e esperança de uma engenharia rodoviária de melhor qualidade.
- Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), pelo financiamento da bolsa de estudos.
- A todos os meus amigos, que permitiram os momentos de descontração e alegria fora do trabalho. Sem vocês, a sobriedade necessária para se alcançar os objetivos profissionais não seria possível.

MUITO OBRIGADO

LISTA DE SÍMBOLOS/ABREVIATURAS

δ	Ângulo de fase
γ	Deformação
η^*	Viscosidade complexa
η'	Viscosidade dinâmica
η''	Viscosidade imaginária
τ	Tensão de cisalhamento
ω	Freqüência angular
AR	<i>Advanced Rheometer</i> (reômetro avançado)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> (reflectância total atenuada)
BBR	<i>Bending Beam Rheometer</i> (reômetro de fluência em viga)
BPM	Borracha de Pneu Moído
BR	Petrobras Distribuidora
cP	Centipoise
CENPES	Centro de Pesquisas da Petrobras
DSR	<i>Dynamic Shear Rheometer</i> (reômetro de cisalhamento dinâmico)
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analysis</i> (análise dinâmica mecânica)
EVA	<i>Ethylene Vinyl Acetate</i> (etileno-vinil-acetato)
FTIR	<i>Fourier Transform Infra Red</i> (Infravermelho com Transformada de Fourier)
G^*	Módulo complexo
G'	Módulo elástico recuperável ou de armazenamento de energia
G''	Módulo viscoso não-recuperável ou de dissipação de energia
J^*	Complância complexa
kPa	Kilopascal
LA	Ligante Asfáltico
LAB	Ligante Asfalto-Borracha
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NR	<i>Natural Rubber</i> (borracha natural)
OA	Óleo Aromático
PAV	<i>Pressure Aging Vessel</i> (vaso de pressão)

PET	Politereftalato de etila
PG	<i>Performance Grade</i> (grau de desempenho)
RPA	<i>Rubber Pavement Association</i> (associação de pavimentos com borracha)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RTFOT	<i>Rolling Thin Film Oven Test</i> (estufa de filme fino rotativo)
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SB	<i>Styrene Butadiene</i> (estireno-butadieno)
SBR	<i>Styrene Butadiene Rubber</i> (borracha de estireno butadieno)
SBS	<i>Styrene Butadiene Styrene</i> (estireno-butadieno-estireno)
SEBS	<i>Styrene Ethylene Butadiene Styrene</i> (estireno-etileno-butileno-estireno)
SHRP	<i>Strategic Highway Research Program</i>
Superpave	<i>Superior Performance Pavements</i> (pavimento com desempenho superior)
TG	Termogravimetria
Wc	Trabalho Realizado

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Componentes em diferentes tipos de petróleo bruto (ROBERTS <i>et al.</i> , 1996).	25
Figura 1.2. Esquema simplificado da produção de LA em 1 estágio (NEGRÃO, 2006).	26
Figura 1.3. Esquema simplificado da produção de LA em 2 estágios (NEGRÃO, 2006).	27
Figura 1.4. Esquema simplificado da produção de LA em 3 estágios (NEGRÃO, 2006).	28
Figura 1.5. Frações representativas do LA (Modificado de MASSON <i>et al.</i> , 2006).	31
Figura 1.6. Constituintes do LA (Modificado de REUBUSH, 1999).	31
Figura 1.7. Modelo coloidal para o ligante asfáltico (REUBUSH, 1999).	32
Figura 1.8. Estufa de filme fino rotativo.	36
Figura 1.9. Vaso de pressão.	36
Figura 1.10. Viscosímetro Brookfield.	36
Figura 1.11. DSR AR2000.	36
Figura 1.12. Reômetro de viga (BBR).	36
Figura 1.13. Acessórios BBR.	36
Figura 2.1. Diferenças entre pavimentos com LAB e convencional (RPA, 2007).	49
Figura 2.2. Percentagem de trincas durante 15 anos com LA e LAB (WAY, 2003).	50
Figura 2.3. Custo de manutenção do pavimento com LA e LAB (WAY, 2003).	50
Figura 2.4. Representação da tensão e deformação ao longo do tempo.	55
Figura 2.5. Representação do fenômeno de cargas cíclicas obtidas no DSR (BERNUCCI <i>et al.</i> , 2007).	56
Figura 2.6. Relação entre módulo de cisalhamento complexo e ângulo de fase apresentados na forma de trigonometria para os ligantes A e B.	58
Figura 2.7. Reômetro de cisalhamento dinâmico em módulo DSR e DMA.	58
Figura 2.8. G^* em diferentes temperaturas <i>versus</i> frequência.	60
Figura 2.9. Curva mestra no domínio da frequência.	60

Figura 2.10. Esquema do reômetro de fluência em viga.	62
Figura 2.11. Esquema do ensaio de tração direta.	62
Figura 2.12. Comportamento reológico de ligantes asfálticos com diferentes porcentagens de frações cristalizáveis (CHÁVEZ-VALENCIA <i>et al.</i> , 2007).	64
Figura 3.1. Cronograma de atividades realizadas nesse trabalho.	65
Figura 3.2. Borracha triturada de renovadora de pneus.	66
Figura 3.3. Misturador para modificação de ligantes asfálticos em laboratório.	68
Figura 3.4. (a) Reator para modificação de ligante asfáltico e (b) Sistema de aquecimento com óleo térmico.	68
Figura 3.5. Aparato utilizado na estabilidade à estocagem.	71
Figura 4.1. Espectro na região do infravermelho da borracha em ATR.	73
Figura 4.2. Termograma da borracha utilizada em atmosfera oxidante e inerte.	75
Figura 4.3. Imagem em MEV da borracha utilizada, (a) Ampliação de 250x, (b) Ampliação de 2000x, (c) Ampliação de 3000x e (d) Ampliação de 5000x.	76
Figura 4.4. Espectro na região do infravermelho do OA.	77
Figura 4.5. Espectro na região do infravermelho de LA, destacando a região de aromáticos em 800 cm^{-1} e carbonilas em 1700 cm^{-1} .	78
Figura 4.6. Espectro de RMN de ^1H do LA.	80
Figura 4.7. Espectro RMN de ^{13}C do LA.	80
Figura 4.8. Curvas termogravimétricas do LA em ar e N_2 .	84
Figura 4.9. Componente elástica <i>versus</i> deformação do LA.	85
Figura 4.10. Termograma do LA e LAB.	86
Figura 4.11. Espectro na região do infravermelho do LA e LAB.	88
Figura 4.12. Espectro na região do infravermelho do LA e LAB 4,5%.	88
Figura 4.13. Espectro de IV do LA e LAB após PAV.	89
Figura 4.14. Espectro na região do infravermelho de LA e LAB com 4,5% de óleo após PAV.	90
Figura 4.15. Espectro na região do infravermelho de LAB e LAB com 4,5% de óleo após PAV.	90
Figura 4.16. Viscosidade a 150°C para os LA e LABs <i>versus</i> taxa de cisalhamento.	92
Figura 4.17. Efeito do teor de borracha na viscosidade do LA a 135°C .	93

Figura 4.18. Diagramas de Black: (a) LA e LABs, (b) LABs.	95
Figura 4.19. Parâmetros η^* e G^* em função da temperatura para o LA e LAB.	96
Figura 4.20. Parâmetros η^* e G^* em função da temperatura para o LA e LAB 2,5% OA.	97
Figura 4.21. Parâmetros η^* e G^* em função da temperatura para o LA e LAB com 4,5% OA.	97
Figura 4.22. Ângulo de fase em função da temperatura para o LA e LAB com 4,5% OA.	98
Figura 4.23. Parâmetro η^* em função do tempo para o LA e LABs a 25°C.	99
Figura 4.24. Parâmetro η^* em função do tempo para o LA e LABs a 45°C.	99
Figura 4.25. Parâmetro G^* em função do tempo para o LA e LABs a 25°C.	101
Figura 4.26. Parâmetro G^* em função do tempo para o LA e LABs a 45°C.	101
Figura 4.27. G^* e δ versus freqüência a 80°C do LAB 4,5%.	103
Figura 4.28. G' versus deformação do LAB a 20°C.	104
Figura 4.29. G' versus deformação do LAB a 40°C.	105
Figura 4.30. G' versus deformação do LAB a 60°C.	106
Figura 4.31. G' versus deformação do LAB a 80°C.	107
Figura 4.32. G' , G'' versus freqüência: (a) LA, (b) LAB, (c) LAB com 2,5% e (d) LAB 4,5% em diferentes temperaturas.	108
Figura 4.33. Representação de uma curva mestra de (a) um polímero amorfo e (b) dos ligantes asfálticos estudados com o módulo de armazenamento.	110
Figura 4.34. Curva mestra de LA e LAB com temperatura de referência de 25°C.	111
Figura 4.35. Curva mestra de LA e LAB estudada para observar o comportamento do ângulo de fase com temperatura de referência de 25°C.	112
Figura 4.36. Curva mestra de LA e LAB estudada para observar o G^* e η' na temperatura de referência de 25°C.	113
Figura 4.37. Curva mestra de LA e LAB estudada para observar o G' versus freqüência na temperatura de referência de 60°C.	114
Figura 4.38. Curva mestra de LA e LAB estudada para observar o G^* versus freqüência na temperatura de referência de 60°C.	114
Figura 4.39. Curva mestra de LA e LAB estudada para observar o ângulo de fase versus freqüência com temperatura de referência de 60°C.	115

Figura 4.40. G' versus deformação do LA a 10°C.	116
Figura 4.41. Comportamento gel do LA a 10°C.	116
Figura 4.42. G' e G'' versus frequência: (a) LA, (b) LAB, (c) LAB 4,5%, (d) LAB 6,0% em diferentes temperaturas.	117
Figura 4.43. Curva mestra de LA e LAB estudada em módulo DMA para observar o G^* versus frequência na temperatura de referência de 5°C.	118
Figura 4.44. Curva mestra de LA e LABs em módulo DMA para observar o ângulo de fase versus frequência na temperatura de referência de 5°C.	119
Figura 4.45. Comportamento reológico entre o G^* e δ : LAB comercial e LA.	120
Figura 4.46. G^* e δ versus frequência a 80°C do LAB comercial.	121
Figura 4.47. Deformação versus temperatura do LAB comercial após a estocagem por 24 horas a 180°C.	121
Figura 4.48. Ângulo de fase versus temperatura do LAB comercial após a estocagem por 24 horas a 180°C.	122
Figura 4.49. Região de viscoelasticidade linear para o LAB comercial e o LA em temperaturas de (a) 20 e (b) 40°C.	123
Figura 4.50. Região de viscoelasticidade linear para o LAB comercial e o LA em temperaturas de 60 e 80°C.	123
Figura 4.51. Curva mestra (-10 a 40°C) de LA e LAB comercial estudada para observar o G' versus frequência com temperatura de referência de 25°C.	125
Figura 4.52. Curva mestra de LA e LAB comercial estudada para observar o G^* versus frequência com temperatura de referência de 25°C.	125
Figura 4.53. Curva mestra de LA e LAB comercial estudada para observar o comportamento do ângulo de fase com temperatura de referência de 25°C.	126
Figura 4.54. Curva mestra (45 a 85°) de LA e LAB comercial estudada para observar o comportamento do módulo de armazenamento com temperatura de referência de 60°C.	127
Figura 4.55. Curva mestra de LA e LAB comercial estudada para observar o comportamento do módulo complexo com temperatura de referência de 60°C.	127
Figura 4.56. Curva mestra de LA e LAB comercial estudada para observar o comportamento do ângulo de fase com temperatura de referência de 60°C.	128

Figura 4.57. Curva mestra de LA e LAB comercial estudada para observar o comportamento do módulo de armazenamento com temperatura de referência de 5°C.	129
Figura 4.58. Curva mestra de LA e LAB comercial estudada para observar o comportamento do módulo complexo com temperatura de referência de 5°C.	129
Figura 4.59. Curva mestra de LA e LAB comercial estudada para observar o comportamento do ângulo de fase com temperatura de referência de 5°C.	130
Figura 4.60. Comportamento viscoso a 150°C do LAB comercial e amostras produzidas em laboratório.	131
Figura 4.61. Estabilidade à estocagem de amostras produzidas em laboratório.	132
Figura 4.62. Estabilidade à estocagem do LAB comercial.	132
Figura 4.63. Diagrama de Black para LA e LAB variando o OA.	133
Figura 4.64. G' versus deformação a 80°C do LAB comercial e amostras produzidas em laboratório.	134
Figura 4.65. Curva mestra (-10 a 40°C) do LAB e do LAB comercial estudada para observar o comportamento do G^* com temperatura de referência de 25°C.	135
Figura 4.66. Curva mestra (-10 a 40°C) de LA e LAB comercial estudada para observar o comportamento do ângulo de fase com temperatura de referência de 25°C.	136
Figura 4.67. Curva mestra (40 a 85°C) de LAB comercial e amostras produzidas em laboratório estudada para observar o comportamento do G^* com temperatura de referência de 60°C.	137
Figura 4.68. Curva mestra de LAB comercial e amostras produzidas em laboratório para observar o comportamento do ângulo de fase com temperatura de referência de 60°C.	137
Figura 4.69. Curva mestra de LAB comercial e amostras produzidas em laboratório para observar o comportamento do G^* com temperatura de referência de 5°C.	138
Figura 4.70. Curva mestra de LAB comercial e amostras produzidas em laboratório para observar o comportamento do G^* com temperatura de referência de 5°C.	139

Figura 4.71. Os gráficos (a) e (c) foram realizados em placas paralelas; (b) e (d) em torção em barra. 140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Composição química do ligante asfáltico (SHRP, 1994).	29
Tabela 1.2. Parte das especificações Superpave do ligante asfáltico adequada às temperaturas no Brasil (ASTM D 6373, 1999).	35
Tabela 2.1. Quantidade dos componentes da borracha de pneu utilizada.	44
Tabela 2.2. Modificadores aplicados em ligantes asfálticos (BAHIA <i>et al.</i> , 2001).	46
Tabela 2.3. Avaliação de custo para o LA 50/70 e o LAB (MORILHA, 2004).	51
Tabela 2.4. Ensaio realizado em DSR para construção de curva mestra e diagrama de Black de ligante asfáltico e ligante com fíler.	61
Tabela 4.1. Componentes químicos mais comuns em diferentes borrachas analisadas.	74
Tabela 4.2. Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do LA.	79
Tabela 4.3. Atribuições dos picos do espectro RMN de ^{13}C do LA.	82
Tabela 4.4. Atribuições dos picos do espectro RMN de ^1H do LA.	83
Tabela 4.5. Dados extraídos das curvas termogravimétricas do LA em ar e N_2 .	84
Tabela 4.6. Índice de carbonila e sulfóxido para o LA e LAB com óleo aromático antes após o envelhecimento durante 85 minutos.	86
Tabela 4.7. Viscosidade do LA e LAB com 20% de borracha em diferentes teores de OA nas temperaturas 135, 150 e 175°C.	93
Tabela 4.8. Vida de fadiga dos ligantes asfálticos (original e modificados) com diferentes teores de óleo aromático.	100
Tabela 4.9. Parâmetros reológicos de amostras produzidas em laboratório.	102
Tabela 4.10. Tensão inicial e final em diferentes temperaturas para o LA e LAB 4,5% de OA.	104
Tabela 4.11. Tensão inicial e final em temperaturas altas para o LA e LAB 4,5% de OA.	106
Tabela 4.12. Parâmetros reológicos e viscosidade para o LA e LAB	

comercial.	119
Tabela 4.13. Tensão inicial e final em diferentes temperaturas para o LA e LAB comercial em temperaturas baixas e intermediárias.	124
Tabela 4.14. Tensão inicial e final em temperaturas altas para o LA e o LAB comercial em altas temperaturas.	124
Tabela 4.15. Parâmetros reológicos para o LAB 4,5% e LAB comercial.	131
Tabela 4.16. Tensões iniciais e finais em diferentes temperaturas para o LAB comercial e LAB 4,5% em temperaturas baixas e intermediárias.	134
Tabela 4.17. Tensão inicial e final em temperaturas altas para o LAB comercial e LAB 4,5% em altas temperaturas.	134

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	22
1.1. Ligantes Asfálticos	23
1.1.1. Química de Ligante Asfáltico	29
1.2. Especificações Superpave	32
1.3. Objetivos	37
1.3.1. Objetivo Geral	37
1.3.2. Objetivos Específicos	37
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	38
2.1. Reutilização e Reciclagem de Pneus	38
2.1.1. Recauchutagem	40
2.1.2. Fonte Energética	40
2.1.3. Obras de Contenção	41
2.1.4. Concreto de Baixo Desempenho	41
2.1.5. Agregado para Argamassa	41
2.1.6. Extração de Óleo e Voláteis	42
2.1.7. Utilização da Borracha de Pneu na Modificação de Ligantes Asfálticos	42
2.2. Óleo Aromático	44
2.3. Ligante Asfalto-Borracha	45
2.4. Fundamentos de Reologia	51
2.4.1. Propriedades Reológicas	51
2.4.2. Curva Mestre e Diagrama de Black	59
2.4.3. Comportamento Reológico do Ligante Asfáltico em Baixas Temperaturas	61
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS	65
3.1. Materiais	66
3.1.1. Borracha de Pneu	66
3.1.2. Óleo Aromático	66
3.1.3. Ligante Asfáltico	66
3.1.4. Ligantes Asfálticos Modificados	66
	67

3.2. Metodologia	
3.2.1. Preparação da Mistura de Ligante Asfalto-Borracha em Laboratório e em Escala Industrial	67
3.3. Caracterização dos Materiais	69
3.3.1. Análise Termogravimétrica da Borracha	69
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	69
3.3.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	69
3.3.4. Reologia	69
3.3.4.1. <i>Viscosidade</i>	70
3.3.4.2. <i>Viscosidade Complexa</i>	70
3.3.4.3. <i>Estabilidade à Estocagem</i>	70
3.3.4.4. <i>Torção em Barra (DMA)</i>	71
3.3.5. Análise dos Ligantes Asfálticos antes e após o Envelhecimento por Espectroscopia na Região do Infravermelho	71
CAPÍTULO IV – ANÁLISE DOS RESULTADOS	73
4.1. Caracterização da Borracha de Pneu Moída	73
4.1.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho da Borracha	73
4.1.2. Análise Termogravimétrica	73
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	75
4.2. Caracterização do Óleo Aromático	76
4.2.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho	76
4.3. Caracterização do Ligante Asfáltico	77
4.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho	77
4.3.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	79
4.3.3. Análise Termogravimétrica	83
4.3.4. Região de Viscoelasticidade Linear para o Ligante Asfáltico	84
4.4. Caracterização do Ligante Asfalto-Borracha Produzido em Laboratório	85
4.4.1. Análise Termogravimétrica do Ligante Asfalto-Borracha	85
4.4.2. Estudo de Envelhecimento Oxidativo e Caracterização Estrutural	86
4.4.3. Caracterização Reológica	91
4.4.3.1. <i>Viscosidade Brookfield</i>	91
4.4.3.2. <i>Ensaio Dinâmico-Mecânico</i>	93

4.4.3.3. Estabilidade à Estocagem	102
4.4.3.4. Região de Viscoelasticidade Linear para LA e LAB em Temperaturas Baixas e Intermediárias	103
4.4.3.5. Região de Viscoelasticidade Linear para LA e LAB em Temperaturas Altas	105
4.4.3.6. Curva Mestra do LA e LAB em Temperaturas Baixas e Intermediárias (-10 a 40°C)	107
4.4.3.7. Curva Mestra do LA e LAB em Temperaturas Altas (40 a 85°C)	113
4.4.3.8. Caracterização Reológica em Módulo DMA	115
4.4.3.9. Curva Mestra do LA e LAB em Temperaturas Baixas e Intermediárias (-20 a 25°C) em Módulo DMA	117
4.5. Caracterização do Ligante Asfalto-Borracha Comercial	119
4.5.1. Viscosidade Brookfield e Parâmetros Reológicos	119
4.5.2. Ensaio Dinâmico-Mecânico	120
4.5.3. Estabilidade à Estocagem	120
4.5.4. Região de Viscoelasticidade Linear para LA e LAB Comercial em Temperaturas Intermediárias	122
4.5.5. Curva Mestra do LA com LAB Comercial em Temperaturas Baixas e Intermediárias (-10 a 40°C)	124
4.5.6. Curva Mestra do LA e LAB Comercial em Temperaturas Altas (45 a 85°C)	126
4.5.7. Curva Mestra do LA e LAB Comercial em Temperaturas Baixas e Intermediárias (-20 a 25°C) em Módulo DMA	128
4.6. Avaliação entre Amostras Produzida em Laboratório e Comercial	130
4.6.1. Viscosidade Brookfield e Parâmetros Reológicos	130
4.6.2. Estabilidade à Estocagem	131
4.6.3. Ensaio Dinâmico-Mecânico	132
4.6.4. Região de Viscoelasticidade Linear em Temperaturas Baixas, Intermediárias e Altas	133
4.6.5. Curva Mestra em Temperaturas Baixas, Intermediárias e Altas	134
4.6.6. Curva Mestra em Módulo DMA em Temperaturas Baixas e Intermediárias (-20 a 25°C)	138

4.6.7. Diferenças entre Curva Mestra Produzida com Ensaio Realizado em Geometria de Placas Paralelas e em Módulo DMA	139
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	141
5.1. Recomendações de Futuros Trabalhos	143
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144

Resumo da dissertação submetida ao PETRAN/UFC como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências (M.Sc.) em Engenharia de Transportes

CARACTERIZAÇÃO DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS COM BORRACHA DE PNEU E ADITIVO

Cícero de Souza Lima

Março de 2008

Orientador: Jorge Barbosa Soares

No Brasil, a produção anual declarada de resíduos pneumáticos é da ordem de 40 milhões de unidades, estimando um descarte de pelo menos 25 milhões de pneus por ano. Segundo estatística da Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos, 100 milhões de pneus inservíveis estão espalhados pelo país em aterros, terrenos baldios, rios e lagos, causando enormes problemas de ordem ambiental. Com a resolução 258 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, a reciclagem de pneus inservíveis passou a ser obrigatória em 2005, sendo a proporção desta reciclagem de 120%, ou seja, a cada 4 pneus produzidos ou importados, 5 tem que ser reciclados, contribuindo, assim, para a eliminação do passivo ambiental existente. A presente dissertação trata de uma análise química e reológica de ligantes asfálticos modificados com borracha de pneu, com o intuito de melhorar o desempenho dos ligantes, quando aplicados nos revestimentos asfálticos, bem como minimizar o problema ambiental. Para modificar o ligante asfáltico foi utilizado o processo úmido, sendo verificado o comportamento de diferentes teores de óleo aromático (2,5; 4,5 e 6,0%) e a granulometria da borracha de pneu moído (BPM 3) passando na peneira de N° 80 (0,180mm) com teor de 20% em peso (p/p). Para efeito de comparação foi analisada uma amostra comercial de asfalto-borracha. O estudo das amostras produzidas em laboratório e comercial foi realizado em um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) e a

caracterização química em um espectrômetro na região do infravermelho (FTIR). O óleo aromático influenciou nas propriedades químicas e reológicas do ligante modificado em laboratório, tendo em vista que os espectros na região do infravermelho apresentaram o aparecimento de novas bandas. A viscosidade diminuiu com a presença do óleo e melhorou a trabalhabilidade do material. A região de viscoelasticidade linear foi maior para a amostra que continha 4,5 e 6,0% de óleo aromático. Nas curvas mestras foi observado que a borracha pode diminuir trincamentos por fadiga em temperaturas intermediárias e proporcionaram um comportamento elástico superior ao das amostras de ligante asfáltico puro, bem como a formação de um platô que indica uma rede polimérica no ligante modificado. Os ligantes modificados produzidos em laboratório apresentaram desempenhos superiores com relação à amostra comercial e ligante asfáltico puro. Pode-se atribuir as diferenças às características como teor de borracha, tipo de ligante asfáltico puro e diluente utilizado durante a modificação do LAB.

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos têm-se observado um incremento na frequência do tráfego (volume e magnitude) e conseqüentemente um aumento nas tensões presentes nos revestimentos asfálticos. O desenvolvimento de novas tecnologias aplicadas aos ligantes asfálticos (LAs) é de interesse, uma vez que o tipo de material utilizado influi de modo incisivo na qualidade do revestimento, 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, o comércio e gerando divisas. Deve ser levado em consideração que o transporte rodoviário tem um grande peso no custo final dos produtos. No Brasil, infelizmente, pouco mais de 10% das estradas é pavimentado, a maioria apresentando má conservação, causando enormes prejuízos. As condições de conservação dos 87.592km de rodovias avaliados pela Confederação Nacional do Transporte (CNT) apontam que 73,9% da malha rodoviária do país apresentam algum tipo de comprometimento, sendo, portanto, classificados como deficiente, ruim ou péssimo (CNT, 2007). As degradações sofridas apresentam principalmente a forma de severas deformações permanentes, fissuras e a perda de materiais da superfície de rolamento dessas rodovias (LU e ISACSSON, 2002).

O conhecimento mais abrangente das propriedades dos ligantes asfálticos, combinados nas mais diversas formas é uma ferramenta potencialmente útil para a preparação de materiais asfálticos de melhor desempenho (AIREY, 2008). Vários estudos nas áreas de química e reologia destes materiais têm sido importantes para a previsão do desempenho dos ligantes e dos revestimentos asfálticos quando em serviço (AIREY, 2002; LUCENA, 2005; LIMA *et al.*, 2006). Os fundamentos científicos estabelecidos são 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 problema ecológico do país.

Na tentativa de melhorar a qualidade e as propriedades dos revestimentos, têm sido incorporados vários aditivos aos ligantes asfálticos (LAs), dentre os quais se destacam os polímeros e a borracha de pneus (FAWCETT e MCNALLY, 2000; HERNÁNDEZ *et al.*, 2006; AHMEDZADE e YLMAZ, 2008). Materiais poliméricos em LAs vêm sendo utilizados para atender demandas especiais, em situações que exigem desempenho superior e durabilidade do revestimento, ressaltando a importância da relação custo/benefício (LU *et al.*, 2007; PARK *et al.*, 2008). A borracha de pneu além de ser um produto de elevado apelo ecológico, também é capaz de melhorar propriedades reológicas do ligante asfáltico e conseqüentemente das misturas asfálticas (YILDIRIM, 2007; WU *et al.*, 2008). O ligante asfalto-borracha (LAB) se apresenta como alternativa promissora no desempenho dos revestimentos asfálticos, como já constatado por meio de um número representativo de experiências no Brasil e extensivamente em outros países, principalmente nos Estados Unidos (BURGER *et al.*, 2003; PINHEIRO, 2004; SPECHT, 2004; MORILHA *et al.*, 2004; SHEN e AMIRKHANIAN, 2005). As propriedades do LAB dependem de diferentes variáveis como temperatura, tensões submetidas quando aplicados em misturas asfálticas, frequência e tipo da borracha.

A enorme variedade dos materiais utilizados na pavimentação associada às diversas condições de carregamento, configurações de eixos de veículos e diferentes condições climáticas às quais esses materiais são submetidos, representa as dificuldades enfrentadas pela maioria dos pesquisadores desta área. O conhecimento amplo e preciso das propriedades desses materiais, isolados ou combinados nas mais diversas formas nas misturas asfálticas, é uma ferramenta potencial para facilitar a união adequada dos mesmos.

1.1. Ligante Asfáltico

O ligante asfáltico (LA) é utilizado desde a antiguidade em obras de engenharia por suas propriedades adesivas e impermeabilizantes (AMARAL, 2000; WEKUMBURA *et al.*, 2005). No início do século XX, a descoberta do LA refinado

do óleo cru do petróleo e a popularidade do automóvel criaram uma indústria em expansão. O LA parecia ser uma fonte barata e inesgotável que seria usada em estradas modernas de rolamento suave e em numerosas outras aplicações.

Os LAs são materiais aglutinantes, de cor escura, constituídos por misturas complexas de hidrocarbonetos não voláteis de elevada massa molecular. Originam-se do petróleo, no qual estão dissolvidos e a partir do qual podem ser obtidos, seja pela evaporação natural de depósitos localizados na superfície terrestre (ligantes asfálticos naturais), seja por destilação em unidades industriais de processamento de petróleo especialmente projetadas. O LA natural existe também na forma natural, como por exemplo em vários pequenos depósitos na Ilha de Trinidad. O Pitch Lake, localizado no sul da ilha é um dos maiores depósitos do mundo, com 100 acres (35ha) em área e com profundidade estimada de 90m. Ele contém entre 10 a 15 milhões de toneladas do material (INSTITUTO DE ASFALTO, 2002).

O LA pode ser produzido de diversas maneiras, em função do tipo de petróleo. A composição química do petróleo varia bastante, especialmente, em relação aos teores de frações destiláveis, resíduo de vácuo e temperaturas de corte durante o processamento. A Figura 1.1 apresenta componentes do petróleo bruto e os percentuais típicos das frações, considerando petróleos de diferentes origens e temperaturas de processamento (ROBERTS *et al.*, 1996). 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 que possuem mais de 50 átomos de carbono (C>50).

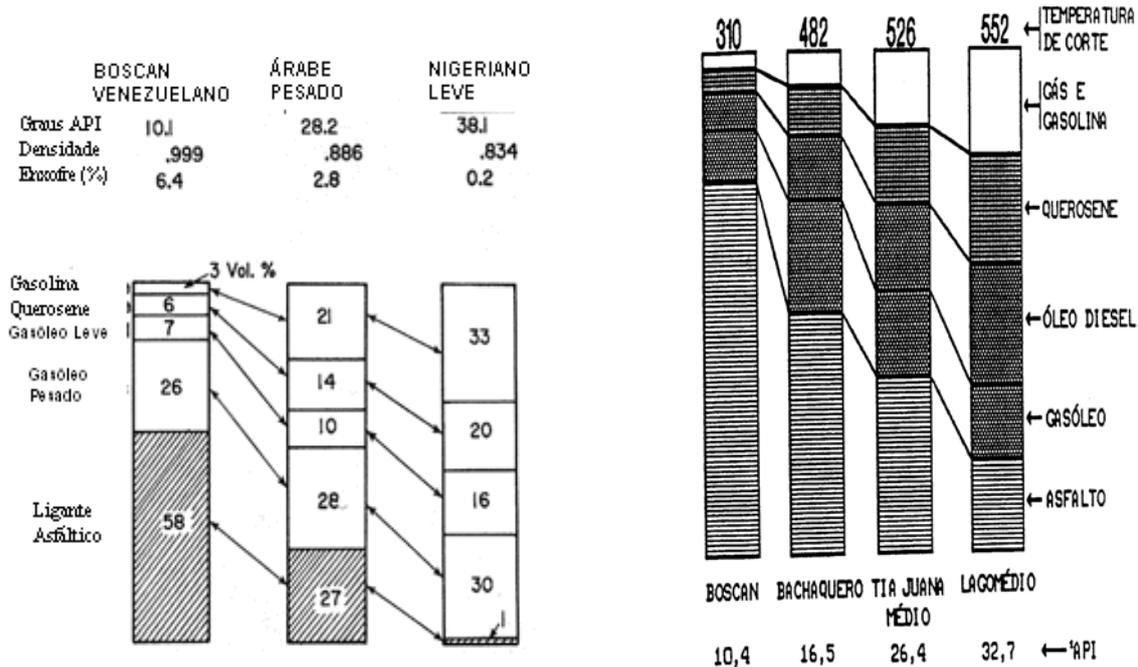


Figura 1.1. Componentes em diferentes tipos de petróleo bruto (ROBERTS *et al.*, 1996).

No Brasil, a maioria das refinarias opera com os mais variados tipos de óleos crus disponíveis, sendo que para isso devem-se empregar distintos processos nas unidades refinadoras. Se o rendimento em LA for alto (cru de base naftênica), é recomendável o estágio de destilação a vácuo no processo de refinação; se o rendimento em LA for médio (óleo cru de base intermediária), o processo é o de destilação em dois estágios. Nessa situação, utiliza-se pressão atmosférica e vácuo; se o rendimento em LA for baixo (petróleos leves), além da destilação em dois estágios, inclui-se o processo de desasfaltação a propano (NEGRÃO, 2006). Nos dois últimos processamentos, obtém-se LAs muito duros, necessitando de adição de outras frações do próprio refino para transformá-lo num produto que atenda às especificações brasileiras no tocante às características físicas, o que não exclui uma variação na sua constituição química, devido ao sensível desequilíbrio da estabilidade coloidal do LA.

Os processos de refino estão representados nas Figuras 1.2, 1.3 e 1.4. O processo mais utilizado é o da destilação em duas etapas, pois com ele pode-se

processar uma maior quantidade de petróleo sem a necessidade de instalações especiais.

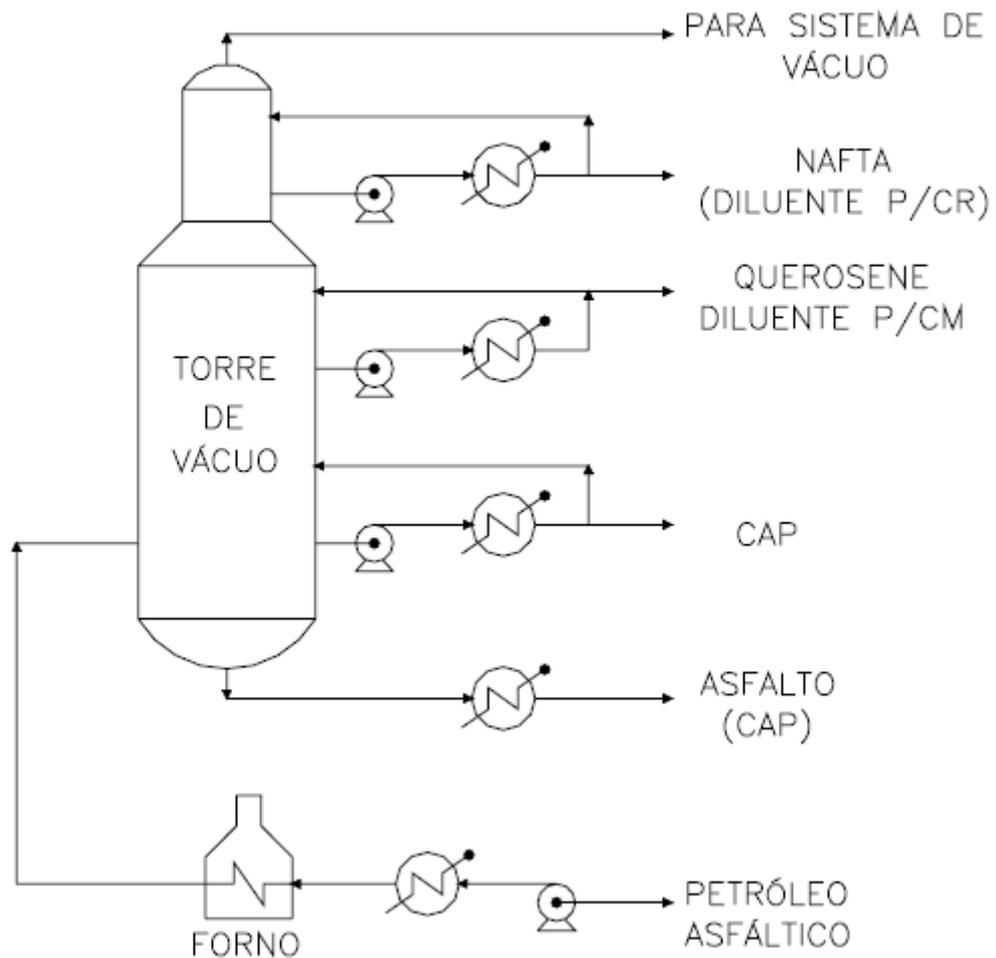


Figura 1.2. Esquema simplificado da produção de LA em 1 estágio (NEGRÃO, 2006).

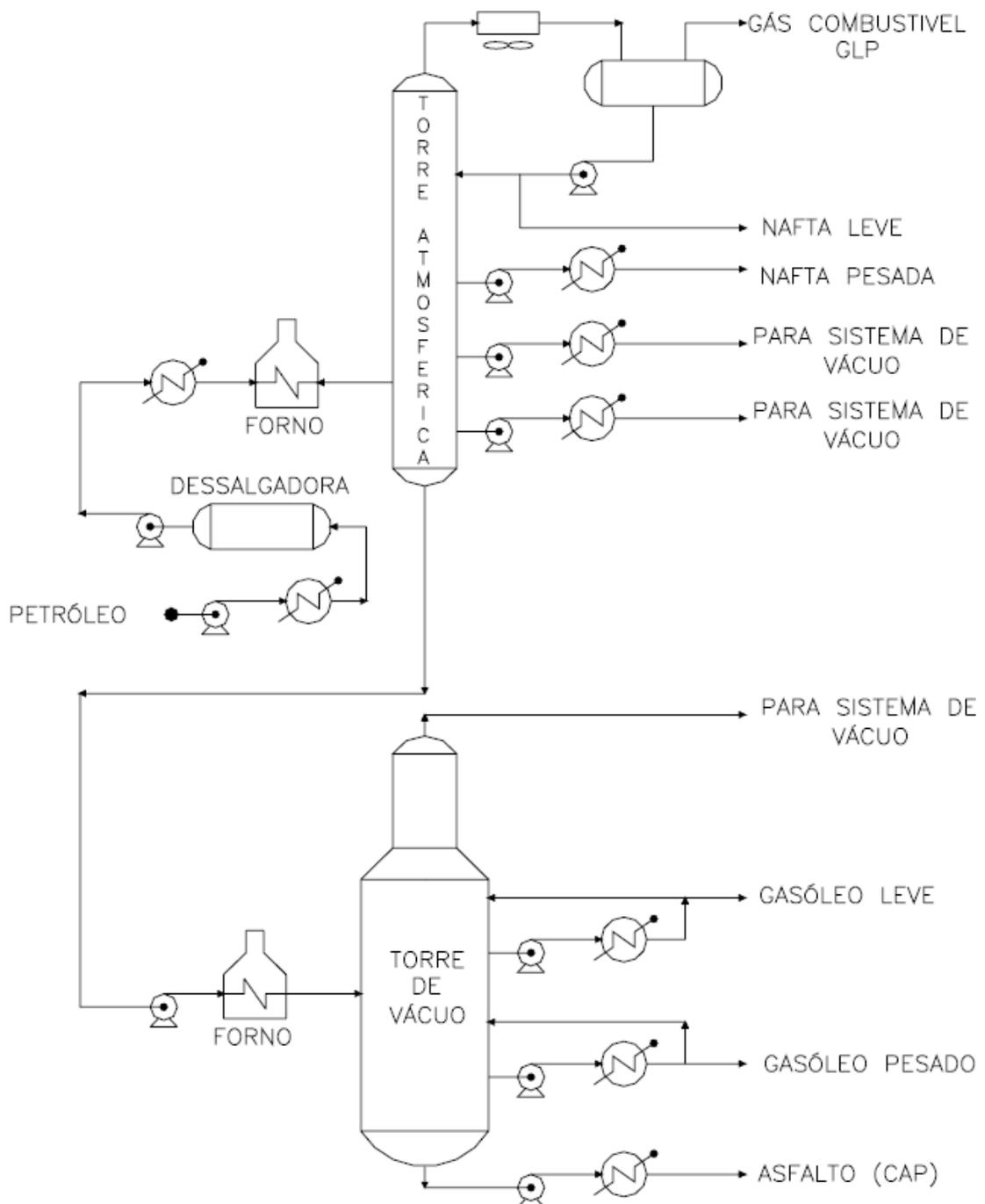


Figura 1.3. Esquema simplificado da produção de LA em 2 estágios (NEGRÃO, 2006).

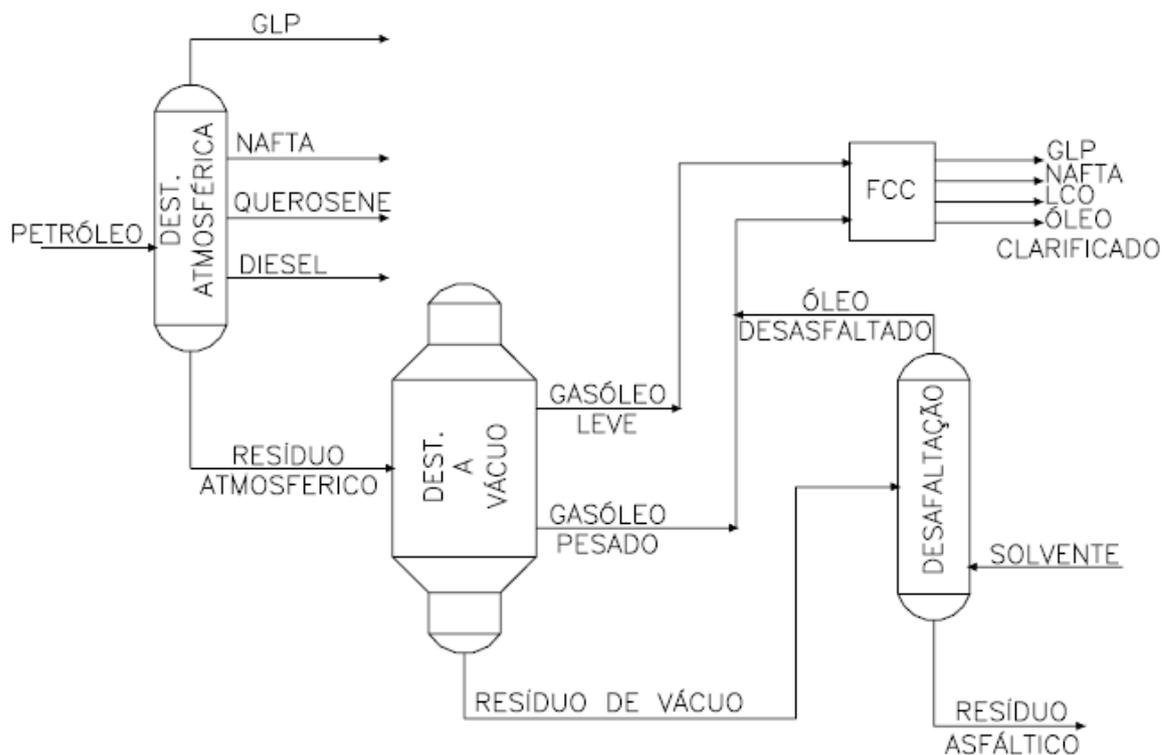


Figura 1.4. Esquema simplificado da produção de LA em 3 estágios (NEGRÃO, 2006).

O LA pode ser utilizado juntamente com outros componentes, formando uma mistura com características apropriadas para resistir a condições climáticas adversas. É um material complexo, tanto do ponto de vista de composição química como de propriedades reológicas. Apresenta um comportamento viscoso, caracterizado pela diminuição da rigidez para longos períodos de aplicação de carga, e susceptibilidade térmica caracterizada pela alteração de propriedades (viscosidade, rigidez, consistência) em função da temperatura (THODESEN *et al.*, 2008). Somente sob condições extremas o LA se comporta como sólido elástico (baixa temperatura e pequeno tempo de carregamento) ou como líquido viscoso (alta temperatura e grande tempo de carregamento). Portanto, a susceptibilidade à temperatura e ao tempo de carregamento de um LA é uma variável importante no desempenho de pavimentos, devendo ser quantificada por ensaios reológicos que determinam as propriedades fundamentais dos materiais (LEITE, 1999; GARCIA-MORÁLES *et al.*, 2006).

1.1.1. Química de Ligantes Asfálticos

A composição química do LA varia com a origem do petróleo bruto, processo de refino e aditivos que em alguns casos são adicionados durante o refino (TANG e ISSACSON, 2006). O LA é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos (Tabela 1.1) de diferentes tamanhos e heteroátomos polarizados, como: enxofre, nitrogênio, oxigênio e traços de metais como vanádio e níquel (LU *et al.*, 2005). O LA contém uma mistura de compostos químicos da ordem de 10^5 tipos de combinações entre os componentes orgânicos (ZHANG e GREENFIELD, 2007).

Tabela 1.1. Composição química do ligante asfáltico (SHRP, 1994).

Componente	Porcentagem
Carbono	70 – 85%
Hidrogênio	7 – 12%
Nitrogênio	0 – 1%
Enxofre	0 – 5%
<u>Traços de metais mais comuns dispersos e outros componentes (óxidos e sais)</u>	

Quimicamente o LA é definido como um sistema coloidal com fortes interações intermoleculares, constituído por micelas de asfaltenos dispersas em um meio intermicelar oleoso, formado pela mistura de óleos aromáticos e saturados denominados de maltenos (GOLUBEV *et al.*, 2008). Os métodos de separação em frações têm um ponto comum que é a separação da parte sólida (os asfaltenos) pela adição de um solvente que dissolva os maltenos e não dissolva os asfaltenos. Utiliza-se de uma propriedade fundamental dos sistemas coloidais, que é a destruição de sua estabilidade pela eliminação da camada de proteção das micelas, que faz com que elas se associem e se precipitem pela ação da gravidade (MADGE e GARNER, 2007).

As micelas são constituídas fundamentalmente por aromáticos, devido a sua alta relação entre carbono e hidrogênio (C/H). Sua separação se dá pela adição de um alcano leve. Uma vez separada a fase micelar (asfaltenos), a fase intermicelar (maltenos) fica solúvel no solvente usado e pode então ser dividida em subgrupos (AMARAL, 2000).

O LA pode ser fracionado em componentes químicos, muito empregados em centros de pesquisas na Europa e nos Estados Unidos. Segundo Corbett, o LA é separado da seguinte forma: compostos saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A), sendo este método conhecido como fracionamento SARA (AIREY, 2003; MASSON *et al.*, 2003; ZHANG e GREENFIELD, 2007). Os asfaltenos (Figura 1.5) são hidrocarbonetos de alto peso molecular (10.000 a 100.000), possuem alta polaridade e constituem de 5 a 25% do LA. Separam-se, primeiro por precipitação, com a adição de n-heptano ou n-pentano (SHELL, 2003). Os aromáticos, resinas e saturados formam a fase intermicelar (GONZÁLEZ *et al.*, 2004). Esses componentes podem ser diferentes para cada tipo de petróleo. Eles são encontrados em anéis aromáticos com poucas cadeias laterais. As resinas possuem peso molecular intermediário; são frações semi-sólidas provenientes de anéis aromáticos. Os óleos geralmente possuem uma grande proporção de cadeias em relação ao número de anéis aromáticos. Os asfaltenos são responsáveis pelo tamanho do ligante asfáltico (estruturas moleculares). As resinas são responsáveis pela adesão e ductibilidade. O óleo é responsável pelo fluxo. No modelo coloidal, a reologia é altamente afetada pelas resinas e asfaltenos dispersos no óleo (GARCÍA-MORALES *et al.*, 2004). As interações entre os colóides conduzem a formação de uma rede elástica temporária com deformação reversível ou parcial, dependendo do tempo de aplicação da deformação (SHENOY, 2001). As propriedades químicas e reológicas do LA estão diretamente relacionadas a essas frações, sendo que os saturados agem no sentido de influenciar a susceptibilidade térmica; os aromáticos contribuem para a melhoria das propriedades físicas; as resinas melhoram a ductibilidade e dispersão dos asfaltenos; os asfaltenos contribuem aumentando a viscosidade e tornando os LAs menos susceptíveis a variações de temperaturas (BADRE *et al.*, 2006).

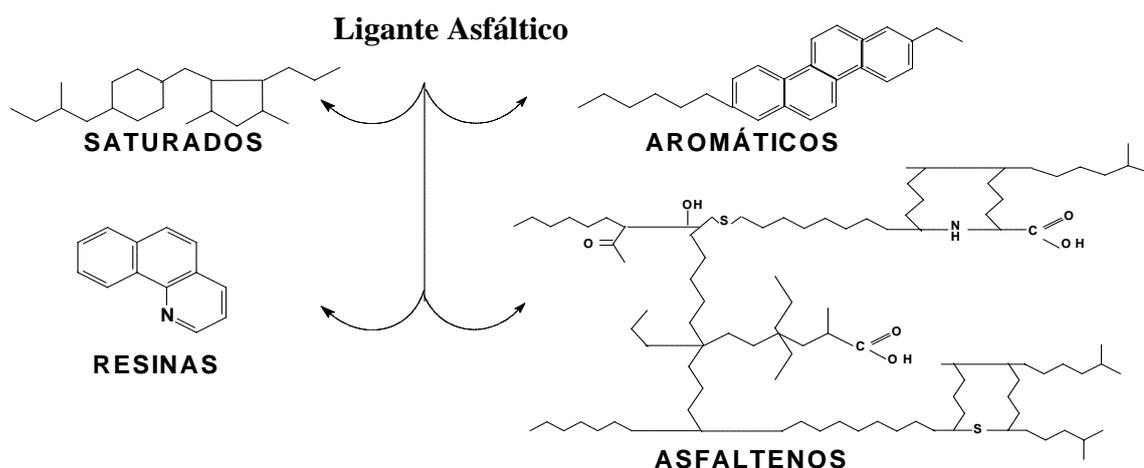


Figura 1.5. Frações representativas do LA (Modificado de MASSON *et al.*, 2006).

Muitas estruturas moleculares podem ser encontradas nos LAs, mas geralmente se utiliza a classificação que os separa em três frações genéricas, baseadas em polaridade e solubilidade: asfaltenos, resinas e óleos. Este modelo é baseado em um sistema coloidal estudado por Nellensteyn representado na Figura 1.6 (REUBUSH, 1999).

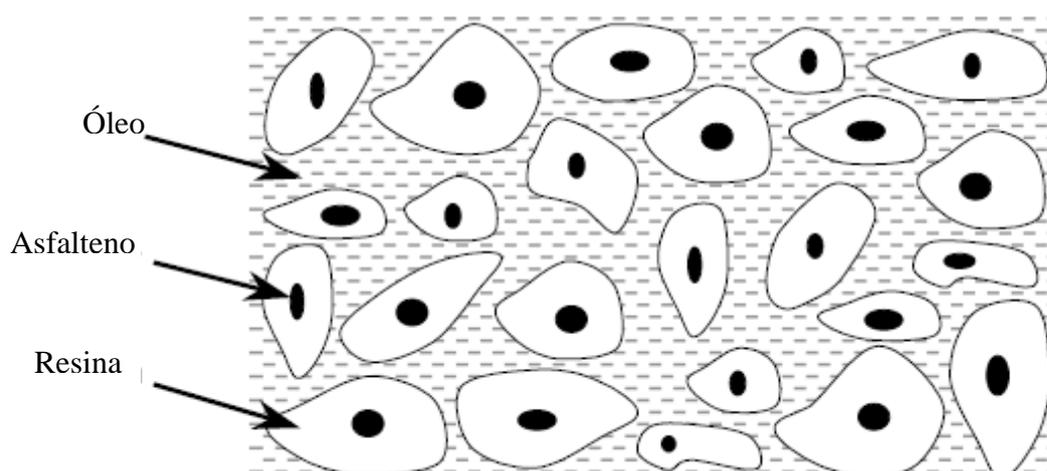


Figura 1.6. Constituintes do LA (Modificado de REUBUSH, 1999).

Outro modelo coloidal (Figura 1.7) proposto por Anderson apresenta moléculas com tamanhos e polaridades diferentes que estão dispersas em um fluido (REUBUSH, 1999). As moléculas podem ser classificadas em três categorias: alifáticas, cíclicas e aromáticas. As moléculas alifáticas podem ser chamadas de

parafina, possuem três dimensões e podem ser lineares. As cíclicas, também conhecidas como moléculas naftênicas, possuem anéis com carbonos saturados. As moléculas aromáticas possuem superfície lisa e anéis de carbono estável. Elas estão muito próximas uma das outras. As propriedades reológicas podem estar relacionadas com o peso molecular e a distribuição de polaridade das moléculas (STASTNA *et al.*, 2003).

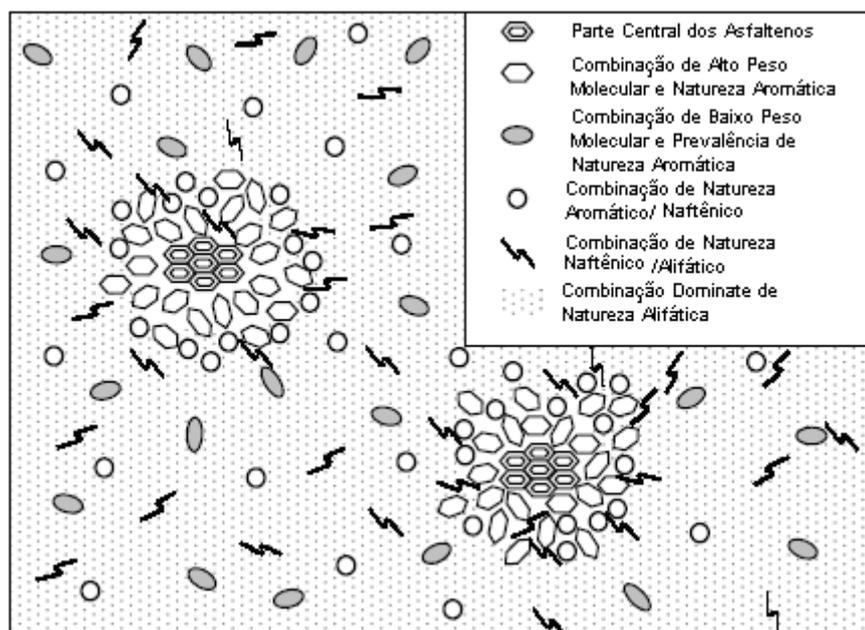


Figura 1.7. Modelo coloidal para o ligante asfáltico (REUBUSH, 1999).

1.2. Especificações Superpave

Em 1987, nos Estados Unidos, cientistas realizaram um programa de pesquisa que durou 5 anos visando desenvolver novas especificações para os ligantes e misturas asfálticas (SIRIN *et al.*, 2008). Esse estudo foi desenvolvido como o objetivo de melhorar a relação entre a composição química e o desempenho dos ligantes, bem como controlar ou eliminar três tipos de falha em pavimentos: deformação permanente, trincamento por fadiga e trincamento térmico (SHRP, 1994).

A investigação do *Strategic Highway Research Program* (SHRP) foi desenvolvida nos Estados Unidos e baseada em novas especificações denominadas de

Superior Performance Pavements (Superpave). As especificações americanas de ligantes asfálticos, assim como as brasileiras, eram baseadas nos ensaios de penetração a 25°C e de viscosidade a 60°C. Alguns pesquisadores não concordavam com o empirismo das especificações ASTM e desenvolveram novos requisitos, baseados em ensaios reológicos com critérios relacionados ao desempenho em serviço (SOENEN *et al.*, 2005).

As especificações Superpave se baseiam na rigidez do material virgem e envelhecido. Elas vêm da combinação de propriedades viscoelásticas, como módulo complexo e ângulo de fase. Essas propriedades são influenciadas pela temperatura e tempo de carregamento. Um alto módulo de cisalhamento complexo ou módulo complexo representará maior rigidez, enquanto que um menor ângulo de fase representará uma maior resposta elástica, portanto, recuperável (SHRP, 1994; YILDIRIM *et al.*, 2004; WIDYATMOKO e ELLIOTT, 2008). Alguns estudos relacionados a essa metodologia estão sendo adaptados com os ligantes produzidos no Brasil com o objetivo de obter resultados mais confiáveis em relação aos ensaios empíricos (LEITE, 1999). 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 (SOENEN e ECKMANN, 2000). O trincamento térmico ocorre mais por condições ambientais adversas do que pela ação do tráfego. As trincas em baixa temperatura surgem quando uma camada betuminosa se contrai em clima frio.

Os parâmetros que se baseiam em um conjunto de testes realizados são válidos tanto para ligantes modificados como LAs. Este sistema de especificações de ligantes asfálticos altera a linha das antigas especificações, baseadas em penetração ou viscosidade. Esses ensaios são mais confiáveis, pois são todos

computadorizados, o que diminui a possibilidade de erros. Eles são baseados no clima e no tráfego de veículos relacionados ao local no qual 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, o desempenho quanto à deformação permanente de um ligante não envelhecido medido em um reômetro de cisalhamento dinâmico é expresso por $G^*/\sin\delta$ e deve ser no mínimo 1,0kPa, requisito que deve ser obtido à temperatura mais elevada que a prevista para o trecho em questão onde será usado aquele ligante (SHENOY, 2001). O grau de desempenho ou *Performance Grade* (PG) dos ligantes é representado por PG 64-22 (Tabela 1.2). O primeiro número (64°C) é freqüentemente chamado de “grau à alta temperatura” e significa que o ligante possui propriedades físicas adequadas até 64°C no máximo. Da mesma forma, o segundo número (-22°C) 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.

Tabela 1.2. Parte das especificações Superpave do ligante asfáltico adequada às temperaturas no Brasil (ASTM D 6373, 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 (< 3000cP), °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 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 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 60s, °C	0 - 6 - 12											
Coeficiente Angular, m (> 0,3)	0 - 6 - 12											
Módulo de Rigidez, S (< 300 MPa)	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		

Os ensaios Superpave são realizados nos seguintes equipamentos: *Rolling Thin Film Oven Test* (RTFOT), *Pressure Aging Vessel* (PAV), viscosímetro rotacional (Brookfield) e *Dynamic Shear Rheometer* (DSR), este último usado para a caracterização do comportamento viscoso e elástico do ligante à temperatura elevada, intermediária e também em baixas temperaturas (Figura 1.8, 1.9, 1.10 e 1.11, respectivamente). As Figuras 1.12 e 1.13 apresentam o *Bending Beam Rheometer* (BBR) e acessórios que são usados para medir a rigidez do ligante asfáltico às baixas temperaturas. Os ensaios realizados em estufa (RTFOT) promovem o envelhecimento do ligante de modo a simular o processo que ocorre durante a usinagem e compactação, também denominado envelhecimento em curto prazo (LEE *et al.*, 2008). O envelhecimento no vaso de pressão, por sua vez, simula o que ocorre no ligante ao longo da vida útil do pavimento (ISACSSON e LU, 2002; SHENOY, 2002).



Figura 1.8. Estufa de filme fino rotativo.



Figura 1.9. Vaso de pressão.



Figura 1.10. Viscosímetro Brookfield.



Figura 1.11. DSR AR2000.



Figura 1.12. Reômetro de viga (BBR).



Figura 1.13. Acessórios BBR.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo Geral

O presente estudo tem por finalidade avaliar os LAs com penetração 50/70 modificados com borracha de pneus e aditivos, quanto às propriedades químicas e reológicas. As propriedades reológicas usadas nesse trabalho serão estabelecidas pela norma americana do ligante asfalto-borracha (ASTM 6114, 1997) e Superpave. Os efeitos resultantes da modificação do ligante com 20% p/p de borracha com diferentes teores (2,5; 4,5 e 6,0%) de OA serão estudadas. Simular o envelhecimento oxidativo de amostras produzidas em laboratório, investigar resultados da estabilidade à estocagem (segregação) entre a borracha e o ligante por meio de parâmetros reológicos do ligante modificado com a borracha em laboratório e ligante asfáltico comercial.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar os ligantes asfálticos através de espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear.
- Estudar o efeito da adição da borracha e do OA em diferentes teores nas propriedades de fluxo e no desempenho do ligante asfáltico.
- Estudar a estabilidade à estocagem em altas temperaturas das amostras produzidas em laboratório e amostras comerciais.
- Avaliar a simulação de envelhecimento do ligante asfáltico puro, ligante modificado no laboratório, envelhecido em curto e em longo prazo.
- Comparar diferenças entre as propriedades das amostras modificadas em laboratório e uma amostra comercial.

CAPÍTULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Reutilização e Reciclagem de Pneus

Com o desenvolvimento da indústria automobilística no século XX, o consumo de pneus atingiu números expressivos. A quantidade de pneus produzidos a cada ano no mundo ultrapassa 2 milhões de toneladas na Europa e América do Norte, sendo 1 milhão de toneladas no Japão e mais de 1 milhão na China. A China apresenta um problema em larga escala, pois 80 milhões de sucata de pneus foram produzidos e estudos mostram que em 2010 o país terá 200 milhões de pneus abandonados (CAO, 2007). No mundo o problema do descarte inadequado de pneus no meio ambiente vem sendo uma grande preocupação da sociedade no que se refere ao gerenciamento de resíduos sólidos (BOVEA e GALARDO, 2006). No Brasil, existem aproximadamente 900 milhões de pneus descartados e dispostos em locais inadequados (LARSEN *et al.*, 2006). Uma resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu o conceito de que o produtor é o responsável pelo destino final do produto. Pela resolução N° 258, desde janeiro de 2002, produtores e importadores de pneus são forçados a coletá-los e colocá-los em locais ambientalmente adequados. Além disso, desde o ano de 2002 começou a redução do passivo ambiental, quando para cada 4 pneus fabricados no Brasil 5 pneus velhos devem ter um destino ambientalmente correto. Para cada 3 pneus importados, 4 sem utilidade devem ser reciclados (CONAMA, 1999; PINHEIRO e SOARES, 2003).

Paralelamente ao aumento da industrialização, houve também um incremento na geração de resíduos e subprodutos, tornando importante a regulamentação da destinação destes materiais. O custo de deposição e manutenção dos depósitos de lixo tem aumentado, tanto pelo volume gerado, quanto pelas novas exigências de cunho ambiental (GRIPPI, 2001). Existe a necessidade de criação de técnicas capazes de reutilizar e reciclar tais materiais (CHIU, 2008). As obras de Engenharia Civil por utilizarem grandes quantidades de material com alto peso específico e baixo valor agregado (comparativamente a outras engenharias),

desenvolvem importante papel na utilização de diversos resíduos. Esta possibilidade tem motivado o desenvolvimento de tecnologias capazes de reutilizar estes materiais em obras de pavimentação (CHIU *et al.*, 2008). A *Federal Highway Administration* (FHWA) publicou, em 1997, uma ampla revisão sobre a utilização de subprodutos na construção de rodovias, que contempla, de maneira generalista, a utilização de dezenove tipos de resíduos: vidro, fibras, plásticos, cinza volante, escória de aciaria, pavimento asfáltico reciclado, cinza de termoelétrica, resíduo de incinerador, borrachas, entre outros (GONZÁLEZ-TORRE *et al.*, 2003; WU *et al.*, 2008).

A quantidade de pneus inservíveis tem aumentado a cada ano e uma das alternativas para diminuir esse resíduo é seu uso na modificação do LA. Do ponto de vista ambiental e econômico, o uso de borracha de pneu em pavimentação tem se mostrado como uma solução potencial para resolver esse problema da disposição inadequada de pneus (NAVARRO *et al.*, 2002). Muitas são as vantagens previstas em função da incorporação de borracha de pneu ao LA sendo que algumas merecem destaque como: redução no envelhecimento, aumento na flexibilidade das misturas asfálticas, aumento no ponto de amolecimento e redução na susceptibilidade térmica (NAVARRO *et al.*, 2004). No Brasil existem vários estudos com desenvolvimento do LAB (BERTOLLO *et al.*, 2002; MARTINS, 2004), mas os dados apresentados, na sua maioria, são basicamente realizados através de ensaios empíricos. Considerações sobre as propriedades reológicas, química do LA, envelhecimento oxidativo, interação química com os agregados e um aditivo ideal para melhorar a viscosidade ainda são pertinentes (AKISETTY *et al.*, 2007).

A utilização de pneu moído, ou pó de pneu como modificador do LA, tem se mostrado uma alternativa ambientalmente adequada que pode apresentar reduções de volume desse resíduo. Há que se considerar ainda o aspecto mais importante, qual seja, a redução de custos de manutenção com a menor degradação do pavimento asfáltico em serviço (NAVARRO *et al.*, 2004). No Arizona, esta experiência mostrou uma diminuição na susceptibilidade térmica e

um aumento de ductibilidade, resiliência e ponto de amolecimento do ligante, acarretando pavimentos mais duráveis e de melhor qualidade (CHOUBANE *et al.*, 1999). Também foi mostrado no referido estudo que misturas com LAB resistiam à propagação de trincas oriundas de outras camadas.

Em 1991, os Estados Unidos da América, através da *Intermodal Surface Transportation Efficiency Act* (ISTEA), obrigaram o uso de borracha de pneu moída (BPM) em obras para construção de pavimentos, tendo em vista que este país descarta mais de 300 milhões de pneus por ano, o equivalente a mais de 2 milhões de toneladas de borracha de pneu. Dessa forma, os estados americanos foram obrigados a construir pavimentos asfálticos com borracha de pneus descartados e moída (MIKNIS e MICHON, 1998).

2.1.1. Recauchutagem

A forma mais natural de utilização da carcaça do pneu é sua recauchutagem; ou seja, levar o pneu a uma condição de pneu novo, para que possa ser utilizado novamente como material rodante. O pneu pode ser recauchutado, aproximadamente, três vezes, dependendo do estado de conservação da carcaça. Estima-se que no Brasil sejam recauchutados 8 milhões de pneus de caminhão por ano e 4 milhões de pneus de veículos de passeio (ADHIKARI *et al.*, 2000). Países como França, Itália e Países Baixos apresentam como passivo ambiental uma recauchutagem de pneus elevada. Em destaque está o último país citado, onde aproximadamente 60% dos pneus são recauchutados. Durante o processo de recauchutagem a borracha da banda de rodagem deve ser toda removida, o que é feito através de escovas metálicas rotativas, gerando um pó de borracha. Esse pó pode ser utilizado como insumo para produção e modificação de ligantes asfálticos.

2.1.2. Fonte Energética

As termoelétricas têm um bom potencial de utilização de pneus como fonte de energia calorífica. Um dos inconvenientes é a necessidade da instalação de sistemas para amenizar o problema da emissão de resíduos para a atmosfera.

Em alguns estados americanos as termelétricas têm utilizado pneus velhos como combustíveis. Na Califórnia (EUA) existem usinas termelétricas que têm como combustíveis pneus inteiros, sendo consumidos aproximadamente 700 pneus/hora. O poder calórico do pneu varia de 3000kcal/kg a 9000kcal/kg, enquanto o do carvão varia de 4200kcal/kg a 6700kcal/kg.

2.1.3. Obras de Contenção

A construção de estruturas de contenção utilizando pneus velhos já é uma realidade em diversos países. Os pneus são amarrados lado a lado com arame galvanizado ou corda e preenchidos com solo do local ou material pétreo. São estruturas semelhantes ao gabiões, no entanto, as “formas” são um material praticamente sem custo. Apesar da ótima destinação dada aos pneus neste tipo de solução, a quantidade de obras de contenção é insignificante perante o volume de resíduo gerado.

2.1.4. Concreto de Baixo Desempenho

Uma pesquisa sobre a viabilidade da aplicação de farelos de pneus em concreto foi estudada. Os resultados mostraram uma importante redução nas características de qualidade do concreto denominado “rubcrete”, entretanto, a utilização deste tipo de material para aplicação em pavimentação como reforço do subleito ou camadas de pouca sollicitação estrutural. A aplicação do “rubcrete” pode ter maior potencial na construção civil como isolante térmico ou acústico. (FEDROFF *et al.*,1996).

2.1.5. Agregado para Argamassa

Já existe pesquisa sobre utilização de raspa (ou escória) de pneus como agregado de argamassa para produção de blocos de vedação. Os blocos são constituídos de argamassa e garrafas PET recicladas. Outros materiais alternativos são utilizados para confecção de blocos (RIPOLI *et al.*,2002).

2.1.6. Extração de Óleos e Voláteis

Em processo de aquecimento, sob condições controladas, podem ser recuperado o óleo, alguns gases existentes na borracha, combustíveis e outras substâncias químicas. Esse processo, conhecido como pirólise, tem sido testado no Brasil, entretanto sua viabilidade ainda é questionável (GALVAGNO *et al.*, 2002). O óleo é extraído dos pneus através do processo de pirólise a vácuo; para tanto são necessárias temperaturas de 500/550°C e pressão de 10 a 16kPa, dependendo do óleo que se desejava extrair. Na unidade de xisto da PETROBRAS em São Mateus do Sul (Paraná), são reciclados, anualmente, até 140 mil pneus sem uso. Os pneus são recebidos, cortados em tiras de 80cm e misturados ao xisto, aquecidos a uma temperatura de aproximadamente 500°C; com isso o mineral libera matéria orgânica em forma de óleo e gás. Em seguida, o xisto e a borracha passam por um processo de limpeza para retirada de óleo leve e extração de gases (gás combustível e gás liquefeito). As sobras desse processo são levadas para as cavas das minas de xisto onde são recobertas por uma camada de argila e solo vegetal, permitindo, assim, a utilização da área para a criação de animais, plantio ou urbanização. Até setembro de 2000, a PETROBRAS havia consumido mais de 7 milhões de unidades de pneus. O aproveitamento do óleo obtido através desse processo e derivado de pneus velhos já é utilizado em ligantes asfálticos modificados por polímeros (YOUSEFI *et al.*, 2000).

O “negro de fumo” derivado do processo de pirólise foi utilizado como aditivo de misturas asfálticas e através de ensaios tradicionais (Marshall, resistência à tração, creep, etc.). Foi verificada uma melhoria no comportamento das misturas asfálticas testadas (PARK *et al.*, 1996). A quantidade de resíduo utilizada variou de 5 a 20%. Esse aditivo pode ser utilizado também diretamente no LA (PARK *et al.*, 1996; DARMSTADT *et al.*, 1996).

2.1.7. Utilização da Borracha de Pneu na Modificação de Ligantes Asfálticos

A borracha utilizada no LA pode ser proveniente de pneus de automóveis ou caminhões, podendo ser utilizada uma mistura com ambos os tipos. Os pneus de automóveis são compostos por uma quantidade maior de borracha sintética,

enquanto os de caminhões são compostos por uma quantidade maior de borracha natural. A borracha natural fornece as propriedades elásticas, enquanto a sintética proporciona a estabilidade térmica (RUTH *et al.*, 1997).

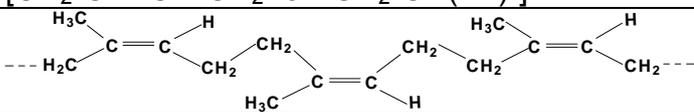
O teor de borracha ótimo depende do tamanho das partículas e do tipo de aplicação em que o ligante será usado. O teor ótimo em camadas densas de Concreto Betuminoso Usinado a Quente (CBUQ) é de cerca de 5% de borracha passada na peneira N°50; em camadas de granulometria aberta, o valor mais citado na literatura técnica é de 12% de borracha passada na peneira N°40 (ODA, 2000). Em aplicações de camada de reforço (*SAMI - Stress Absorbing Membrane Interlayer*), podem ser adotados teores de até 20% de borracha passada na peneira N°10. Em ligantes para selagem de trincas podem ser utilizados até 25% de borracha (MORRIS e McDONALD, 1976).

O tamanho das partículas de borracha pode variar com o seu processo de produção (tipo de equipamento, temperatura, etc). Existem dois processos para moer a borracha: trituração à temperatura ambiente (processo mecânico) ou processo criogênico. A trituração à temperatura ambiente consiste em uma série de trituradores, peneiras, correias transportadoras e tambores magnéticos para remoção do aço, se necessário, e é dividida em três tipos: *granulator*, *crackermill*, *micromill*. A diferença entre os métodos que usam processo mecânico está no tamanho das partículas: *granulator* produz partículas que variam de 9,5 a 2,0mm (partículas cúbicas, uniformes e com pequena área superficial); *crackermill* produz partículas que variam de 4,8 a 0,42mm (partículas irregulares e com maior área superficial); *micromill* produz partículas finas que variam de 0,42 a 0,075mm. O processo criogênico consiste na submersão da borracha de pneus em nitrogênio líquido (-90°C a -200°C), pois abaixo de -60°C a borracha é muito frágil e pode ser facilmente triturada em um moinho mecânico (RUTH *et al.*, 1997; SHEN *et al.*, 2009).

Existem vários tipos de pneus com diferentes tipos de borracha devido a sua aplicação em diferentes veículos (TOYO, 2007). Os mais comuns, e em maior

quantidade, são os pneus para automóveis, caminhões e ônibus. Um pneu é construído, basicamente, com uma mistura de borracha natural e de elastômeros (polímeros com propriedades físicas semelhantes às da borracha natural), também chamados de "borrachas sintéticas". A adição de negro de fumo confere à borracha propriedades de resistência mecânica e à ação dos raios ultravioleta, durabilidade e desempenho. A Tabela 2.1 apresenta alguns componentes de um tipo de borracha de pneu e suas finalidades.

Tabela 2.1. Quantidade dos componentes da borracha de pneu utilizada.

Componente	% Massa	Composição/Finalidade
SBR	32,1	$[CH_2-CH=CH-CH_2-ran-CH_2-CH(Ph)-]_n$
NR	30,1	
Negro de fumo	31,0	Aumentar a resistência à abrasão, dissipar calor
Óleo modificado	1,9	Amolecer a borracha e dar trabalhabilidade / mistura de hidrocarbonetos aromáticos
Óxido de zinco	1,9	Controlar processo de vulcanização, modificar propriedades físicas da borracha
Ácido esteárico	1,2	Controlar processo de vulcanização, modificar propriedades físicas da borracha
Enxofre	1,1	Fazer a reticulação entre as cadeias poliméricas, prevenir excessivas deformações a altas temperaturas
Aceleradores	0,7	Catalisar composto organo-enxofre a vulcanização

2.2. Óleo Aromático

A interação entre a borracha e o LA se dá mediante a absorção de óleos aromáticos do cimento asfáltico à cadeia de polímeros das borrachas natural e sintética. Um dos elementos que pode ser empregado na produção do asfalto-borracha é o óleo aromático, cuja função é facilitar a incorporação da borracha moída ao LA, resultando em melhoria de qualidade e maior facilidade de aplicação. Em altas temperaturas, a viscosidade de um LA modificado com, por exemplo, 15% de borracha, pode aumentar até dez vezes. A adição do óleo pode corrigir a composição química do ligante, levando a viscosidade aos níveis aceitáveis e melhorando o desempenho do LA (HUSSEIN *et al.*, 2005). Pode ser

adicionado em proporções que variam até 2,5 a 15% do percentual de LA, dependendo da viscosidade do LA e da porcentagem de borracha (FAXINA, 2002; AKISETTY *et al.*, 2007).

2.3. Ligante Asfalto-Borracha

Aplicações práticas de ligantes asfálticos modificados se iniciaram em 1901, quando a *Société du Pavage en Asphalt Caoutchoute* foi estabelecida na França. A primeira estrada construída com ligante modificado por borracha ocorreu em 1902, em Cannes (ODA, 2000). Os ligantes modificados antes da Segunda Guerra Mundial eram constituídos pela adição de borracha natural, que era o material disponível na época. O principal objetivo em se combinar LA com borracha (polímero) é prolongar a vida útil dos pavimentos, além de aumentar a resistência ao acúmulo de deformação permanente a altas temperaturas e a formação de trincas por origem térmica quando em baixas temperaturas (LU e ISACSSON, 2001; FRANTZIS, 2003; NAVARRO *et al.*, 2006). O uso de modificadores para melhorar as propriedades de um ligante tem aumentado a cada ano (SINGH *et al.*, 2004). Destaca-se que os principais tipos de modificadores utilizados em materiais asfálticos são os polímeros (SBR, SBS e EVA) e a borracha de pneus descartados moída (GARCÍA-MORALES *et al.*, 2006; SENGOZ e ISIKYAKAR, 2008). A borracha reciclada é um dos melhores modificadores utilizados em materiais asfálticos para pavimentação sendo equivalente aos polímeros comerciais (ODA, 2000).

A modificação de LAs começou a ser estudada no Brasil por volta da década de 60 e 70. Em revestimentos asfálticos foram testados ligantes modificados em vários estados brasileiros (AMARAL, 2000). As propriedades físicas e químicas do LA são modificadas com aditivos, logo o estudo da química e da reologia destes materiais é de importância para a previsão do desempenho desses LAs quando aplicados nos revestimentos asfálticos (MORILHA, 2004).

Para consumir o sucesso da técnica, a melhora no desempenho dos pavimentos construídos com ligantes modificados deve compensar o acréscimo nos custos associado à incorporação dos modificadores (GARCÍA-MORALES *et al.*, 2004; LEE *et al.*, 2006). A Tabela 2.2 apresenta a contribuição de vários modificadores utilizados na modificação do LA.

Tabela 2.2. Modificadores aplicados em ligantes asfálticos (BAHIA *et al.*, 2001).

Tipo de Modificador	Classe	Efeito*				
		DP ^a	TF ^b	TBT ^c	DU ^d	EO ^e
Fíler	Negro de Fumo	X				X
	Mineral: Cal Hidratada	X				X
	Cinzas	X				
	Cimento Portland	X				
Extensores	Enxofre	X	X	X		
	<i>Wood lignin</i>				X	
Polímeros-Elastômeros	Estireno-butadieno (SB)	X		X		
	Estireno-butadieno-estireno (SBS)	X	X	X		
	Estireno-isopropeno (SIS)	X				
	Estireno-butadieno-borracha látex (SBR)	X		X		
	Policloropreno látex	X	X			
	Borracha Natural	X				
	Acrilonila-butadieno-estireno (ABE)	X				
Polímeros-Plastômeros	Etileno-vinil-acetato (EVA)	X	X			
	Monômero Etileno-propileno-dieno (MEPD)	X				
	Etileno-acrilato (EA)	X				
	Poliisobutileno	X				
	Polietileno (alta e baixa densidade)	X		X		
	Polipropileno	X				
Borracha de Pneu	Diferentes tamanhos, tratamentos e processos	X	X	X		
Oxidantes	Compostos Manganeses	X				
Hidrocarbonetos	Aromáticos			X		
	Naftênicos					
	Parafínicos			X		
	Gás óleo leve			X		
	Asfaltenos: processo com resina (ROSE)	X				

Tabela 2.2. Modificadores aplicados em ligantes asfálticos (Continuação)

Hidrocarbonetos	Asfaltenos: processo (DAS)	X				
	Asfaltenos: processo (DEMEX)	X				
	Óleo de Xisto				X	X
	Asfaltos Naturais: Trindade Gilsonite	X X	X	X	X X	
<i>Antistrips</i>	Aminas: Amidoaminas				X	
	Aminas				X	
	Poliamidas				X	
	Cal Hidratada				X	
	Organometálicos				X	
Fibras	Polipropileno	X	X	X		
	Poliéster	X		X		
	Aço	X	X	X		
	<i>Reinforcement</i>	X	X	X		
	Natural: Celulose	X				
	Mineral	X				
Antioxidantes	Carbonato: Chumbo			X		X
	Zinco			X		X
	Negro de Fumo	X				X
	Sais de cálcio					X
	Cal hidratada				X	X
	Fenóis					X
	Aminas				X	X

^a Deformação Permanente

^b Trincamento por Fadiga

^c Trincamento em Baixas Temperaturas

^d Dano por Umidade

^e Envelhecimento Oxidativo

O envelhecimento, como é denominado o fenômeno de comprometimento progressivo das propriedades físicas e químicas do LA, é um processo de natureza complexa. É influenciado basicamente pelas características químicas do próprio ligante asfáltico, pela forma com que é manuseado e pelo nível de intemperização ao qual está submetido no pavimento (LU e ISACSSON, 2002). O material fica enrijecido devido a reações químicas de oxidação, polimerização e condensação. Um fator físico para o endurecimento do LA é a perda de voláteis (maltenos), que aumenta o teor de asfaltenos e, com isso, ocorre mudança na morfologia estrutural (DARANGA, 2005; ROMERA *et al.*, 2006; MOUILLET *et al.*, 2007). Ocorre durante a estocagem, a usinagem, o transporte, o manuseio, a

aplicação e a vida de serviço do LA, acarretando aumento da sua consistência (CHÁVEZ-VALENCIA *et al.*, 2005). Conhecer as características físicas do LA, antes da usinagem, não é suficiente para prever as alterações do seu comportamento ao longo de sua vida de serviço (MASTROFINI e SCARSELLA, 2000). Para isto, é necessário realizar ensaios de caracterização química e reológica em ligantes asfálticos. Essa caracterização deve simular propriedades semelhantes às ocorridas em campo. Com isso torna-se possível prever as alterações que os ligantes sofrerão ao longo do tempo e, assim, selecionar o tipo adequado de material de forma mais racional (FAXINA *et al.*, 2004).

A borracha de pneu moído pode ser incorporada aos materiais asfálticos por meio de dois processos: úmido e seco. No processo úmido, a borracha de pneus descartados é incorporada ao LA antes de se adicionar o agregado (cerca de 5 a 25% do peso total de LA). Quando ocorre a adição da borracha ao LA, ocorre uma absorção dos óleos aromáticos do LA nas cadeias poliméricas da borracha, degradação parcial dessas cadeias e logo acontece alteração de suas propriedades, principalmente um inchamento de suas partículas (JENSEN e ABDELRAHMAN, 2006; LEE *et al.*, 2008). No processo seco, a borracha de pneu, numa granulometria maior do que no processo anterior, é misturada com o agregado antes de se adicionar o LA. Esse processo é considerado um processo com falha, pois não há como controlar as transformações da borracha durante a mistura com os agregados (CHING e WING-GUN, 2007).

A habilidade da borracha em melhorar as propriedades do LA depende da compatibilidade deste ligante com a borracha e vários outros fatores, principalmente, quando se trabalha com o ligante modificado na mistura asfáltica. As temperaturas de compactação e mistura são bastante alteradas, tanto pela presença da borracha quanto pelo tipo de agregado (ÇELIK e ATIS, 2007). O tipo e a quantidade de óleos aromáticos presentes no LA desempenham um papel significativo na determinação desta compatibilidade e diminui a viscosidade. Cuidado especial deve ser tomado com a temperatura da mistura do LA com a

borracha, pois temperaturas elevadas podem provocar o envelhecimento precoce do LA, mudando suas características (PINHEIRO *et al.*, 2003).

A incorporação de agentes antioxidantes e inibidores da ação de raios ultravioleta diminuem o envelhecimento do LA, aumenta a resistência à ação química de óleos e combustível, diminui a susceptibilidade térmica e aumenta a deformação de tração admissível, melhorando o comportamento à fadiga (YU *et al.*, 2007). Destacando ainda vantagens com a diminuição de sons ocasionados pelos veículos e o aumento da visibilidade durante precipitações (Figura 2.1), diminuindo risco de acidentes (RPA, 2007).



Figura 2.1. Diferenças entre pavimentos com LAB e convencional (RPA, 2007).

O uso de borrachas em misturas asfálticas aumentou significativamente nos últimos anos ao redor do mundo, especialmente nos Estados Unidos. Várias rodovias foram analisadas e estavam em boas condições após anos em serviço em comparação a pavimentos com ligantes asfálticos convencionais (RPA, 1999; CHING e WING-GUN, 2007). No estado do Arizona, mais de 2.800km de rodovias foram construídos ou restaurados utilizando ligantes modificados com borracha

(WAY, 2000, 2003). As Figuras 2.2 e 2.3 apresentam um estudo de trincas e manutenção de pavimentos construídos com ligantes modificados com borracha de pneu no referido estado.

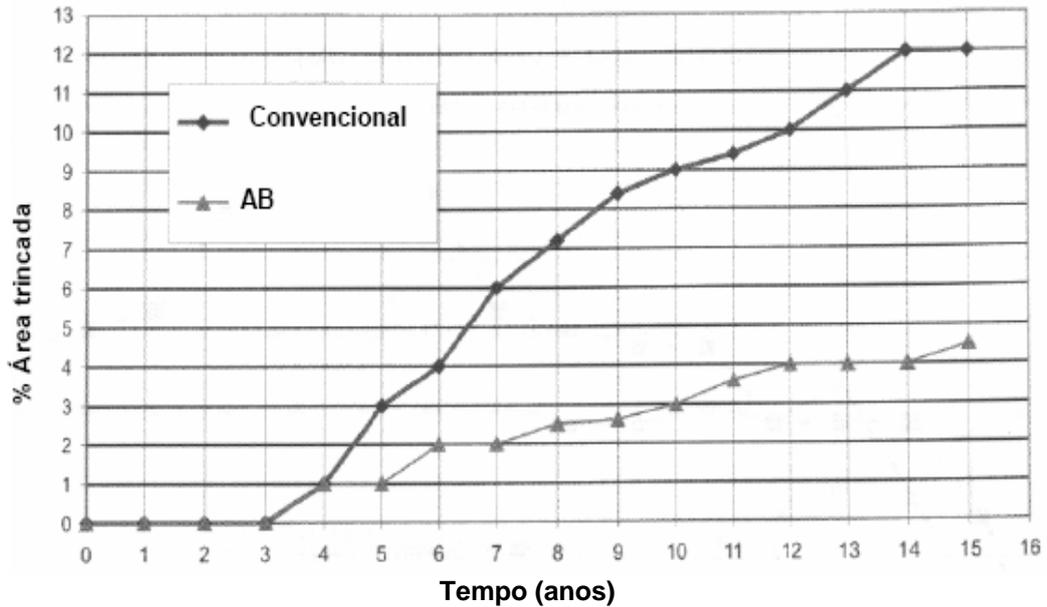


Figura 2.2. Percentagem de trincas durante 15 anos com LA e LAB (WAY, 2003).

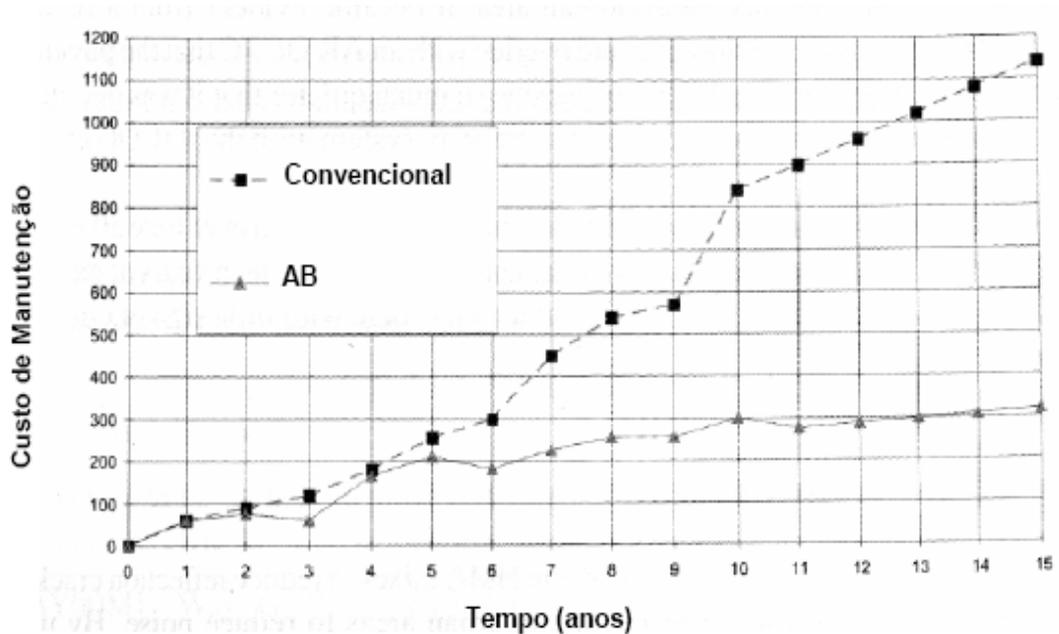


Figura 2.3. Custo de manutenção do pavimento com LA e LAB (WAY, 2003).

No estado do Rio Grande do Sul, uma parceria envolvendo a Metrovias, a Greca Asfaltos e a UFRGS construiu o primeiro trecho com asfalto borracha via úmida do país. Trata-se de aproximadamente 2km (entre os quilômetros 318 e 320 da BR 116), próximos à cidade de Guaíba em agosto de 2001. Atualmente no país, há aproximadamente 2200km de rodovia com LAB em vários estados, principalmente no Rio Grande do Sul, São Paulo, Rio de Janeiro e Paraná, bem como alguns trechos experimentais no estado do Ceará e da Bahia. As especificações da Califórnia chegam a permitir uma redução de 50% na espessura dos revestimentos asfálticos, quando este produto é usado (HUANG *et al.*, 2007). Existem empresas no Brasil que analisaram custos da obra de restauração. Pode-se considerar uma obra de 30km de extensão em que o projeto especifica a aplicação de uma camada de CBUQ com LA 50/70 de 6cm de espessura. Alternativamente foi simulado um revestimento com asfalto borracha com uma redução de espessura de 25%, ou seja, 4,5cm de reforço por MORILHA (2004). A Tabela 2.3 apresenta os valores calculados para 30km com ligante modificado com borracha e convencional em quantidades de massa (MORILHA, 2004).

Revestimento em CBUQ com LA:

$$30.000\text{m} \times 7,00 \text{ m} \times 0,06\text{m} \times 2,5 \text{ t/m}^3 = 31.500 \text{ toneladas de CBUQ com LA}$$

Revestimento em CBUQ com LAB:

$$30.000\text{m} \times 7,00\text{m} \times 0,045\text{m} \times 2,5 \text{ t/m}^3 = 23.625 \text{ toneladas de CBUQ com LAB}$$

Tabela 2.3. Avaliação de custo para o LA 50/70 e o LAB (MORILHA, 2004).

CBUQ	Quantidade em tonelada	Preço Unitário em R\$	Valor Total, em R\$	%	Prazo da obra
LA 50/70	31.500	130,22	4.101.930	-	4 meses
LAB	23.625	164,16	3.878.280	-5,45	3 meses

2.2. Fundamentos de Reologia

2.2.1. Propriedades Reológicas

Os resultados de ensaios empíricos, como penetração e viscosidade, e a caracterização reológica apresentam uma boa correlação com o desempenho do

LA sem modificação e/ou aditivos. Entretanto, a caracterização empírica falha para ligantes modificados, pois existe uma série de fatores que podem interferir nessas análises. Para esses ligantes, a reologia pode fornecer uma melhor previsão do desempenho do ligante (VEN e JENKINS, 2003). Com a presença dos aditivos, torna-se difícil caracterizar esses materiais apenas com ensaios convencionais. Os estudos de reologia são importantes porque apresentam uma melhor correlação entre o desempenho do ligante no campo com diferentes carregamentos e em diferentes temperaturas. O LA com fíler em alguns casos pode não apresentar influências diretamente em suas propriedades medidas com ensaios empíricos, enquanto que com a caracterização reológica a presença de fíler pode ser detectada rapidamente.

As medidas de viscosidade, obtidas em um viscosímetro rotacional, asseguram o adequado bombeamento, transporte e usinagem do ligante. A viscosidade é considerada uma propriedade reológica, pois está relacionada com a resistência ao escoamento. A força por unidade de área (τ), denominada tensão de cisalhamento, requerida para produzir o escoamento é proporcional ao gradiente de velocidade denominado de taxa de cisalhamento (dy/dt), conforme mostrado na equação 2.1. A constante de proporcionalidade, η , é denominada de coeficiente de viscosidade (BARNES *et al.*, 1989).

$$\tau = \eta \, dy/dt \quad (\text{equação 2.1})$$

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 2.2 de Arrhenius, em que T é a temperatura absoluta, sendo A e B constantes específicas do líquido (BARNES *et al.*, 1989).

$$\eta = Ae^{-B/T} \quad (\text{equação 2.2})$$

As propriedades reológicas dos ligantes asfálticos podem influenciar significativamente no desempenho das misturas asfálticas durante o processo de usinagem, compactação e vida em serviço (OUYANG *et al.*, 2005; NAVARRO *et al.*, 2007). Devido a recentes descobertas de novas bacias petrolíferas (novos petróleos) no Brasil, faz-se necessário um estudo dos ligantes asfálticos produzidos nas refinarias brasileiras e um melhor entendimento da reologia desses novos ligantes.

A teoria clássica da elasticidade define um sólido elástico como um material que exibe tensão aplicada proporcional à deformação correspondente. 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 intermediário entre o viscoso e o elástico, bem como 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.

O limite da linearidade dos ligantes é uma propriedade relevante para esses materiais, principalmente se eles forem modificados por polímeros (AIREY e RAHIMZADEH, 2005). Torna-se necessário conhecer as condições nas quais os ligantes asfálticos se comportam como viscoelásticos lineares para que se possa obter parâmetros como viscosidade complexa (η^*), módulo complexo (G^*), ângulo de fase (δ), módulo elástico ou de armazenamento de energia (G') e módulo viscoso ou de dissipação de energia (G''), já que estes são definidos dentro de uma região de viscoelasticidade linear (MARTÍNEZ-BOZA *et al.*, 2002; ROMOSCANU *et al.*, 2003; GARCÍA-MORALES *et al.*, 2004).

A viscosidade dinâmica (η') está associada à contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo e a viscosidade imaginária (η'') está associada à contribuição elástica ou ao armazenamento de energia de cada ciclo (BRETAS *et al.*, 2000). A viscosidade complexa (η^*) pode ser representada pela equação 2.3,

que também apresenta sua relação com o módulo complexo e a frequência angular. As relações entre as viscosidades dinâmica e imaginária e os módulos de perda e de armazenamento são apresentadas nas Equações 2.4 e 2.5.

$$\eta^* = \eta' - i \eta'' = G^*/\omega \quad (\text{equação 2.3})$$

$$\eta' = G''/\omega \quad (\text{equação 2.4})$$

$$\eta'' = G'/\omega \quad (\text{equação 2.5})$$

Em uma análise dinâmica mecânica, uma tensão cisalhante senoidal (τ) é aplicada em uma amostra e a resposta é monitorada em função da frequência. A amplitude da tensão máxima de cisalhamento (τ_{\max}) e a da deformação máxima (γ_{\max}) estão relacionadas pelo módulo complexo de cisalhamento, conforme a equação 2.6 (ELIAS, 1984; BARNES, 2000).

$$\tau_{\max} = |G^*| \gamma_{\max} \quad (\text{equação 2.6})$$

Se uma tensão $\tau(t)$ é aplicada em um corpo, então ela é dependente do tempo de aplicação (t) e da frequência angular (ω), conforme a equação 2.7.

$$\tau(t) = \tau_0 \text{sen } \omega t \quad (\text{equação 2.7})$$

Onde τ_0 é a amplitude da tensão aplicada. A deformação correspondente é apresentada na equação 2.8 para materiais com comportamento elástico ideal.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen } \omega t \quad (\text{equação 2.8})$$

O módulo de cisalhamento é um indicativo da rigidez do material. Ele é recíproco à compliância complexa (J^*). O módulo complexo pode ser definido pela equação 2.9. O módulo de armazenamento cisalhante ou componente elástica (G') representa a parte de armazenamento de energia que não é perdida para se aquecer o material e está representado na equação 2.10 (DARANGA, 2005). O

módulo cisalhante de dissipação de energia (G'') representa a componente viscosa e não é recuperável (equação 2.11).

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{equação 2.9})$$

$$G' = |G^*| \cos \delta \quad (\text{equação 2.10})$$

$$G'' = |G^*| \sin \delta \quad (\text{equação 2.11})$$

Nem polímeros e nem ligantes asfálticos são materiais com comportamento totalmente elástico: ambos são materiais viscoelásticos. Em alguns casos o material é submetido a uma tensão e não tem resposta imediata. Os materiais considerados viscoelásticos ideais dependem do ângulo de fase (Figura 2.4), que pode assumir valor constante, conforme indicado pela equação 2.12.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (\text{equação 2.12})$$

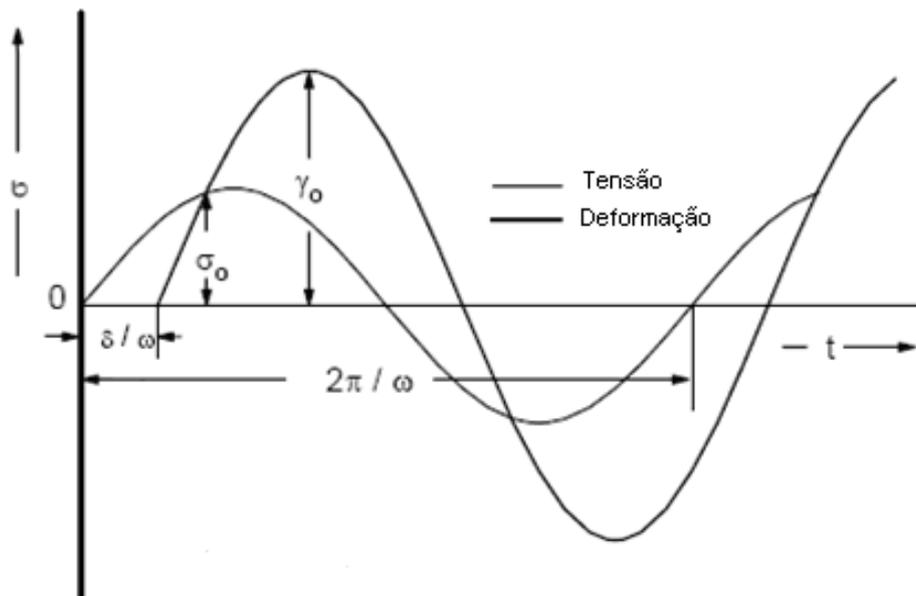


Figura 2.4. Representação da tensão e deformação ao longo do tempo.

Na determinação do parâmetro para controle de deformação permanente, os pesquisadores do SHRP (1994) consideraram o fenômeno de cargas cíclicas (Figura 2.5). A cada ciclo de carga está sendo realizado um trabalho (W_c) 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) é dado pela equação 2.13.

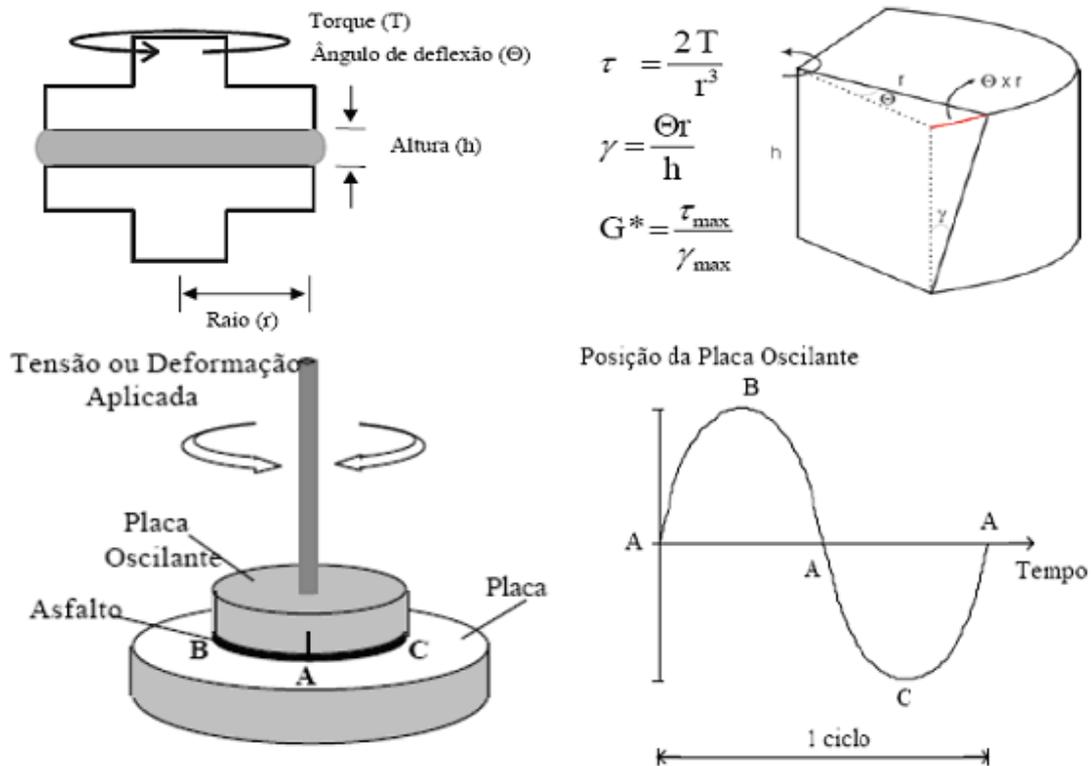


Figura 2.5. Representação esquemática do fenômeno de cargas cíclicas obtidas no DSR (BERNUCCI *et al.*, 2007).

$$W_c = \pi \tau_0^2 [1/(G^*/\text{sen} \delta)] \quad (\text{equação 2.13})$$

Onde, τ_0 é a tensão aplicada durante o ciclo de carregamento. Portanto, o trabalho dissipado é inversamente proporcional a $G^*/\text{sen} \delta$. Embora os dados obtidos possam ser adquiridos usando ensaios dinâmicos-mecânicos, a seleção dos parâmetros corretos na análise para prever o desempenho dos ligantes asfálticos em serviço não é imediatamente óbvia.

O trabalho realizado durante um ciclo de carregamento no revestimento asfáltico pode ser dissipado por diferentes mecanismos: propagação de trinca, calor e fluxo

plástico. Todos estes mecanismos de dissipação danificam a estrutura do pavimento, logo é necessário limitar a quantidade de energia dissipada. A equação 2.14 apresenta o trabalho dissipado que é diretamente proporcional ao parâmetro $G^* \sin \delta$ e essa análise é obtida com deformação controlada. A energia dissipada por ciclo está limitada e esse limite está diretamente relacionado com LA e com o parâmetro G^* , pois quanto menor esse parâmetro menor consistência é o LA. Isso permite que o revestimento asfáltico deforme sem desenvolver tensões elevadas e com baixo valor de ângulo de fase, o que conseqüentemente é característica de material mais elástico e habilita a estrutura do pavimento a voltar a sua condição original sem dissipar muita energia.

$$W_c = \pi \tau_0^2 [G^* \sin \delta] \quad (\text{equação 2.14})$$

O ângulo de fase ou sua tangente ($\tan \delta$) indicam retardo e o amortecimento na resposta do material, quando submetido a uma tensão ou deformação. Para os materiais puramente elásticos, o ângulo de fase será zero e para materiais puramente viscosos, o ângulo de fase será 90° . Trata-se de um parâmetro importante para descrever as propriedades viscoelásticas de um material. As diferentes relações descritas anteriormente, isto é, o módulo complexo (equação 2.15), módulo de perda e o ângulo da fase são ilustrados por um triângulo, como mostrados esquematicamente na Figura 2.6. (ligante A e B) pode ser observado que o ângulo de fase varia com o tipo de ligante asfáltico. A tangente de perda pode ser calculada simplesmente como a tangente do ângulo de fase (equação 2.16).

$$G^* = [(G')^2 + (G'')^2]^{1/2} \quad (\text{equação 2.15})$$

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (\text{equação 2.16})$$

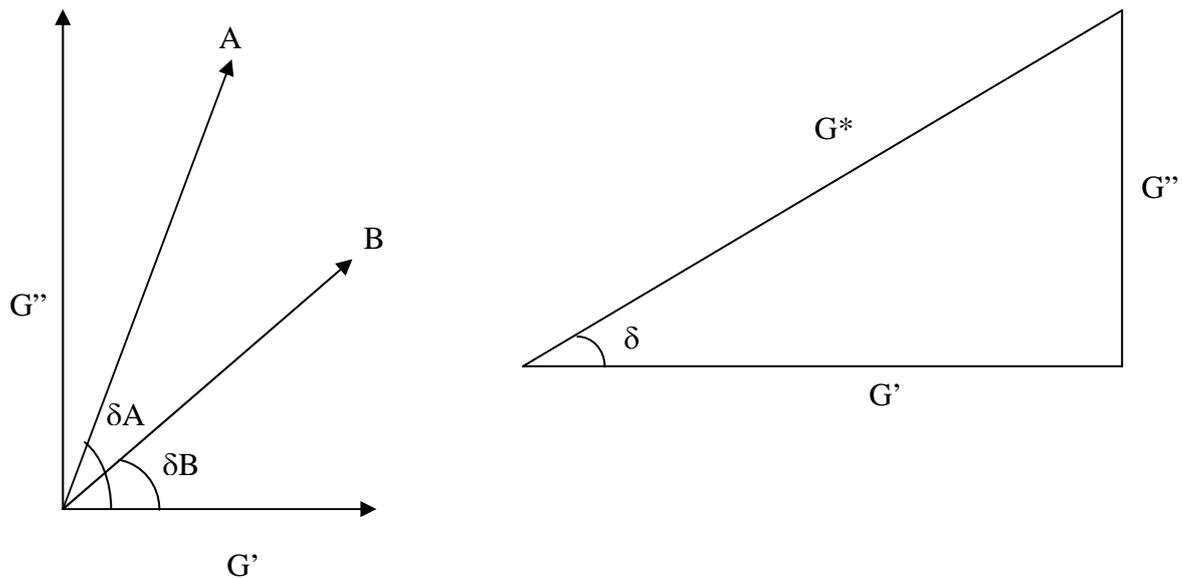


Figura 2.6. Relação entre módulo de cisalhamento complexo e ângulo de fase apresentados na forma de trigonometria para os ligantes A e B.

Nas temperaturas de pelo menos 20°C acima da temperatura de transição vítrea (T_g), os parâmetros G^* , G' e G'' devem relacionar-se ao fluxo sob a carga do material submetido a um carregamento (GONZÁLEZ *et al.*, 2002). Geralmente se utiliza o G'' para avaliar a viscosidade de fluxo de ligantes asfálticos. As medidas no reômetro podem ser medidas no módulo de cisalhamento dinâmico (DSR) ou em módulo de torção, esta denominada *Dynamic Mechanical Analysis* (DMA), conforme apresentado na Figura 2.7 (SINGH *et al.*, 2004). Essa torção pode ser efetuada com ligante em forma de mastique ou com ligante asfáltico puro em temperaturas baixas e intermediárias (no máximo 25°C).

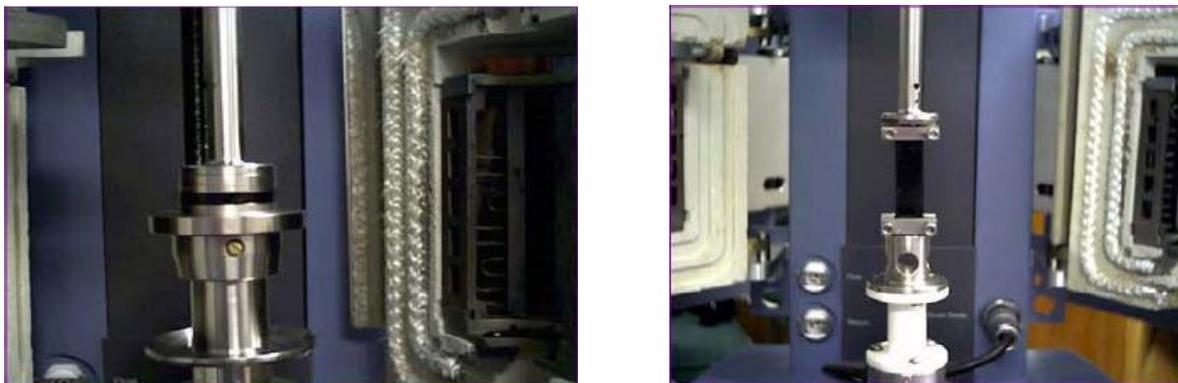


Figura 2.7. Reômetro de cisalhamento dinâmico em módulo DSR e DMA.

2.2.2. Curva Mestre e Diagrama de Black

O comportamento reológico dos ligantes asfálticos é muito sensível em temperaturas altas e com isso são necessários estudos com uma variação longa de tempo e temperatura (BALL, 2005). Os parâmetros reológicos G' , G'' e δ a uma dada temperatura podem ser dispostos graficamente em uma escala logarítmica na construção de uma curva mestra (POLACCO *et al.*, 2003; SILVA *et al.*, 2004). Este procedimento também é chamado de princípio da superposição tempo-temperatura e permite prever as características do ligante para faixas de frequências específicas, que são de interesse técnico, porém, experimentalmente, difíceis de serem alcançadas (YOUSEFI *et al.*, 2000; AIREY, 2004). A obtenção das propriedades viscoelásticas dos materiais muito viscosos, quando submetidos a relaxamento de tensões, pode acontecer em altos ou baixos valores de frequências (PARTAL *et al.*, 1999; MASAD *et al.*, 2007). Acompanhar as medidas de tensão e deformação pode levar um tempo muito longo e inviabilizar o ensaio (RUAN *et al.*, 2003). O LA é considerado um fluido Newtoniano e termoreologicamente simples através do princípio de superposição de tempo e temperatura, mas essas características podem não se repetir para ligantes modificados (PALADE *et al.*, 2000; KRISHNAN e RAJAGOPAL, 2005).

A obtenção da curva mestra permite uma melhor avaliação das propriedades do ligante em um ensaio de curta duração e com um melhor acompanhamento das características reológicas. O gráfico apresentado na Figura 2.8 simula o início de construção de uma curva mestra. O deslocamento pode ser obtido por extrapolação através de vários modos: a partir do deslocamento dos dados experimentais; usando a equação de Williams-Landel-Ferry (WLF) ou de Arrhenius (MADANI e HUURMAN, 2003). A Figura 2.9 apresenta os dados de rigidez plotados em função da frequência em várias temperaturas trabalhadas (VACIN, 2004), uma temperatura de referência é escolhida e todas as outras temperaturas são transportadas horizontalmente até se ajustarem na curva de referência. A Tabela 2.4 apresenta os tipos de ensaios que são utilizados na construção da curva mestra e diagrama de Black. O diagrama de Black é utilizado

para estudar o comportamento do módulo de rigidez do ângulo de fase que é usado para analisar a elasticidade dos materiais (ISACSSON e LU, 2001).

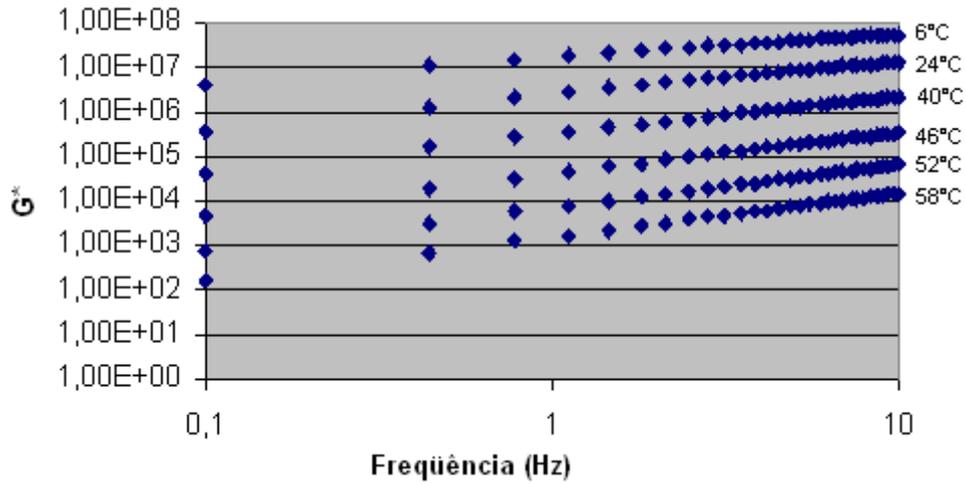


Figura 2.8. G^* em diferentes temperaturas *versus* frequência.

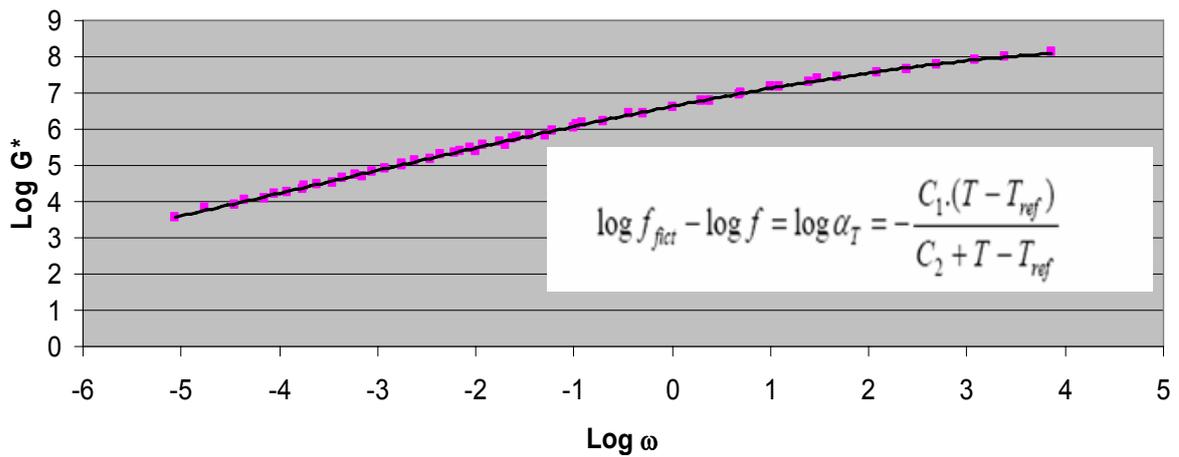


Figura 2.9. Curva mestra no domínio da frequência.

Onde:

f_{fict} = Frequência lida na curva mestra (Hz)

f = Frequência de carregamento (Hz)

C_1 e C_2 = Constantes empíricas

Tabela 2.4. Ensaios realizados em DSR para construção de curva mestra e diagrama de Black de ligante asfáltico e ligante com fíler.

Teste	Temperatura	Material		Objetivos
		Ligante	L/F	
VD	5°C – 85°C	X	X	Determinar limites viscoelásticos-lineares
VF	5°C – 85°C	X	X	Coletar dados para construir curva mestra e diagrama de Black
TV	105°C, 135°C, 175°C	X	X	Caracterizar o comportamento do ligante em altas temperaturas e altas taxas de cisalhamento

Varredura de Deformação (VD); Varredura de Frequência (VF) e Teste de Viscosidade (TV)

2.2.3. Comportamento Reológico do Ligante Asfáltico em Baixas Temperaturas

O *Bending Beam Rheometer* (BBR) é usado na caracterização da rigidez do ligante à baixa temperatura (SHEN *et al.*, 2006). Este mede a rigidez estática (S) e o logaritmo do módulo de relaxação (m). Estas propriedades são determinadas a partir da resposta ao carregamento estático sobre uma vigota de ligante em baixas temperaturas; conforme esquema mostrado na Figura 2.10. A especificação de ligante estabelece limites para “S” e “m” em função do clima onde 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 em baixa temperatura maior que a desejada. Entretanto, estes podem não trincar devido à capacidade de deformar sem romper em 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 em baixas temperaturas.

De modo semelhante ao BBR, o teste de tração direta (Figura 2.11) avalia a resistência à ruptura do ligante em baixa temperatura, quando atinge o máximo da

temperatura, ou seja, PG em baixa temperatura. Essa ruptura aumenta com as frações cristalizáveis ou parafinas que se precipitam à medida que a temperatura diminui (CLAUDY *et al.*, 1998). A presença de ceras no LA pode aumentar a resistência ao trincamento por fadiga em baixas temperaturas, mas dependem da quantidade de frações cristalizáveis presentes em cada LA (EDWARDS e REDELIUS, 2003; HONG-NIN e WING-GUN, 2009; LU e REDELIUS, 2007).

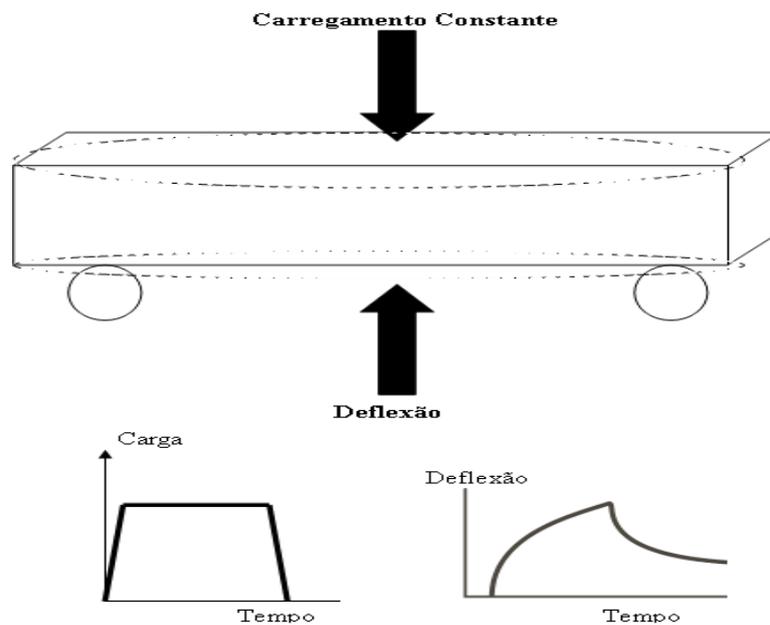


Figura 2.10. Esquema do reômetro de fluência em viga.

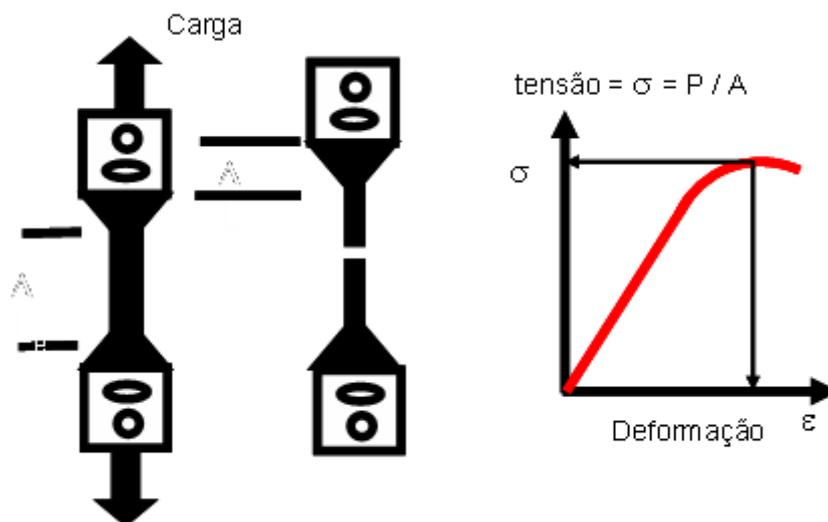


Figura 2.11. Esquema do teste de tração direta.

As propriedades do LA em baixas temperaturas dependem das frações cristalizáveis e da temperatura de transição vítrea do asfalto. A influência da temperatura estaria na fusão das fases cristalinas e no aumento (ou formação) das fases cristalinas quando a temperatura diminui. A questão da natureza do LA é entendida por alguns pesquisadores como a existência entre as fases cristalinas e amorfas do mesmo. O comportamento viscoelástico do LA, portanto, seria influenciado pelas frações dessas diferentes fases e a tendência das fases cristalinas de se dissolverem ou solidificarem conforme a temperatura do pavimento aumenta ou diminui.

As frações cristalizáveis começam a se formar em torno de 80°C e se precipitam gradualmente enquanto o ligante asfáltico é refrigerado. Conseqüentemente, pode se prever que estas mudanças estruturais devem ter um impacto significativo nas propriedades reológicas na escala de temperatura. O comportamento reológico de ligantes asfálticos abaixo de 60°C é influenciado pela presença de frações cristalizáveis (Figura 2.11). Cientistas relatam que as frações cristalizáveis e a temperatura de transição vítrea (T_g) aumentam com o tempo de condicionamento (tempo que a amostra é exposta em baixas temperaturas) ou quando a temperatura diminui (PLANCHEA *et al.*, 1998). Mostram que a formação das fases em temperaturas baixas contribui para o endurecimento isotérmico e mudam alguns parâmetros reológicos. Eles observaram que diferentes ligantes apresentam diferentes porcentagens de frações cristalizáveis, dependendo da fonte de petróleo e do tipo de refino (CHÁVEZ–VALENCIA *et al.*, 2007). Na avaliação do SHRP, o endurecimento físico é medido pelo *physical hardening factor* (PHF). Este fator considera a evolução de S com tempo de condicionamento de 1 a 24 horas, conforme a equação 2.17.

$$\text{PHF} = (S_{24h} / S_{1h})^{(m_{1h} / m_{24h})} \quad (\text{equação 3.15})$$

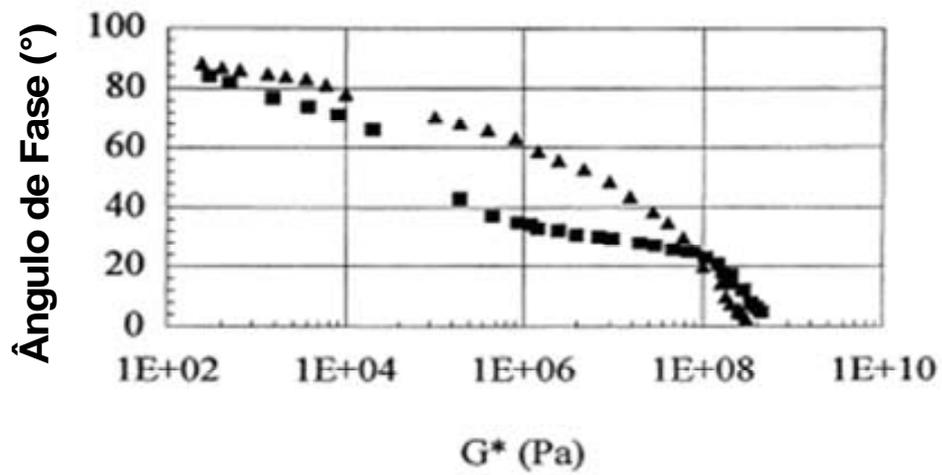


Figura 2.12. Comportamento reológico de ligantes asfálticos com diferentes porcentagens de frações cristalizáveis (CHÁVEZ-VALENCIA *et al.*, 2007).

CAPÍTULO III. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Um resumo da metodologia é apresentado na Figura 3.1. Nos experimentos foi utilizada uma amostra comercial (LAB), e também se produziu uma amostra em laboratório com 20% de borracha na qual foram adicionados aditivos. Os ensaios realizados foram: reológicos, químicos, MEV e RMN.

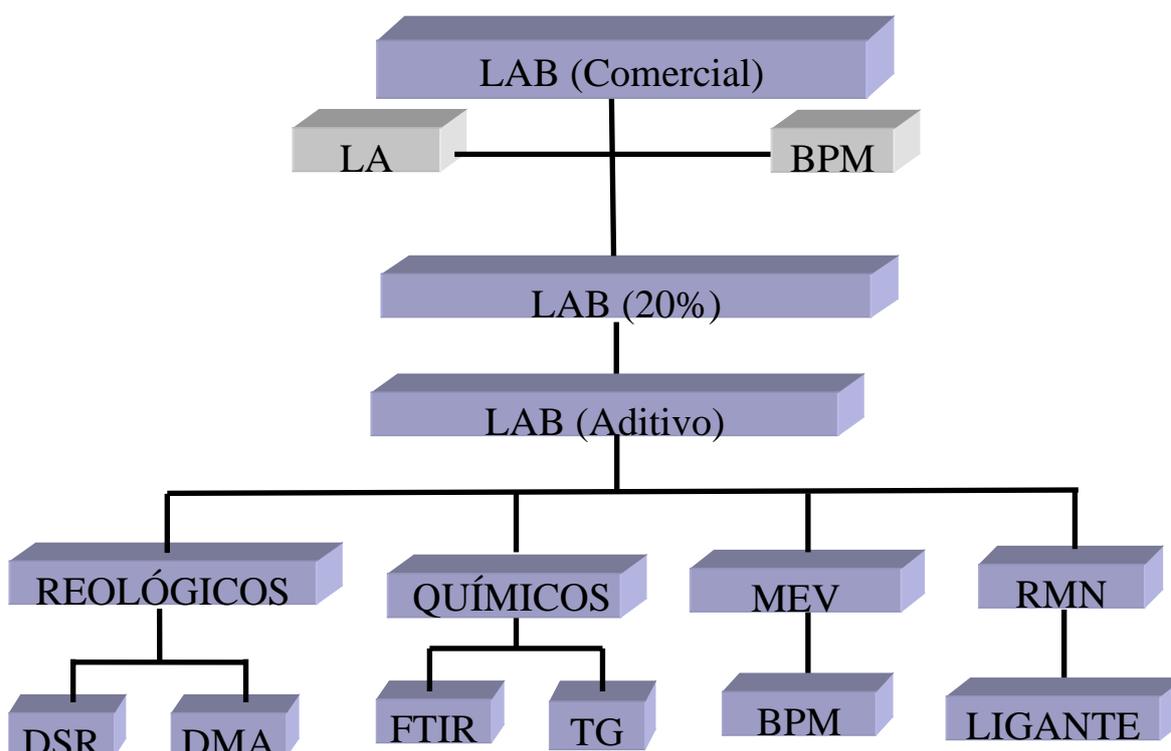


Figura 3.1. Cronograma de atividades realizadas nesse trabalho.

3.1.1. Borracha de Pneu

A borracha utilizada nesta pesquisa é uma mistura de borracha de pneus de caminhões e automóveis (Figura 3.2). Foi adquirida através da renovadora de pneus Fortaleza Auto Renovadora Ltda, localizada no Km 21 da BR 116. A borracha é proveniente de pneus recauchutados de automóveis, os quais eram colocados em máquinas que os cortavam enquanto giravam. As raspas foram coletadas e transportadas em sacos e posteriormente foram obtidas as granulometrias em laboratório. Elas foram divididas em 3 tipos de borrachas com

diferentes granulometrias (BPM 1, BPM 2 e BPM 3), passando na peneira de 80mesh (0,180mm) e as duas últimas passando na peneira de 200mesh (0,075mm). As borrachas foram coletadas no mesmo local.



Figura 3.2. Borracha triturada de renovadora de pneus.

3.1.2. Óleo Aromático

O óleo aromático utilizado nesta pesquisa foi o C698/00 fornecido pelo Centro de Pesquisas da PETROBRAS (CENPES). Este é comercializado pela PETROBRAS, sendo utilizado também na fabricação de borrachas (BR, 2008).

3.1.3. Ligante Asfáltico

O ligante asfáltico utilizado nesta pesquisa foi o LA com penetração 50/70, proveniente do petróleo Fazenda Alegre (Espírito Santo), refinado na LUBNOR – Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste/PETROBRAS.

3.1.4. Ligantes Asfálticos Modificados

A partir do LA 50/70 referido anteriormente foi produzido um LAB no Laboratório de Mecânica dos Pavimentos da Universidade Federal do Ceará. Foi estudado ainda um LAB comercial produzido pelo CENPES para efeito de comparação.

3.2. Metodologia

Foram realizados ensaios de termogravimetria da borracha e dos ligantes investigados. As propriedades reológicas dos ligantes asfalto-borracha foram avaliadas por meio dos ensaios de viscosidade Brookfield e ensaios dinâmico-mecânicos em um DSR. As propriedades químicas foram estudadas através da simulação de envelhecimento oxidativo em um RTFOT, seguido de caracterização por espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear. A morfologia foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura.

3.2.1. Preparação da Mistura de Ligante Asfalto-Borracha em Laboratório e em Escala Industrial

Os materiais empregados na produção do LAB são: borracha em pó com partículas que passam na peneira 80mesh. O LA foi aquecido e mantido sob agitação a uma temperatura de 180°C. Adicionou-se o OA em diferentes teores (2,5; 4,5 e 6,0%) e em seguida adicionou-se lentamente 20% de borracha para todas as amostras. A mistura foi agitada entre 1000 e 1500 rotações por minuto (rpm), por 45 minutos, após adição de toda a borracha (Figura 3.3). Para observar o efeito de reações químicas entre a borracha e o ligante, a temperatura de agitação da mistura foi mantida entre 180 e 200°C. A Figura 3.4 apresenta um reator para produzir ligantes modificados em escala industrial. O sistema de aquecimento é realizado através de um tanque que transfere calor e pode ter um controle de aquecimento padronizado para todo sistema.



Figura 3.3. Misturador para modificação de ligantes asfálticos em laboratório.



(a)



(b)

Figura 3.4. (a) Reator para modificação de ligante asfáltico; (b) Sistema de aquecimento com óleo térmico.

3.3. Caracterização dos Materiais

3.3.1. Análise Termogravimétrica da Borracha

A massa da amostra (em atmosfera oxidante controlada) foi registrada continuamente em função da temperatura, à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral, linearmente com o tempo) com taxa de aquecimento de 10°C/min. O ensaio foi realizado em atmosfera oxidante e inerte. A análise termogravimétrica está limitada a reações de decomposição, de oxidação e a processos físicos como: vaporização, sublimação e desorção (SONIBARE *et al.*, 2003). Nesse ensaio foram analisados no CENPES 3 tipos de borracha (BPM 1, 2 e 3) com características diferentes.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da borracha foi observada por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da PHILIPS modelo XL30 com ampliação de até 100.000 vezes. O material em forma de pó, passando na peneira de 200mesh foi preparado em um porta amostra e aderido a este com cola prata. A borracha foi conduzida eletronicamente com uma fita carbono e analisada com um potencial de 5,0 kiloeletrovolt (KeV). O baixo potencial usado para a borracha, diferentemente do valor de 20KeV geralmente utilizado para outras amostras como metal, foi necessário para que não ocorresse a degradação da amostra. Utilizou-se um *spot* 5 e uma distância do feixe emissor de elétrons da amostra (distância trabalho) de aproximadamente 10µm.

3.3.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As amostras de LA foram analisadas por espectroscopia de RMN de ¹³C (GATED inverso) e RMN de ¹H em solução de clorofórmio deuterado. Os experimentos foram realizados em um espectrômetro da marca Bruker DRX-500.

3.3.4. Reologia

O LA e LAB foram investigados em função da temperatura na faixa estabelecida pela especificação Superpave (46 a 88°C), usando um DSR de marca TA com

uma frequência de 1,591Hz (10 rad/s) e geometria de placas paralelas com diâmetro de 25mm. Os ensaios foram realizados também em temperaturas de 25 e 45°C com obtenção dos parâmetros reológicos (G^* e δ). Para a região de viscoelasticidade linear e construção de curva mestra foram utilizadas baixas temperaturas (-10 a 40°C) com placas paralelas com diâmetro de 8mm e espessura da amostra de 2mm. Em altas temperaturas (40 a 85°C) foram usadas placas paralelas com diâmetro 25mm e espessura da amostra de 1mm.

3.3.4.1. Viscosidade

O ensaio para determinar a viscosidade dos ligantes asfálticos foi realizado em um viscosímetro rotacional da Brookfield, modelo DVII+ acoplado a um controlador de temperatura THERMOSEL. A viscosidade é medida através do torque necessário para rotacionar uma haste de prova (*spindle*) com tamanho 21 para LA e 27 para as amostras modificadas. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D4402 (1995) considerando as temperaturas de 135, 150 e 175°C e diferentes taxas de cisalhamento (1 a 7s⁻¹).

3.3.4.2. Viscosidade Complexa

A viscosidade complexa foi calculada com uma frequência de 10Hz, geometria de placas paralelas de 8mm e espessura da amostra de 2mm, utilizando-se uma deformação constante de 0,15 e inércia do equipamento foi em média de 275g/cm². Os ensaios foram realizados em temperaturas de 25 e 45°C. A viscosidade complexa foi analisada nas temperaturas de 46 a 88°C com geometria de placas paralelas com diâmetro de 25mm e 1mm de espessura.

3.3.4.3. Estabilidade à Estocagem

As amostras foram colocadas em um tubo horizontal seccionado em três dimensões durante 24 horas e mantidas em uma temperatura de 180°C (Figura 3.5). Retirou-se a parte superior, inferior e foram realizados ensaios do comportamento reológico dessas secções. A propriedade reológica do material foi medida por meio do parâmetro G^* da amostra contida na parte superior e inferior do tubo com uma varredura de frequência de 0,1 a 100 rad/s (FU *et al.*, 2007).

Para observar a segregação entre o ligante e a borracha, foi calculado o índice de estocagem através da divisão entre os valores obtidos de G^* da parte inferior e da parte superior (ISACSSON e LU, 1999; WEN *et al.*, 2002).



Figura 3.5. Aparato utilizado na estabilidade à estocagem.

3.3.4.4. Torção em Barra (DMA)

No módulo DMA foram realizados ensaios de varredura de deformação e varredura de frequência para construção da curva mestra. Os LAs foram colocados em um molde de silicone em forma de geometria retangular e com as seguintes dimensões: 59,6mm de altura, 12,5mm de largura e 3,4mm de espessura. A amostra foi colocada em uma geladeira a -20°C por aproximadamente 45 minutos.

3.3.5. Análise dos Ligantes Asfálticos antes e após o Envelhecimento por Espectroscopia na Região de Infravermelho

Os espectros de FTIR foram adquiridos através de um aparelho *Fourier Transform Infrared* (FTIR) de marca *Shimadzu* com comprimento de onda de 800cm^{-1} a 4000cm^{-1} . Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e utilizou-se um acessório de reflectância total atenuada (ATR). Nessa análise se monitora as bandas referentes aos produtos formados durante a oxidação e o aumento das bandas referentes a alguns grupamentos envolvidos nestas reações dos LAs que pode acontecer durante o processo de usinagem e durante a vida em serviço do revestimento (LAMONTAGNE *et al.*, 2001; CORTIZO *et al.*, 2004; ISACSSON e

TANG, 2006). Com os espectros de infravermelho foram calculados índices funcionais, como de carbonila e de sulfóxidos, utilizados como parâmetros de envelhecimento do LA (DURRIEU *et al.*, 2007). Foram calculadas as áreas corrigidas de algumas bandas de absorção utilizando-se o programa IR Solution, versão 1.04 (2002) do fabricante *Shimadzu*. Os índices foram calculados pela razão da área da absorção do índice procurado e a área total das absorções (equações 3.1 e 3.2). Foi considerada a absorção em 1030cm^{-1} para os sulfóxidos e as absorções na faixa de 1635 a 1700cm^{-1} , sendo representada por 1700cm^{-1} para as carbonilas (SILVA *et al.*, 2004; MOUILLETE *et al.*, 2008). A área total foi calculada conforme apresenta a equação 3.3.

$$\text{Índice de Sulfóxidos: } A_{1030} / \Sigma A \quad (\text{equação 3.1})$$

$$\text{Índice de Carbonilas: } A_{1700} / \Sigma A \quad (\text{equação 3.2})$$

$$\begin{aligned} \text{Área total: } \Sigma A = & A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1376} + A_{1030} + A_{864} \\ & + A_{814} + A_{748} + A_{720} + A_{(2920, 2860)} \end{aligned} \quad (\text{equação 3.3})$$

CAPÍTULO IV. ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1. Caracterização da Borracha de Pneu Moída

4.1.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho da Borracha

A Figura 4.1 mostra o espectro na região do infravermelho da borracha utilizada na pesquisa, que apresenta várias bandas na região de 700 a 1100 cm^{-1} . Em 720 cm^{-1} pode-se atribuir a deformação angular de metileno. Na região de 900 cm^{-1} o espectro mostra deformações angulares de carbono ligado a hidrogênio (C-H). Em 1020 cm^{-1} aparece uma banda que pode ser referente a sulfóxido (S=O). Uma banda em 1600 cm^{-1} pode ser atribuída a uma deformação axial de C=S.

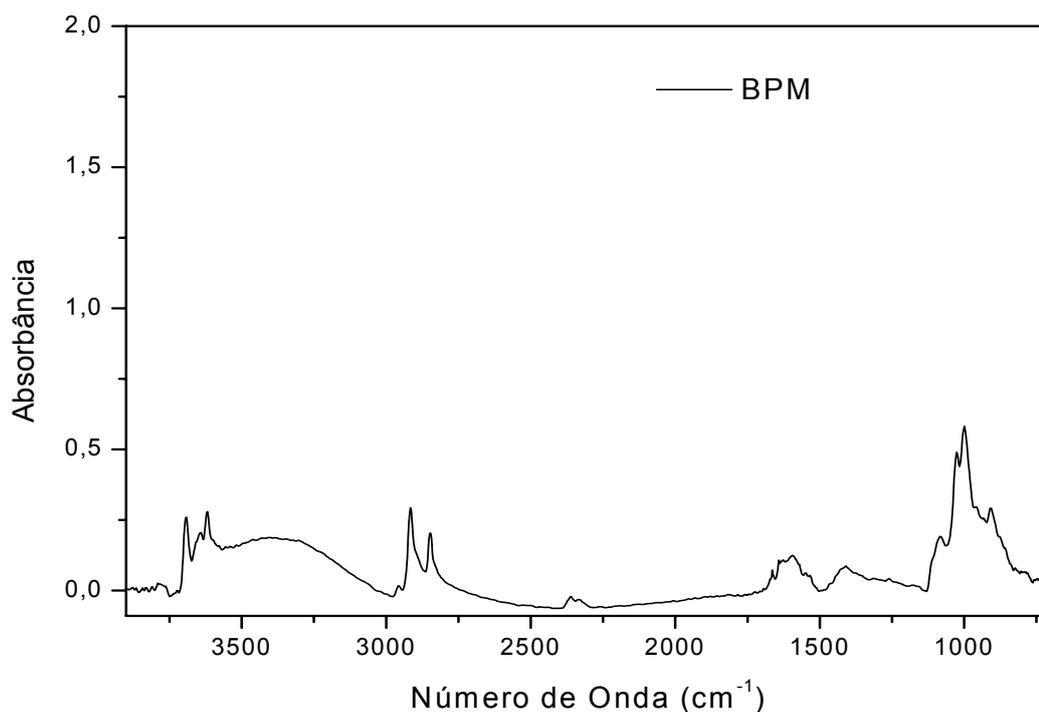


Figura 4.1. Espectro na região do infravermelho da borracha em ATR.

4.1.2. Análise Termogravimétrica

As borrachas analisadas no CENPES/PETROBRAS apresentaram características diferentes (BPM 1, BPM 2 e BPM 3). Os plastificantes e elastômeros foram analisados até 700°C em atmosfera inerte (N₂). Negro de fumo foi observado a uma temperatura acima de 700°C e o resíduo após 1000°C. Ambos foram

analisados em atmosfera oxidante (Tabela 4.1). A BPM 1 e BPM 2 foram fracionadas em peneira de 80mesh (0,180mm) e tendo sido coletadas em renovadora de pneus.

Tabela 4.1. Componentes químicos mais comuns em diferentes borrachas analisadas.

Composição	BPM 1, 80mesh (0,180mm)	BPM 2, 200mesh (0,075mm)	BPM 3, 200mesh (0,075mm)
Plastificante (%)	1,6	1,4	1,3
Elastômero (%)	63,0	60,0	49,0
Negro de Fumo (%)	30,0	32,0	23,0
Resíduo (%)	5,4	6,6	26,7

A composição química dessas borrachas não apresentou diferenças significantes. A BPM 2 é semelhante à BPM 3 e esta última foi fracionada em peneira de 200mesh (0,075mm). Foi observado um aumento do resíduo e diminuição de negro de fumo utilizado para aumentar a resistência à oxidação da borracha, além de uma pequena perda de elastômeros. Isso pode ter sido causado por contaminação de partículas inorgânicas durante a coleta.

O termograma da BPM 3 (Figura 4.2) foi realizado no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará. Observou-se que em atmosfera inerte a degradação da borracha ocorre em aproximadamente 500°C e teve um resíduo de aproximadamente 42% em 450°C. Em atmosfera oxidante pode ser observado um pequeno resíduo. Pode-se atribuir isso a reações químicas ocorridas durante o aquecimento da amostra.

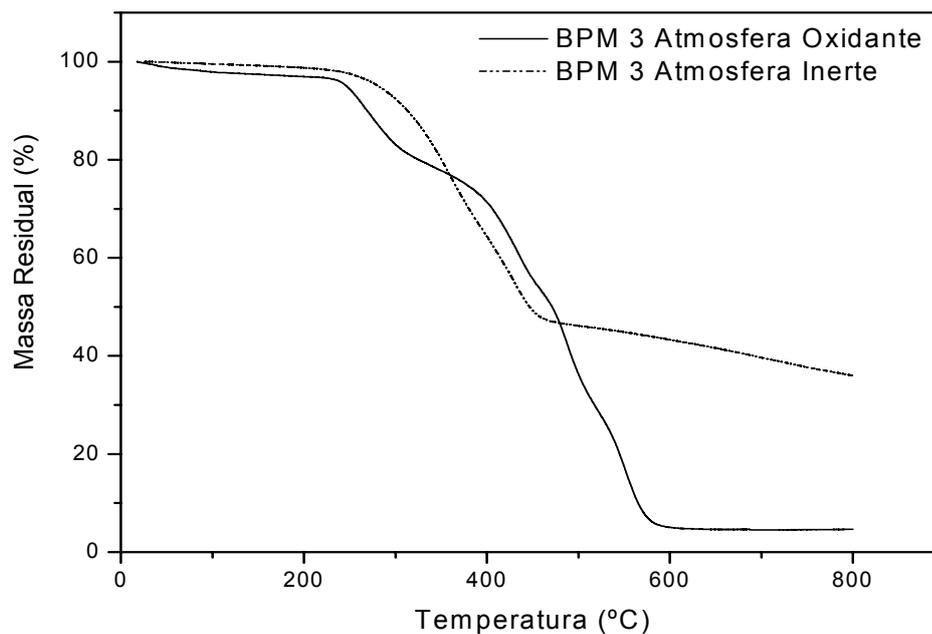


Figura 4.2. Termograma da borracha utilizada em atmosfera oxidante e inerte.

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens apresentadas na Figura 4.3, realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará representam a morfologia da BPM 3 em diferentes ampliações. A imagem (A) é uma visão global de uma amostra de borracha com ampliação de 250 vezes. Observa-se que as partículas da borracha não apresentam uniformidade. A textura dos fragmentos da borracha também é diversificada, provavelmente, devido à diferença de formação destes fragmentos (índice de forma). Na imagem (B), ampliada em 2000 vezes, pode ser observada a textura para um dos fragmentos da amostra. Essa imagem apresenta um formato rugoso que pode ser identificado como os poros presentes na borracha de pneus. Estes poros podem ser observados com maior facilidade na imagem (C) que possui uma ampliação de 3000 vezes. A porosidade da borracha é um dos fatores causadores do aumento da viscosidade dos ligantes asfálticos modificados com borracha. Os óleos aromáticos presentes (frações leves) no ligante entram nos poros da borracha, promovendo uma dilatação das cadeias poliméricas. A imagem (D) apresenta uma ampliação de 5000 vezes e pode-se identificar poros com tamanhos diversos. A superfície de contato presente nesse fragmento da

borracha não é uniforme, fato que também pode interferir na viscosidade do material.

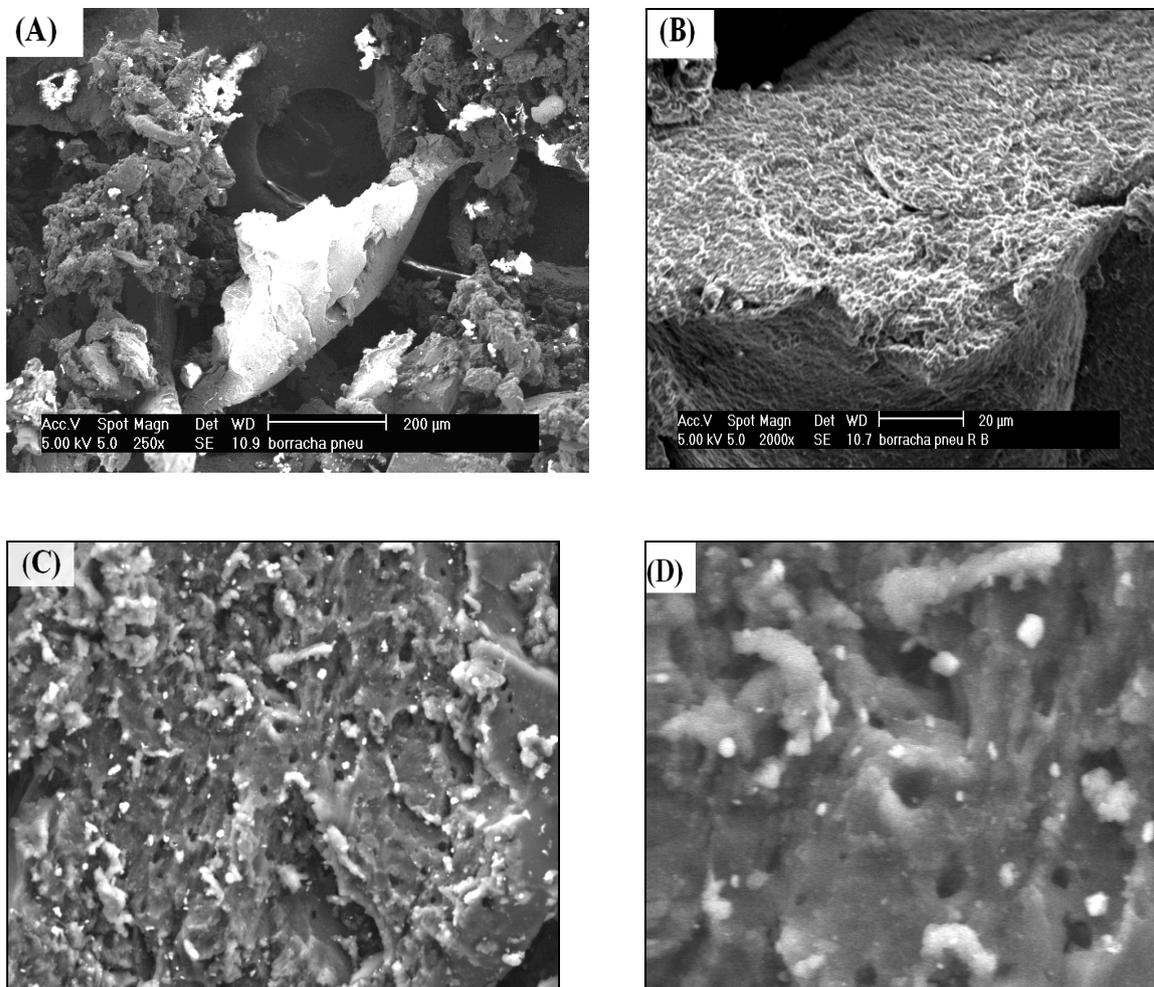


Figura 4.3. Imagem em MEV da borracha utilizada. (A) Ampliação de 250x. (B) Ampliação de 2000x. (C) Ampliação de 3000x. (D) Ampliação de 5000x.

4.2. Caracterização do Óleo Aromático

4.2.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 4.4 representa o espectro de FTIR do OA. O espectro de FTIR apresentou bandas na região de 700 a 900 cm^{-1} referente a cadeias aromáticas e, em 1400 a 1490 cm^{-1} , observa-se deformação axial das ligações carbono - carbono (C-C) do anel aromático. Em 1600 cm^{-1} o espectro de FTIR apresenta

uma banda fraca que pode ser atribuída à deformação axial de C=C do anel aromático.

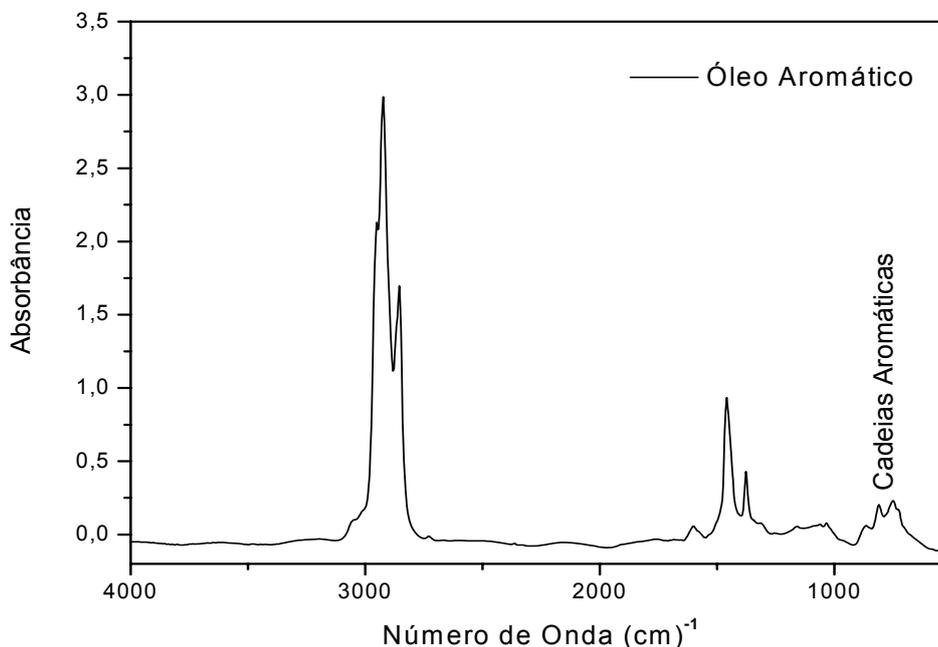


Figura 4.4. Espectro na região do infravermelho do OA.

4.3. Caracterização do Ligante Asfáltico

4.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro de FTIR do LA apresenta bandas estruturais de sulfóxidos (S=O), radicais (CH₂, CH₃) e carbonilas (C=O), sendo que as bandas de carbonilas e sulfóxidos são parâmetros utilizados na verificação do envelhecimento oxidativo de ligantes asfálticos. A análise espectrométrica do LA foi realizada como uma ferramenta na identificação dos principais grupos constituintes discutidos na literatura (LAMONTAGNE *et al.*, 2001; OUYANG *et al.*, 2006). A Figura 4.5 apresenta o espectro de infravermelho do LA com algumas atribuições das bandas de absorção mais importantes sintetizadas na Tabela 4.2. No espectro do LA percebe-se a presença de água nessa amostra na região de 3400cm⁻¹ ou grupos OH.

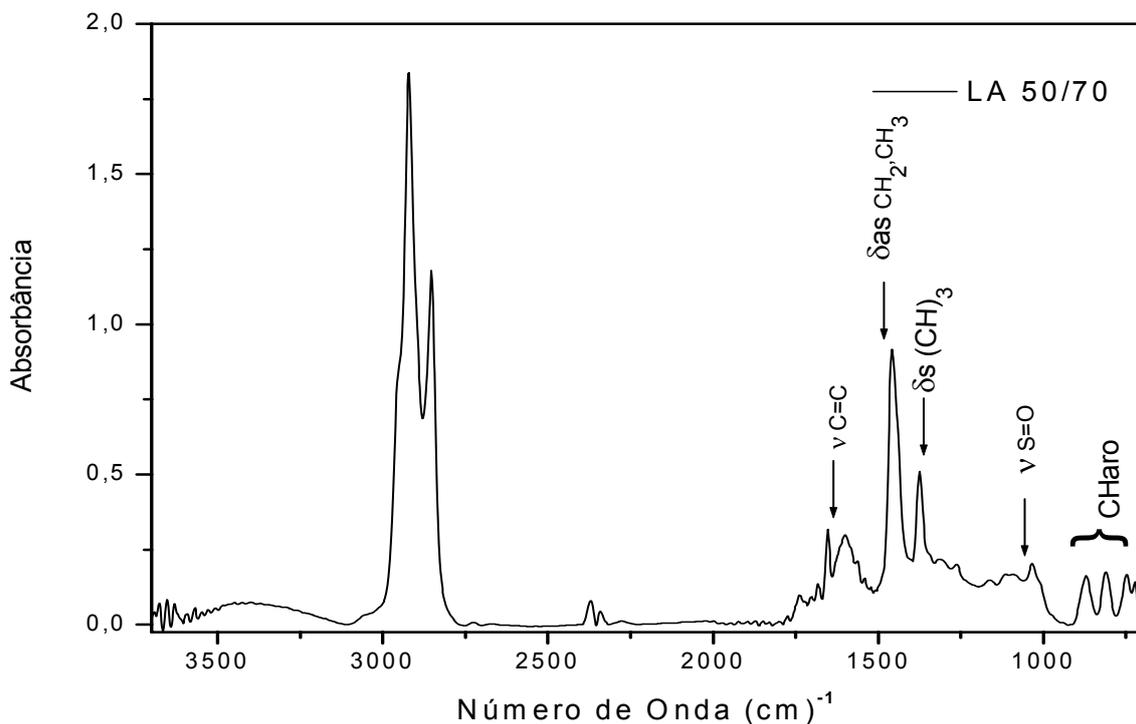


Figura 4.5. Os espectros na região do infravermelho de LA, destacando a região de aromáticos em 800 cm^{-1} e carbonilas em 1700 cm^{-1} .

As principais absorções dos grupos presentes no ligante asfáltico são semelhantes às de outros ligantes asfálticos apresentados na literatura (DURRIEU *et al.*, 2007). Foram observadas as bandas representativas dos grupos alifáticos, aromáticos e a presença de heteroátomos, condizentes com a composição esperada para o LA.

Tabela 4.2. Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do LA.

Principais bandas do LA	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições do LA (cm ⁻¹)
δ_r (CH ₂) _n , n > 4	722	724
δ C-H em aromáticos substituídos	746, 814 e 874	743, 810 e 868
ν S=O	1030	1032
ν SO ₂	1310	1310
δ_{sim} CH ₃	1376	1374
δ_{ass} CH ₂ , CH ₃	1460	1460
ν C=C	1600	1609
ν C=O	1700	1703
ν C-H (CH ₂)	2860	2851
ν C-H (CH ₃)	2920	2924
ν O-H	3450	3455

4.3.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

O LA foi analisado por RMN de ¹H e ¹³C. Os espectros de ¹H e ¹³C são apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7, respectivamente. Nos espectros de ¹³C (Figura 4.7) do ligante asfáltico, a região entre 5 e 50ppm foi definida como a região alifática dos espectros de ¹³C e a região aromática de 115 a 135ppm (JENNINGS e PRIBANIC, 1993; MICHON *et al.*, 1997). A região aromática apresentou picos sobrepostos formando uma banda alargada e mal definida. Um pico a aproximadamente 77ppm 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 apresentadas na Tabela 4.3.

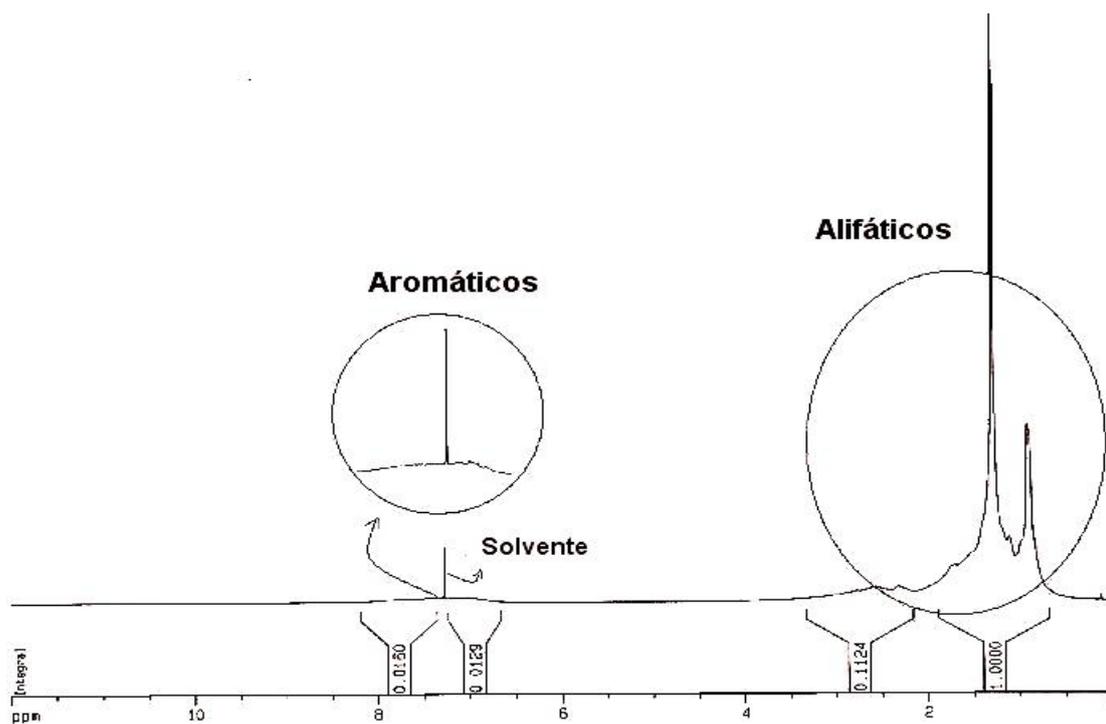


Figura 4.6. Espectro de RMN de ^1H do LA.

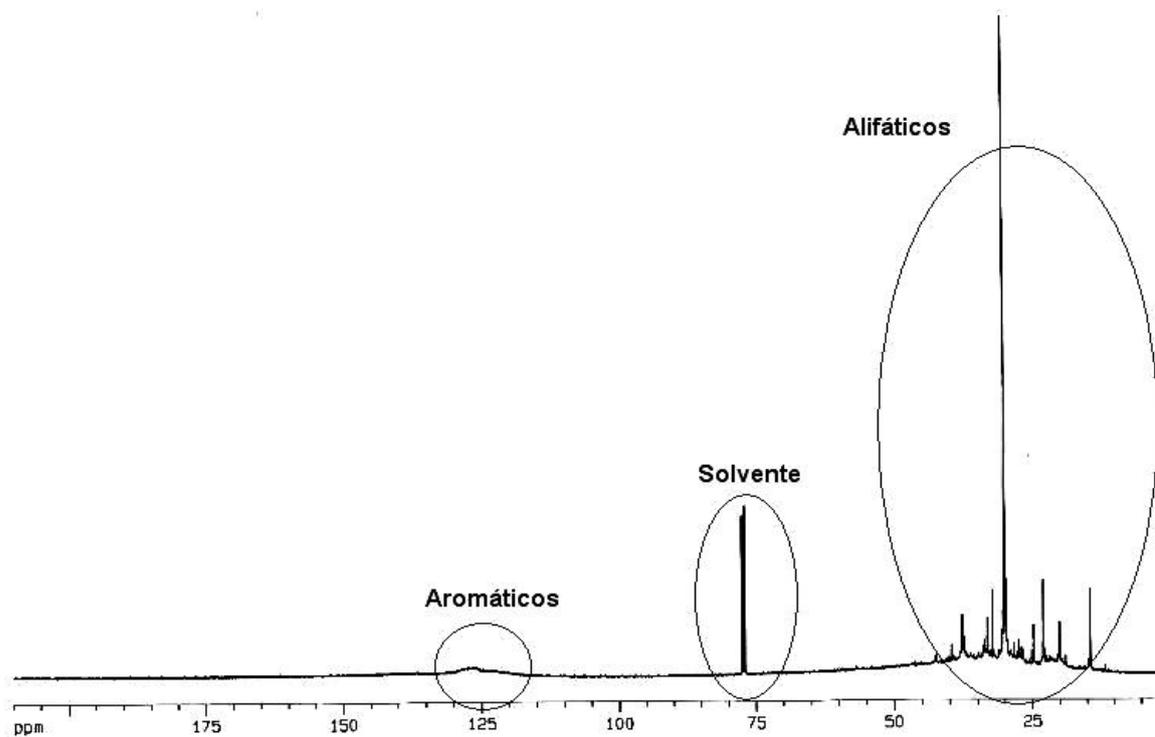


Figura 4.7. Espectro RMN de ^{13}C do LA.

As atribuições do espectro de ^1H são apresentadas na Tabela 4.4. O espectro foi dividido em regiões alifáticas e aromáticas para análise da proporção relativa dos componentes. No espectro de próton, a região de 0 a 4ppm foi atribuída a próton de natureza alifática e a região de 6 a 8ppm a prótons de natureza aromática (JENNINGS e PRIBANIC, 1993; SHAKIRULLAH *et al.*, 2006). Na avaliação realizada, foi possível observar as características estruturais relativas a compostos naftênicos, aromáticos e saturados.

Utilizou-se a técnica de GATED inverso ^{13}C para o cálculo de parâmetros de porcentagem de carbono aromático e de carbono alifático do LA. Os resultados foram 18,78% de carbono aromático e 81,22% de carbono alifático. Este cálculo tem a sua importância quando se deseja fazer uma distinção entre os tipos de asfalto existentes, considerando que a proporção relativa de componentes aromáticos é importante para caracterizar o tipo de ligante e o seu desempenho na pavimentação. Sabe-se que os componentes aromáticos contribuem para a melhoria das propriedades físicas do ligante. Na presença de quantidades suficientes de resinas e aromáticos, os ligantes asfálticos exibem características de fluido Newtoniano e seriam menos consistentes. Se a razão aromáticos/resinas não é suficiente para peptizar as micelas, os asfaltenos podem associar-se e nesse caso os ligantes seriam mais consistentes.

Tabela 4.3. Atribuições dos picos do espectro RMN de ^{13}C do LA.

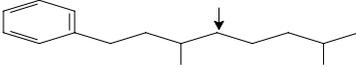
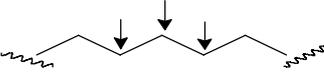
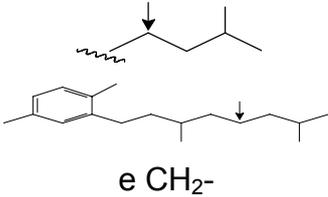
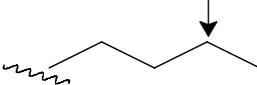
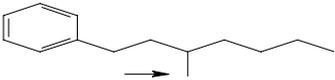
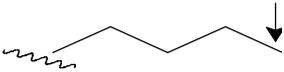
Deslocamento (ppm)	Estrutura	Atribuição (ppm)
37,4		37,35
30		29,90
29,7		29,60
24,5 – 24,9	 e CH_2^-	24,73
22,7		22,88
19,7		19,80
14		14,30

Tabela 4.4. Atribuições dos picos do espectro RMN de ^1H do LA.

Faixa (ppm)	Descrição	Atribuições do LA (ppm)
0 – 1	Qualquer CH_3 , exceto α ou β aromáticos e CH_2 em cicloalcanos	0,80 – 0,92
1,25	CH_2 em cadeia longa	1,26
1 – 2	CH_2 e CH que não seja α aromático e CH_3 β aromáticos	1,12
1,5 – 2,0	CH_2 β aromáticos e de CH em hidroaromáticos	1,71
2	H aromático (H benzílicos) e outros H alifáticos	2,01

As análises dos espectros de FTIR e de RMN são importantes no monitoramento das alterações químicas e físicas do ligante ao longo da vida útil do pavimento e durante o seu processo de envelhecimento (NICKZE *et al.*, 2007).

4.3.3. Análise Termogravimétrica do Ligante Asfáltico

Em atmosfera oxidativa, o LA apresentou 4 eventos térmicos (Figura 4.8). Os dois primeiros eventos podem ser associados a decomposição dos componentes da fase maltênica do ligante e os dois últimos eventos a decomposição dos asfaltenos (LUCENA *et al.*, 2004). O LA apresentou apenas um evento de decomposição em atmosfera inerte.

As temperaturas de decomposição do ligante obtidas a partir do cálculo da primeira derivada e também o valor da percentagem de resíduos obtido no final do ensaio a temperatura aproximada de 700 °C, são apresentados na Tabela 4.5.

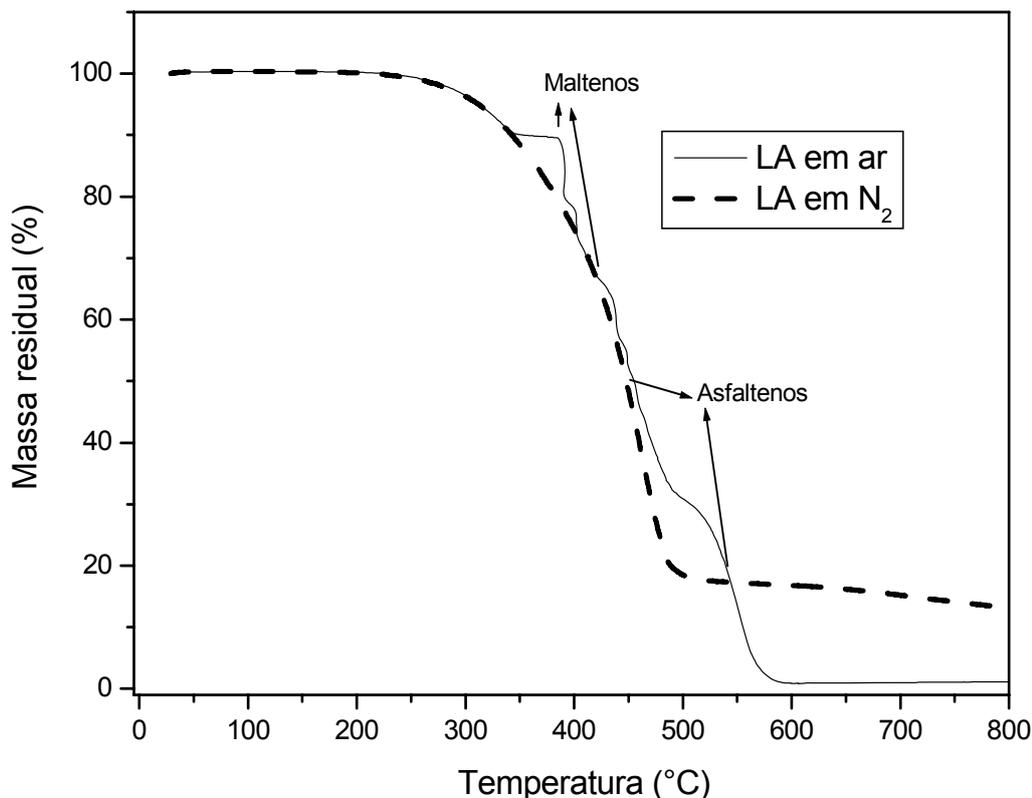


Figura 4.8. Curvas termogravimétricas do LA em ar e N₂.

Tabela 4.5. Dados extraídos das curvas termogravimétricas do LA em ar e N₂.

Eventos (T _d [*] em ar) °C				Resíduo em ar, % a 700 °C	T _d [*] em N ₂ , °C	Resíduo em N ₂ , % a 700 °C
1°	2°	3°	4°		Evento	
391	420	453	547	1,1	472	13

A temperatura de decomposição máxima (T_d^{*}) foi calculada pela 1ª derivada das curvas termogravimétricas. A complexa variedade de compostos insaturados presentes no LA, altamente reativos frente ao oxigênio, é responsável pelo comportamento diferenciado do ligante frente à decomposição térmica na presença do oxigênio. Essa alta reatividade do LA como o oxigênio pode interferir no envelhecimento oxidativo desse material.

4.3.4. Região de Viscoelasticidade Linear para o Ligante Asfáltico

A Figura 4.9 apresenta a componente elástica *versus* a deformação do ligante original a uma temperatura de 25°C. Pode-se observar que o LA suportou a uma

deformação de aproximadamente 0,35%, ou seja, a partir desse valor observa-se uma diminuição dos valores do módulo elástico (G'). Logo esse foi um parâmetro utilizado para o estudo de vida de fadiga realizado no presente trabalho. Utilizou-se uma deformação controlada de 0,15% para todas as amostras originais e modificadas, pois a deformação máxima suportada pelo LA foi de 0,35%.

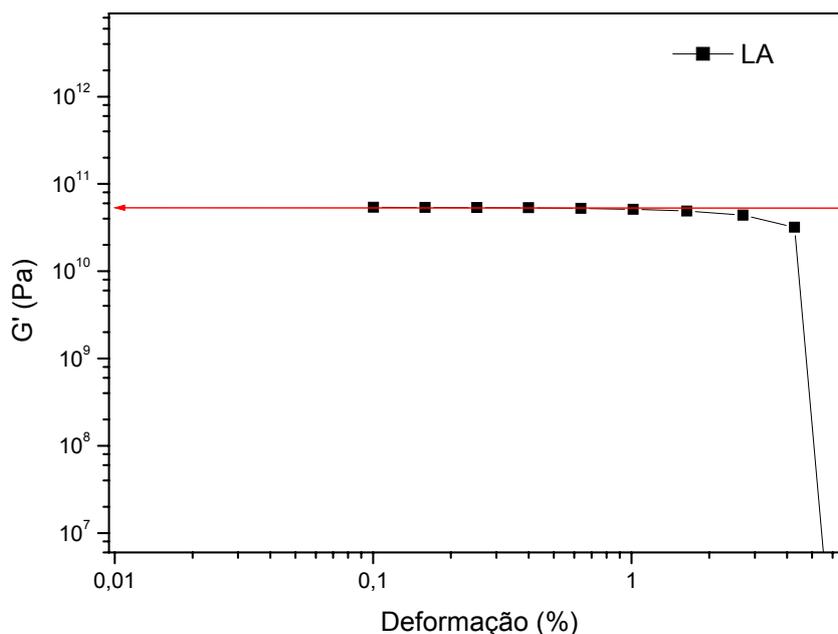


Figura 4.9. Componente elástica *versus* deformação do LA a 25°C.

4.4. Caracterização do Ligante Asfalto-Borracha Preparado em Laboratório

4.4.1. Análise Termogravimétrica do Ligante Asfalto-Borracha

Observou-se um aumento do teor de resíduo proporcional a adição de borracha para os ligantes asfálticos modificados em atmosfera oxidante. A presença da borracha induz a diminuição de voláteis. Isso pode ser atribuído a componentes inorgânicos da borracha (Figura 4.10). Foi observada uma variação na temperatura de decomposição dos ligantes asfálticos modificados. A presença do OA diminui a temperatura de decomposição do LAB, sendo que essa diminuição deve ser atribuída à decomposição do óleo. Observou-se uma maior reatividade dos produtos de decomposição com oxigênio do ligante asfáltico.

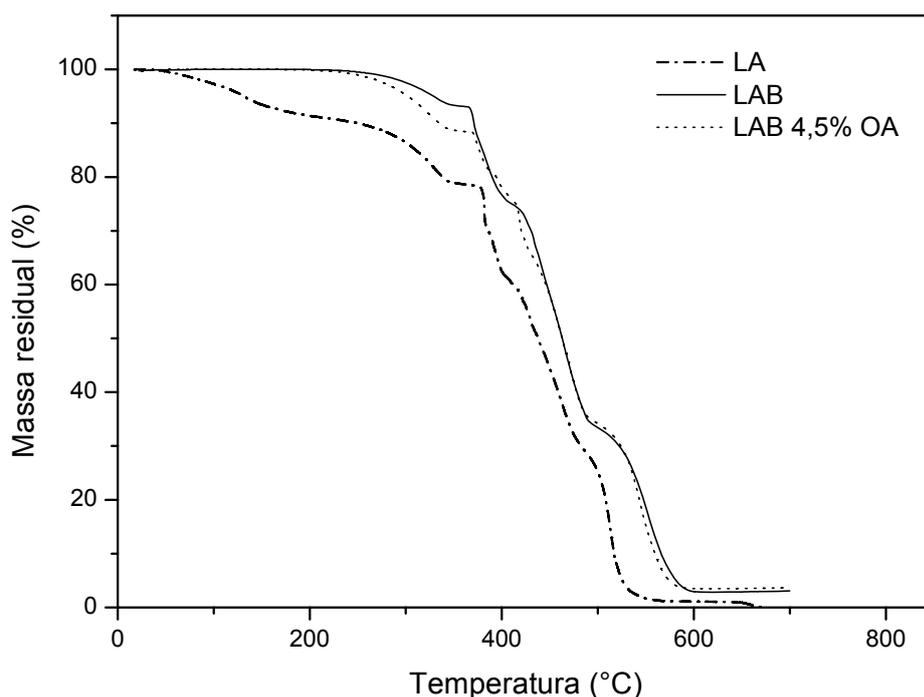


Figura 4.10. Termograma do LA e LAB.

4.4.2. Estudo de Envelhecimento Oxidativo e Caracterização Estrutural

A Tabela 4.6 apresenta os índices de sulfóxidos e carbonilas dos ligantes antes e após o envelhecimento (LA e LA85). Observa-se que as carbonilas foram reduzidas para os ligantes modificados e o índice de sulfóxidos apresentou um aumento que pode ser atribuído à presença do enxofre na borracha.

Tabela 4.6. Índice de carbonila e sulfóxido para o LA e LAB com óleo aromático antes após o envelhecimento durante 85 minutos.

Amostra	LA	LA85	LAB	LAB85	LAB4,5%	LAB4,5%85
Índice de carbonila	0,002	0,004	0,002	0,009	0,058	0,010
Índice de sulfóxido	0,010	0,010	0,043	0,027	0,085	0,018

Deve-se destacar que o envelhecimento dos ligantes durante a vida em serviço também pode ser afetado por variáveis associadas à mistura, tais como o tipo de mistura, a permeabilidade da mistura em função da volumetria (volume de vazios) e propriedades dos agregados, dentre outras. O ensaio de envelhecimento em longo prazo em vaso pressurizado permite uma avaliação da resistência relativa

de diferentes ligantes à oxidação, sob temperaturas selecionadas, não levando em conta, porém, os fatores associados à mistura.

A Figura 4.11 apresenta os espectros de FTIR das amostras estudadas (LA e LAB) após o envelhecimento oxidativo. Observou-se uma maior intensidade das bandas referentes à carbonilas (C=O) durante o processo de oxidação para o LA na região de 1600 a 1700 cm^{-1} . O aparecimento de novas bandas em aproximadamente 950, 1160, 1650 e em 1740 cm^{-1} , podem ser referentes a reações químicas entre o LA e componentes químicos da borracha. As regiões de 950 e 1160 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformações axiais entre carbonos da borracha ou do LA com o enxofre proveniente dos grupamentos sulfóxidos (S=O), formando compostos tiocarbonilados (C=S) e em 1650 cm^{-1} pode ser atribuído a carbonila de aldeído.

A BMP 3 utilizada nesse trabalho atuou como um antioxidante no envelhecimento do LA durante o processo de usinagem. Após o envelhecimento no RTFOT, o LA apresentou uma maior degradação, sendo que os ligantes asfálticos modificados por borracha apresentaram uma maior resistência ao envelhecimento em curto prazo. A presença de plastificantes, negro de fumo e elastômeros na borracha, analisados através da termogravimetria, pode influenciar nas propriedades químicas e reológicas do LA, lembrando que o negro de fumo é um componente químico utilizado na borracha para aumentar a resistência à oxidação. A Figura 4.12 apresenta os espectros de FTIR das amostras LA e LAB 4,5% de OA. A Adição do OA para melhorar a trabalhabilidade do material, alterou o processo de envelhecimento durante a usinagem. O desaparecimento de bandas em 1160 e 1650 cm^{-1} pode evidenciar ocorrência de reação química do OA com o LAB. A quantidade de sulfóxidos diminui com a presença do AO, o que pode ser observado pela diminuição na intensidade das bandas referentes a oxidação.

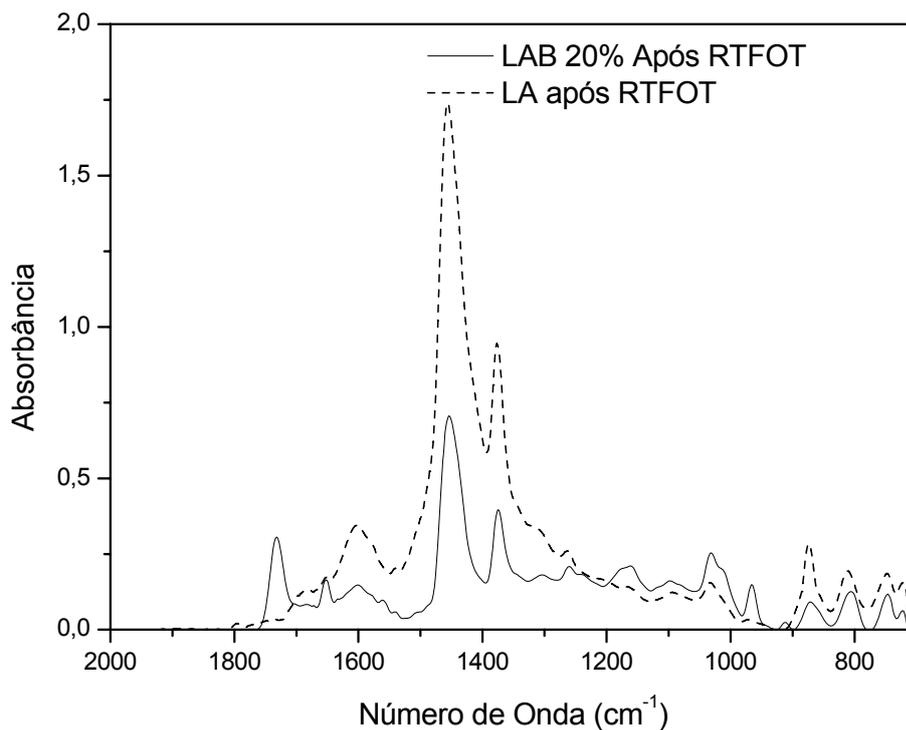


Figura 4.11. Espectro na região do infravermelho do LA e LAB.

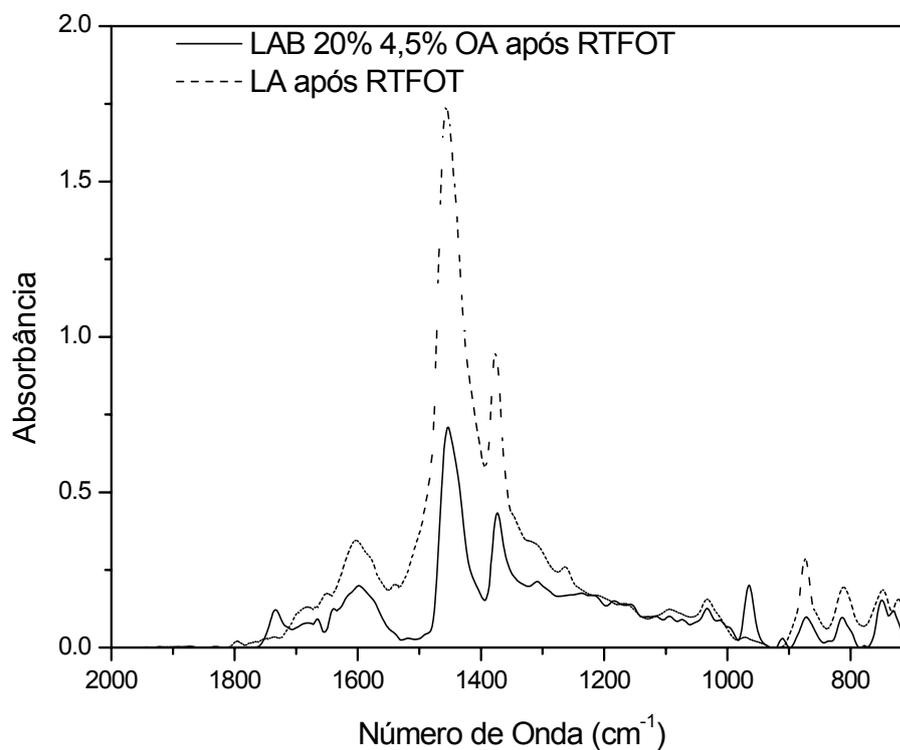


Figura 4.12. Espectro na região do infravermelho do LA e LAB 4,5%.

A simulação de envelhecimento a longo prazo está representada nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15. A Figura 4.13 apresenta o espectro de FTIR, onde o LAB possui bandas referentes a grupamentos aromáticos na região de 750 a 900 cm^{-1} menores que as bandas do LA. Estas frações são perdidas durante o processo de usinagem e devido a oxidação que ocorre ao longo da vida de serviço do pavimento. Outras são absorvidas pelas cadeias poliméricas da borracha durante a produção do LAB. A região de sulfóxidos (1020 cm^{-1}) não sofreu nenhuma alteração e a região de carbonilas apresentou uma menor intensidade das bandas para o LAB.

A Figura 4.14 apresenta os espectros do LA e LAB com 4,5% de OA após PAV. A região de bandas características de frações dos aromáticos (700 a 900 cm^{-1}) do LAB foi recomposta parcialmente em função da composição do OA. As intensidade das bandas relacionadas a sulfóxidos aumentaram, pois o óleo pode possuir um pouco desses componentes e as intensidades das bandas relacionadas às carbonilas permanecem menores para o LAB. A diferença entre o LAB e o LAB com o óleo está representada na Figura 4.15. A região de carbonilas (1600 a 1750 cm^{-1}) não teve alterações com a presença do óleo. Nessa região as bandas foram praticamente iguais para os dois ligantes apresentados.

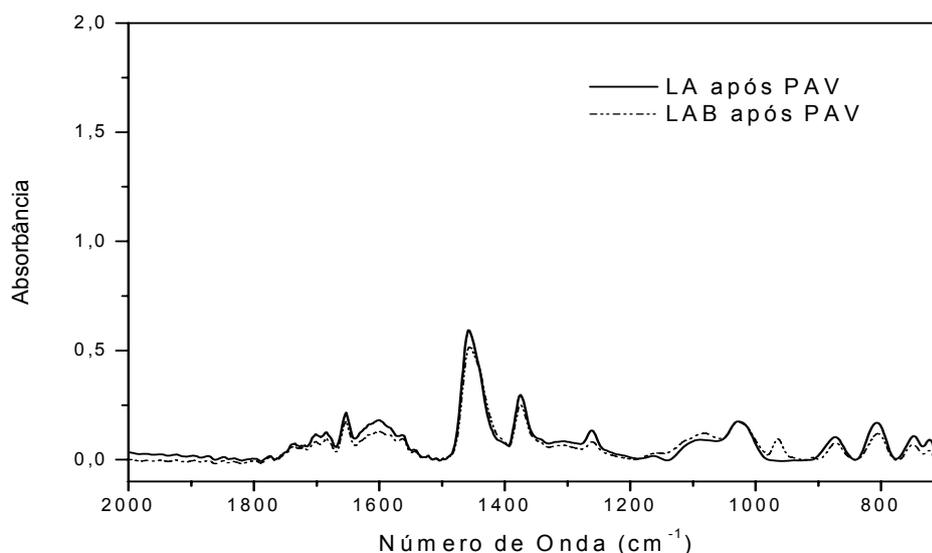


Figura 4.13. Espectro na região de infravermelho do LA e LAB após PAV.

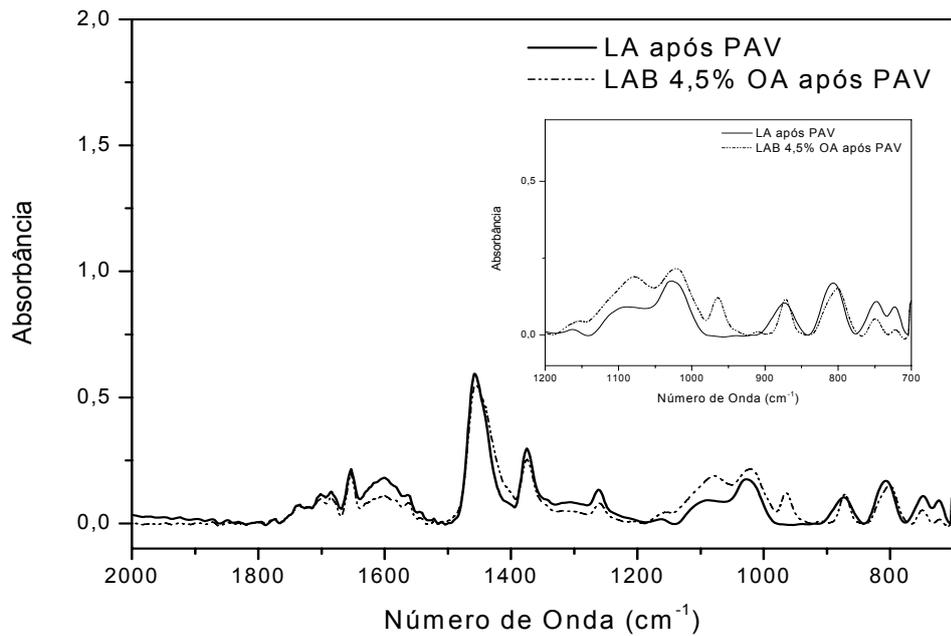


Figura 4.14. Espectro na região do infravermelho de LA e LAB com 4,5% de óleo após PAV.

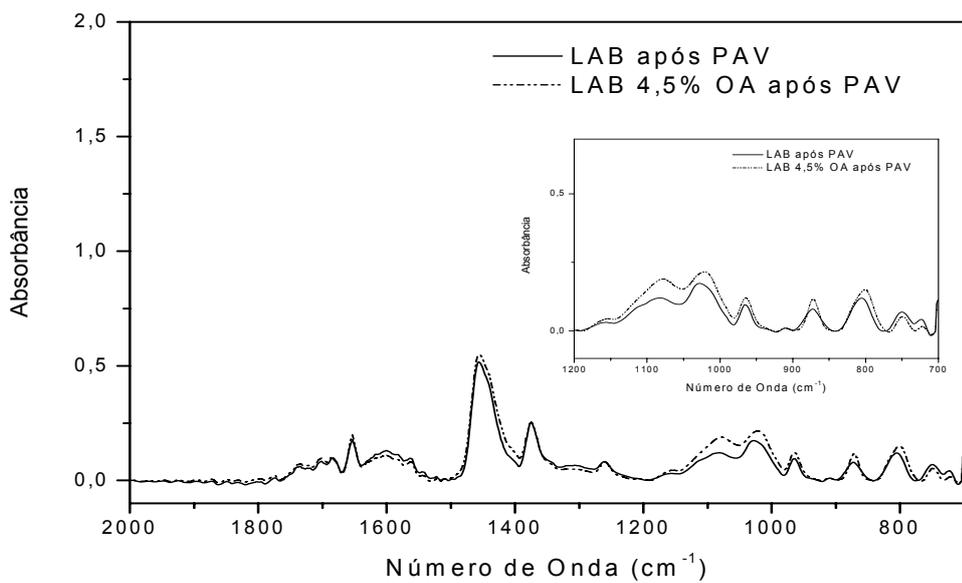


Figura 4.15. Espectro na região do infravermelho de LAB e LAB com 4,5% de óleo após PAV.

4.4.3 Caracterização Reológica

4.4.3.1. Viscosidade Brookfield

A viscosidade Brookfield foi utilizada para avaliar a trabalhabilidade dos ligantes asfálticos sob temperaturas elevadas. A Figura 4.16 apresenta os resultados de viscosidade das amostras de LAB com diferentes teores de OA, medidas a temperatura de 150°C. Observou-se que a adição da borracha alterou o comportamento do ligante, que apresentou características de fluido não Newtoniano, diferente do comportamento Newtoniano apresentado pelo ligante puro. O comportamento pseudoplástico, ou seja, quando a viscosidade diminui com a taxa de cisalhamento foi observado no ligante modificado mesmo na presença do OA e parece ser mais evidente quando são aplicadas taxas de cisalhamento inferiores. Essas características, em relação ao comportamento de fluxo dos ligantes modificados, devem ser consideradas. Os parâmetros como temperatura de compactação e usinagem podem ser utilizados erroneamente quando se considera o comportamento de fluido Newtoniano, característica que possuem os ligantes asfálticos não modificados. Portanto, entende-se que é importante estabelecer critérios entre comportamento do fluido e bombeamento durante aplicação, principalmente, quando está trabalhando com ligantes modificados que algumas de suas propriedades podem ser alteradas. O uso de aditivos em ligantes modificados tem sido bastante utilizado para melhorar a viscosidade e o comportamento desses ligantes (AKISETTY *et al.*, 2007).

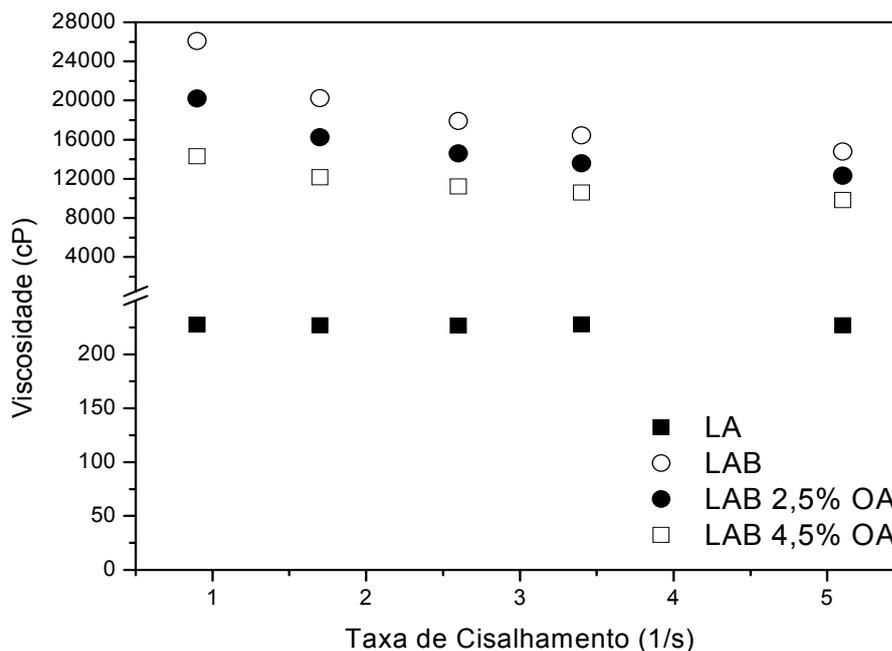


Figura 4.16. Viscosidade a 150°C para os LA e LABs *versus* taxa de cisalhamento.

A Figura 4.17 apresenta os resultados de viscosidade das amostras de LA e de LABs medidas a temperatura de 135°C e diferentes teores de borracha (5; 10 e 15%). Observou-se que o teor de borracha é o que mais influencia na viscosidade do LAB, ocorrendo um aumento da viscosidade com o aumento do teor de borracha. Atribui-se esse aumento à absorção dos óleos aromáticos do LA nas cadeias poliméricas da borracha e a presença de elastômeros.

A Tabela 4.7 apresenta o efeito do OA nos ligantes modificados pela borracha. A adição de OA em todos os teores (2,5; 4,5 e 6%) diminuiu a viscosidade do LA modificado com 20% de borracha. Os ligantes com outros teores de borracha não foram estudados com o óleo aromático, pois as viscosidades estão dentro da especificação do LAB.

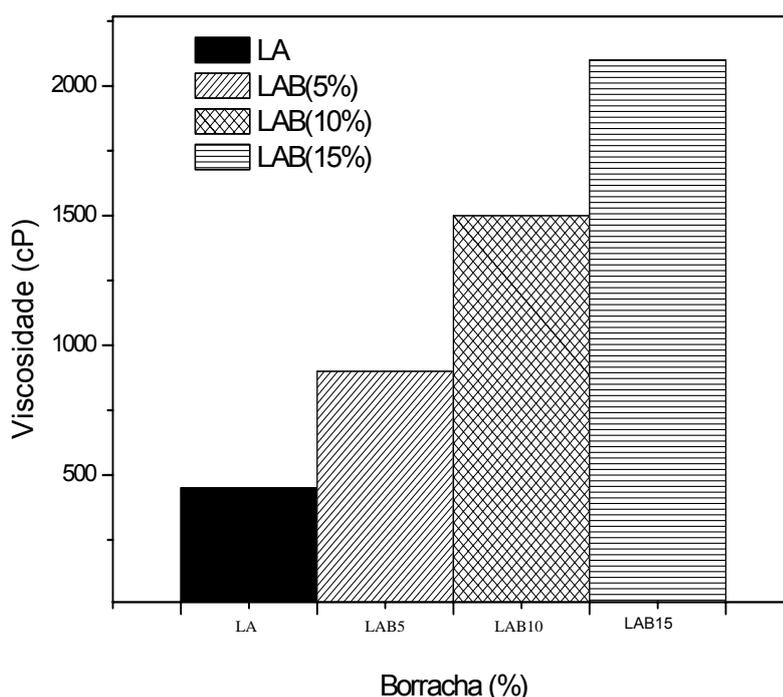


Figura 4.17. Efeito do teor de borracha na viscosidade do LA a 135°C.

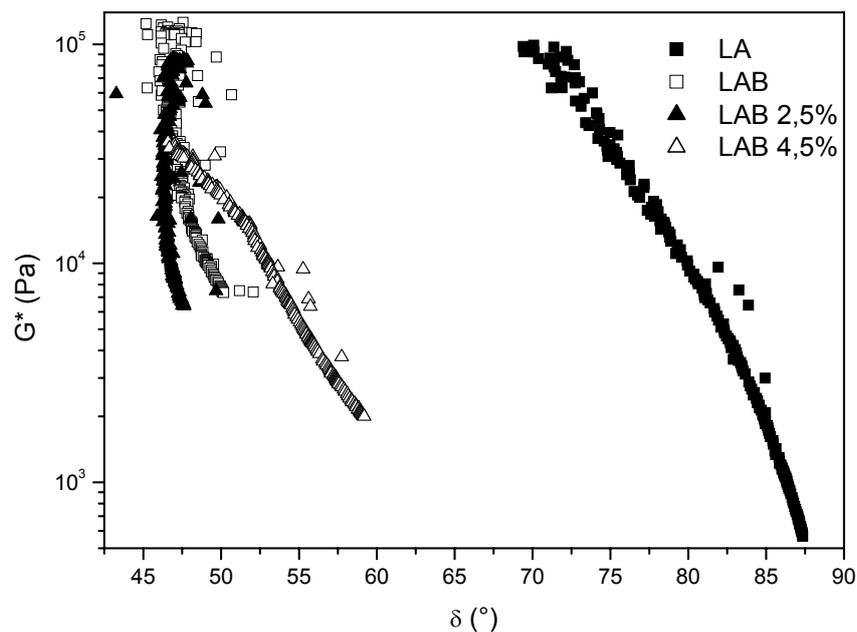
Tabela 4.7. Viscosidade (cP) do LA e LAB com 20% de borracha em diferentes teores de OA nas temperaturas 135, 150 e 175°C.

Temperatura (°C)	135	150	175
Viscosidade (cP) do LA	485	235	88
Viscosidade (cP) do LAB	47.016	14.844	6.229
Viscosidade (cP) do LAB com 2,5% OA	27.989	11.554	5.233
Viscosidade (cP) do LAB com 4,5% OA	21.650	9.325	3.937
Viscosidade (cP) do LAB com 6,0% OA	20.483	9.196	3.365

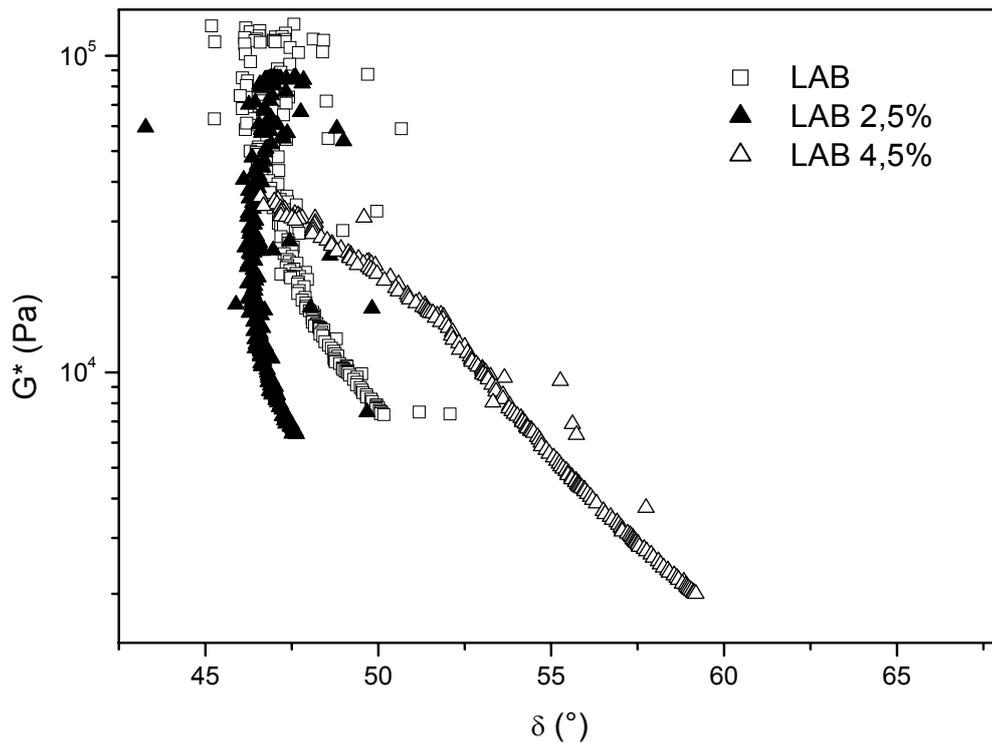
4.4.3.2. Ensaios Dinâmicos-Mecânicos

O efeito da borracha e do óleo nos parâmetros reológicos (G^* e δ) pode ser observado nas Figura 4.18a e 4.18b. Esses aditivos influenciaram no desempenho do ligante modificado. Pode ser observado que a presença da borracha tende a diminuir o ângulo de fase em todas as temperaturas estudadas. A borracha aumentou o desempenho do ligante à medida que a temperatura aumenta. Percebe-se que o módulo complexo (G^*) do ligante sem borracha tende a valores muito baixos. A quantidade de OA também influencia nos parâmetros reológicos. Observou-se nas amostras que continham óleo em temperaturas mais baixas (maior valor de módulo complexo), que não ocorreram mudanças

significativas em seus valores de G^* e o material tem um comportamento mais elástico ($\delta = 45^\circ$). Em temperaturas mais elevadas, na amostra com 2,5% de óleo, percebe-se pequenas variações nos valores de ângulo de fase. Isso pode ocorrer devido à possibilidade de formação de uma rede contínua elástica entre o ligante, a borracha e o óleo. Esse óleo é utilizado na fabricação da borracha, então é possível que possa ocorrer alguma reação química à medida que se aumenta a temperatura. A presença de frações cristalizáveis pode aparecer mais rapidamente para os ligantes modificados e com isso elas alteram também os parâmetros reológicos. A temperatura inicial desse ensaio foi de 46°C . As frações cristalizáveis começam a aparecer a partir de 80°C e em torno de 60°C interferem nas propriedades reológicas. É possível a presença de algumas frações cristalizáveis no ligante modificado, pois o ângulo de fase é praticamente invariável.



(a)



(b)

Figura 4.18. Diagramas de Black: (a) LA e LABs; (b) LABs.

A Figura 4.19 apresenta os valores da viscosidade complexa (η^*) e do módulo complexo (G^*) em função da temperatura para o LA e para o LAB. Nessa figura pode ser observado um aumento da viscosidade do LA com a presença da borracha. Essa característica revela maior elasticidade no ligante modificado, certamente, devido à presença do componente polimérico adicionado. O parâmetro G^* aumenta à medida que a η^* aumenta, sendo que o ângulo de fase (δ) diminui evidenciando um material mais elástico. Os resultados mostram que o LA com 20% de borracha pode melhorar o desempenho dos pavimentos, pois a η^* está diretamente relacionada com o G^* em temperaturas altas. A viscosidade mais elevada dos ligantes modificados pode influenciar na resistência à deformação permanente dos revestimentos, visto que estes podem suportar temperaturas mais elevadas. A presença do OA (Figuras 4.20 e 4.21), adicionado para corrigir os altos valores de viscosidade, não teve importância significativa no G^* das amostras. Na Figura 4.21, observam-se menores valores de viscosidade

para o LAB com 4,5% de óleo, até próximo de 60°C. Acima de 60°C o LAB apresentou melhor desempenho em relação ao LA. Esta característica é importante para países com clima tropical, como o Brasil.

A Figura 4.22 apresenta valores de ângulo de fase em função da temperatura. Essas medidas são geralmente dependentes da estrutura química do material. Pode se perceber que a resposta elástica do material é melhorada em toda extensão da temperatura com a borracha. A presença do óleo não alterou significativamente o desempenho do material. Na região de altas temperaturas, observa-se uma maior diferença nos valores de ângulo de fase. A presença de 2,5% OA demonstra uma maior habilidade entre os componentes formando uma rede contínua elástica que indica uma melhor compatibilidade entre os componentes.

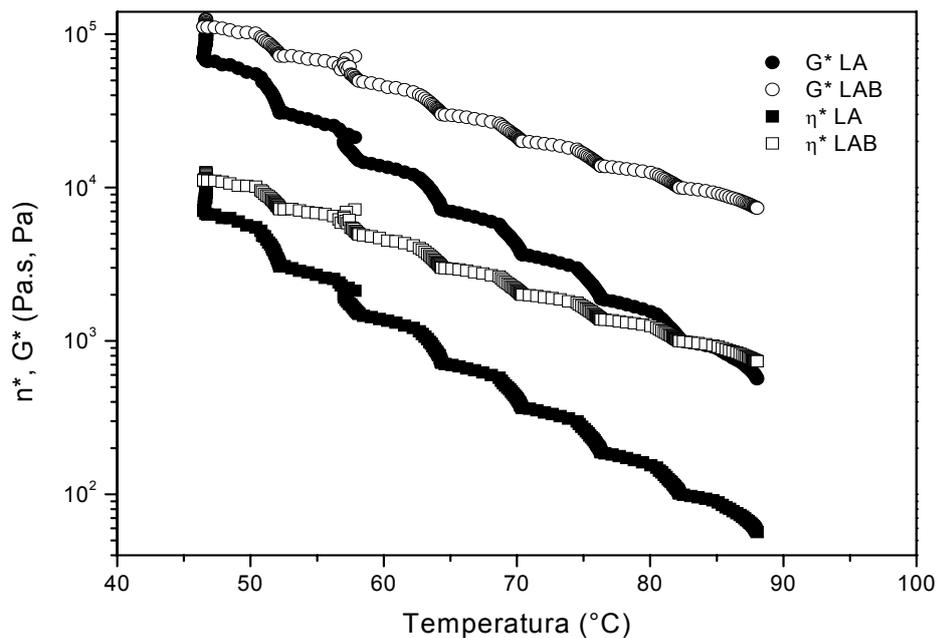


Figura 4.19. Parâmetros η^* e G^* em função da temperatura para o LA e LAB.

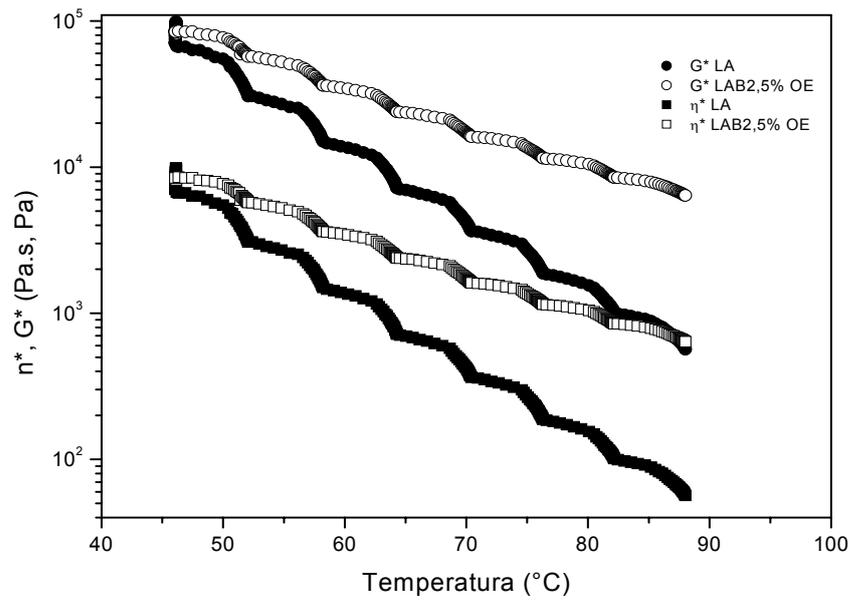


Figura 4.20. Parâmetros η^* e G^* em função da temperatura para o LA e LAB 2,5% OA.

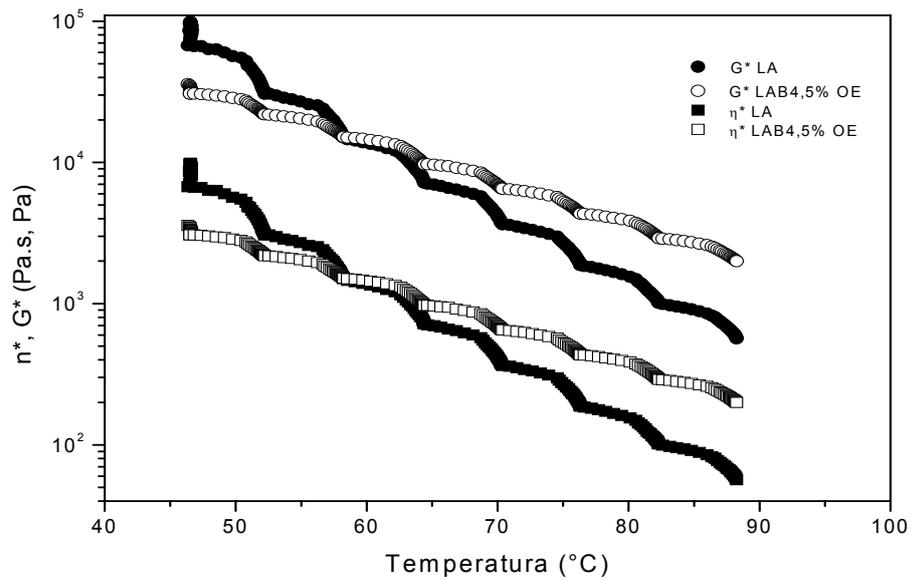


Figura 4.21. Parâmetros η^* e G^* em função da temperatura para o LA e LAB com 4,5% OA.

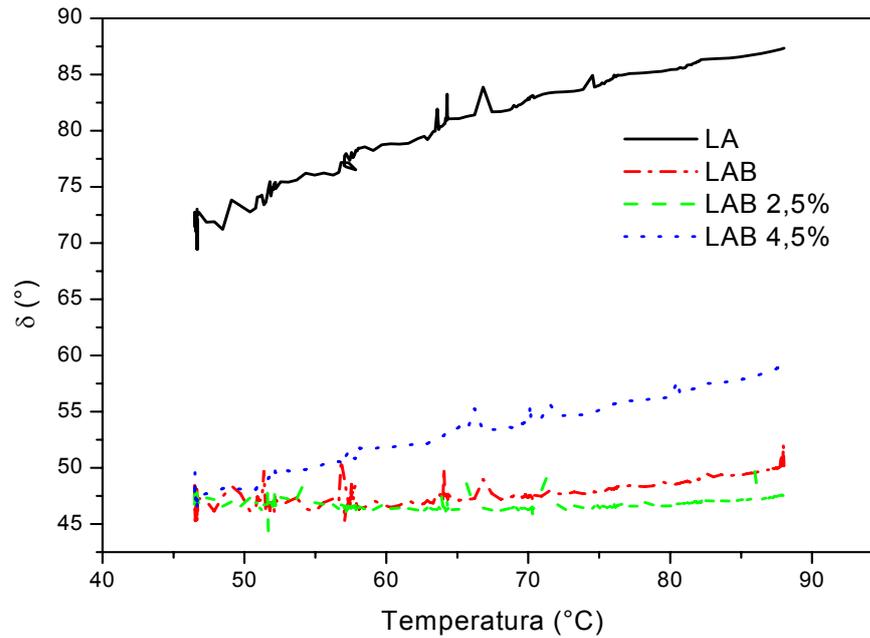


Figura 4.22. Ângulo de fase em função da temperatura para o LA e LAB com 4,5% OA.

As Figuras 4.23 e 4.24 apresentam o comportamento da η^* em função do tempo nas temperaturas de 25°C e 45°C, respectivamente. Com o aumento do teor de óleo, observou-se uma discreta diminuição dos valores de viscosidade. Na Figura 4.23 observa-se para o LA uma maior viscosidade, porém mais instável e sendo mais propício a deformações. A Figura 4.24 apresenta valores de viscosidade semelhantes para os LABs em uma temperatura constante de 45°C, com exceção do LAB com 4,5% de OA que apresentou viscosidade menor em relação aos demais.

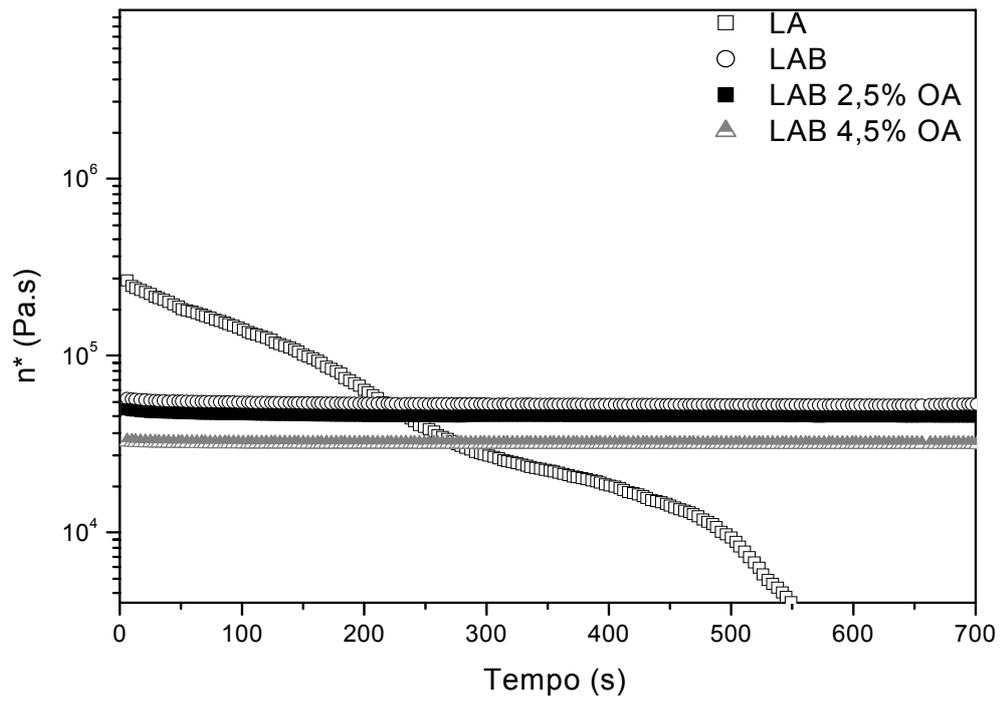


Figura 4.23. Parâmetro η^* em função do tempo para o LA e LABs a 25°C.

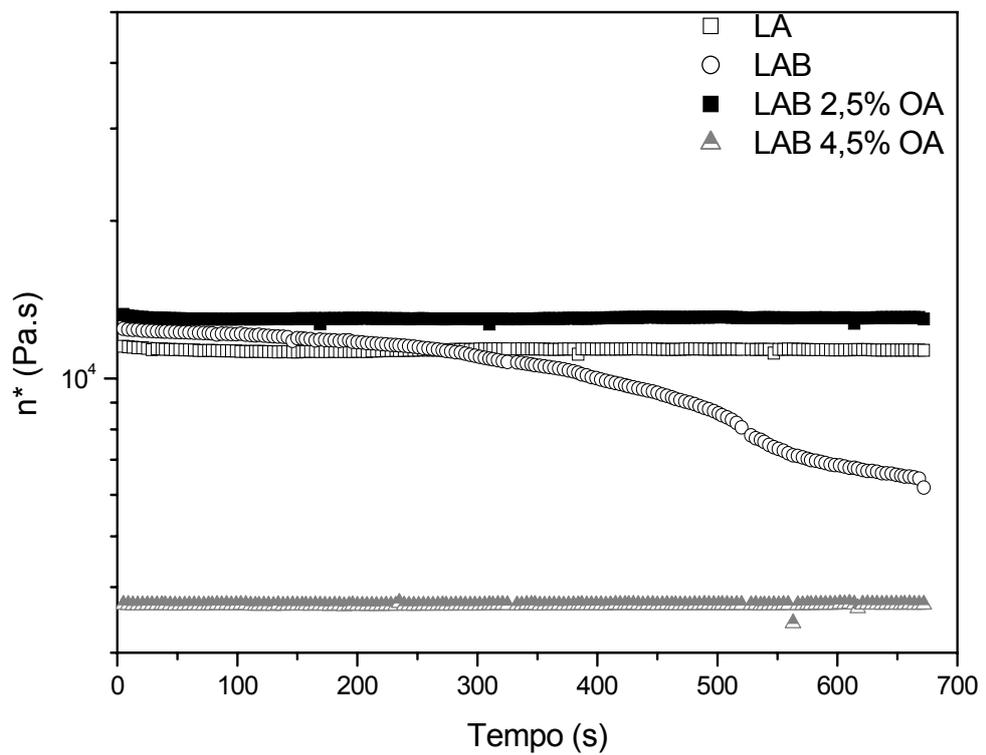


Figura 4.24. Parâmetro η^* em função do tempo para o LA e LABs a 45°C.

Os resultados indicaram um significativo decréscimo nos valores do parâmetro de fadiga dos ligantes asfálticos ($G^* \text{sen} \delta$) em temperaturas de 25 e 45°C, considerando uma deformação controlada de 0,15% para amostras puras e modificadas (Tabela 4.8). A adição da borracha melhorou a vida de fadiga dos ligantes asfálticos nas temperaturas estudadas. As amostras contendo OA apresentaram menores valores de $G^* \text{sen} \delta$. Essas amostras são consideradas mais resistentes a trincas por fadiga. Na temperatura de 25°C, à medida que se aumentou a porcentagem de óleo, observou-se uma diminuição do parâmetro $G^* \text{sen} \delta$ das amostras produzidas em laboratório, ou seja, as amostras modificadas ficaram mais resistentes a trincamentos por fadiga. A 45°C, a resistência a fadiga foi maior para o LAB com 4,5% de óleo, o que pode ser atribuído a alguma interferência do LAB e do OA com o aumento da temperatura. O módulo complexo a 45°C apresentou maiores valores em relação ao LA, observando-se o inverso para o ângulo de fase, que apresentou menores valores. Isso indica um material mais rígido e mais elástico que quando na mistura asfáltica pode fornecer maior flexibilidade aos revestimentos asfálticos.

Tabela 4.8. Vida de fadiga dos ligantes asfálticos (original e modificados) com diferentes teores de óleo aromático.

Amostras	LA	LAB	LAB 2,5%	LAB 4,5%	LAB 6,0%
$G^* \text{sen} \delta$ à 25°C (kPa)	12056	2548	2221	1575	1158
$G^* \text{sen} \delta$ à 45°C (kPa)	942	573	632	193	248
G^* à 25°C (Pa)	4,9917E+6	3,5379E+6	3,1130E+6	2,0508E+6	1,5294E+6
G^* à 45°C (Pa)	1,0827E+6	7,8171E+6	8,3218E+5	2,3284E+6	3,2391E+5
δ a 25°C	50	46	45	50	49
δ a 45°C	60	47	49	56	50

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam os resultados de resistência a deformação com G^* em função do tempo dos ligantes asfálticos e modificados com borracha. Pode ser observado que a uma temperatura de 25°C, todos os ligantes modificados apresentaram G^* constante com uma deformação de 0,15 em aproximadamente 900 segundos. O LA apresentou um G^* maior que as demais amostras, mas suporta pouco tempo de cisalhamento. Verificou-se que a essa

temperatura o LA suportou um cisalhamento maior em relação a 45°C, mas todas as amostras modificadas mantiveram o G^* constante ao tempo, mesmo após a 1000 segundos.

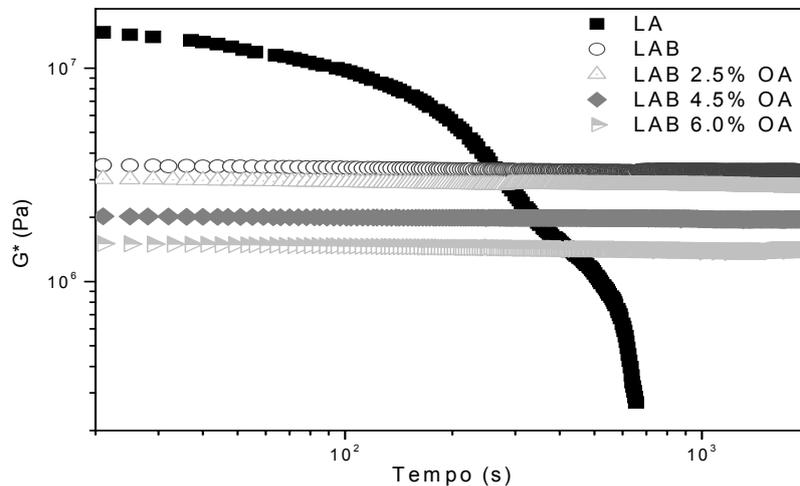


Figura 4.25. Parâmetro G^* em função do tempo para o LA e LABs a 25°C.

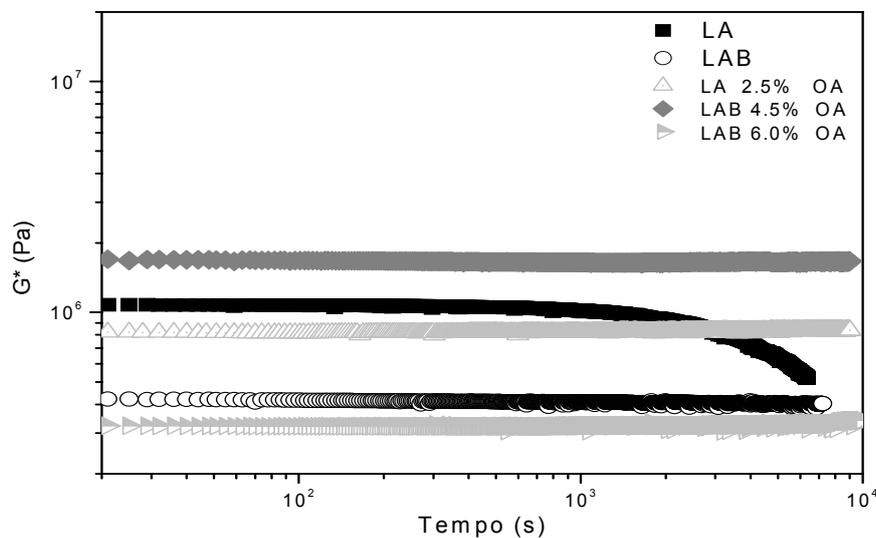


Figura 4.26. Parâmetro G^* em função do tempo para o LA e LABs a 45°C.

A Tabela 4.9 apresenta os valores dos parâmetros reológicos. Pode se observar que os valores de módulo aumentam com a presença da borracha. O grau de desempenho é maior que 88°C para todas as amostras modificadas. O ângulo de fase diminui em altas temperaturas, pois o material se torna 50% mais elástico

com a presença da borracha e OA. O parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ relativo à deformação permanente, foi colhido na temperatura de 64 e 70°C, estabelecida pela especificação Superpave e observaram-se valores bem maiores em relação ao LA. Isso aponta que nessas temperaturas esse ligante pode ser indicado, pois apresentou um bom desempenho.

Tabela 4.9. Parâmetros reológicos de amostras produzidas em laboratório.

Ensaio	LA 50-70	LAB	LAB 2,5	LAB 4,5	LAB 6,0
G^* (Pa)	1.088	7.349	6.391	1.998	4.172
T (°C) [$G^*/\text{sen}\delta \geq 1,0$ kPa]	82	> 88	> 88	>88	>88
Ângulo de fase (δ)	86	50	48	59	54
$G^*/\text{sen}\delta$ a 64°C (kPa)	8.159	44.431	35.024	13.321	23.325
$G^*/\text{sen}\delta$ a 70°C (kPa)	3.999	29.163	23.903	8.603	15.437

4.4.3.3. Estabilidade à Estocagem

A Figura 4.27 apresenta a diferença entre os módulos complexos das secções inferiores (Fundo) e superiores (Topo) do LAB 4,5%. Observa-se que a diferença entre os valores de G^* é pequena, indicando assim menor índice de separação entre a borracha e o ligante. Os valores não se alteraram com o aumento da frequência, tendo uma média de 1,0868, exceto para a frequência de 0,1Hz que foi de 1,5081. O comportamento elástico e viscoso das fases do LAB foi observado após estocagem. Na região do topo e em baixas frequências podem ser observados valores de δ próximo a 80°. Isso indica um material com comportamento viscoso e menos elástico. Em frequências mais elevadas, observou-se valores constantes dos valores de ângulo de fase em aproximadamente 70°. Na parte inferior e em baixas frequências podem ser observados valores elevados de δ , mas na sua maior parte existe uma predominância de valores abaixo de 70°.

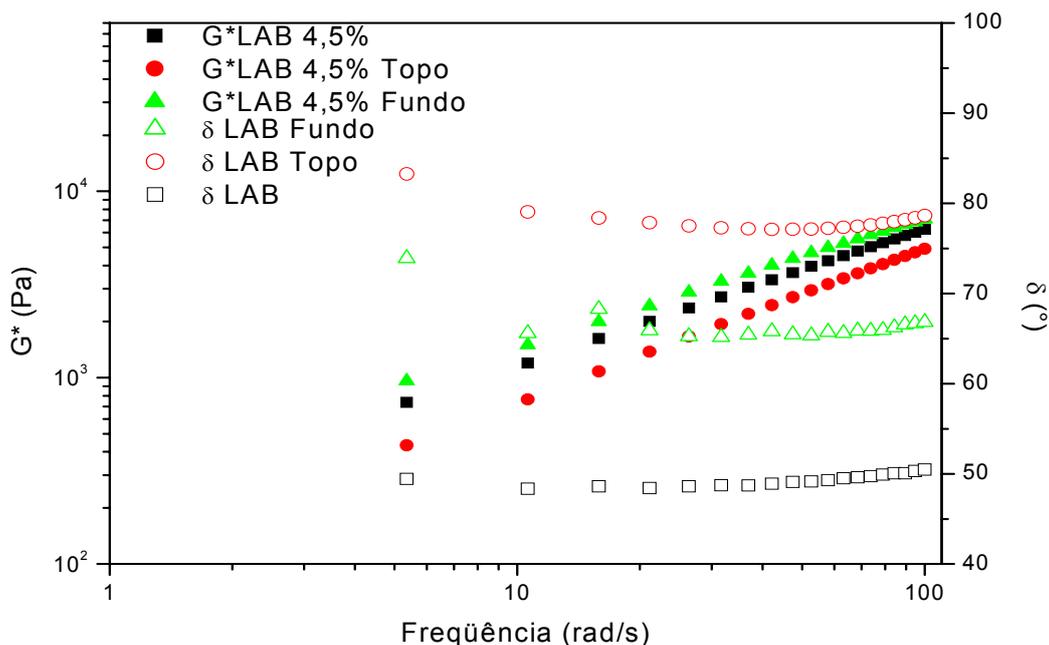


Figura 4.27. G^* e δ versus frequência a 80°C do LAB 4,5%.

4.4.3.4. Região de Viscoelasticidade Linear para LA e LAB em Temperaturas Baixas e Intermediárias

A maioria dos materiais não apresenta comportamento puramente viscoso ou elástico. O comportamento depende da temperatura e apresenta ambas as características, sendo denominados de viscoelásticos. O tempo de aplicação de carga e a temperatura é que determinam a predominância de comportamento elástico ou viscoso. A partir das Figuras 4.28 e 4.29 pode-se definir a região de viscoelasticidade linear do LA e LAB em uma temperatura de 20°C. Pode se observar que os ligantes modificados apresentaram um comportamento elástico (G') superior ao LA e uma resistência à deformação estável. Na Figura 4.28 pode ser observado que a presença do óleo aromático influenciou nas propriedades do ligante modificado, pois o ponto de deformação crítica para os ligantes com óleo foi superior ao LA e LAB sem o óleo. Algum tipo de interação pode ter ocorrido entre a borracha e o óleo ou entre o ligante e o óleo. Outros estudos como espectroscopia na região do infravermelho também evidenciam algum tipo de interação com os ligantes que contêm o óleo. A Tabela 4.10 apresenta valores de tensões geradas com as deformações aplicadas (0,1 a 50%) em diferentes temperaturas. Essas tensões foram geradas logo após realizar o ensaio de

varredura de deformações (*strain sweep*) iniciando com uma deformação de 0,1% e finalizando com 50%. Podem ser observados para o ligante modificado maiores tensões geradas e isso pode ser atribuído um maior desempenho das amostras modificadas com borracha e aditivos (LAB).

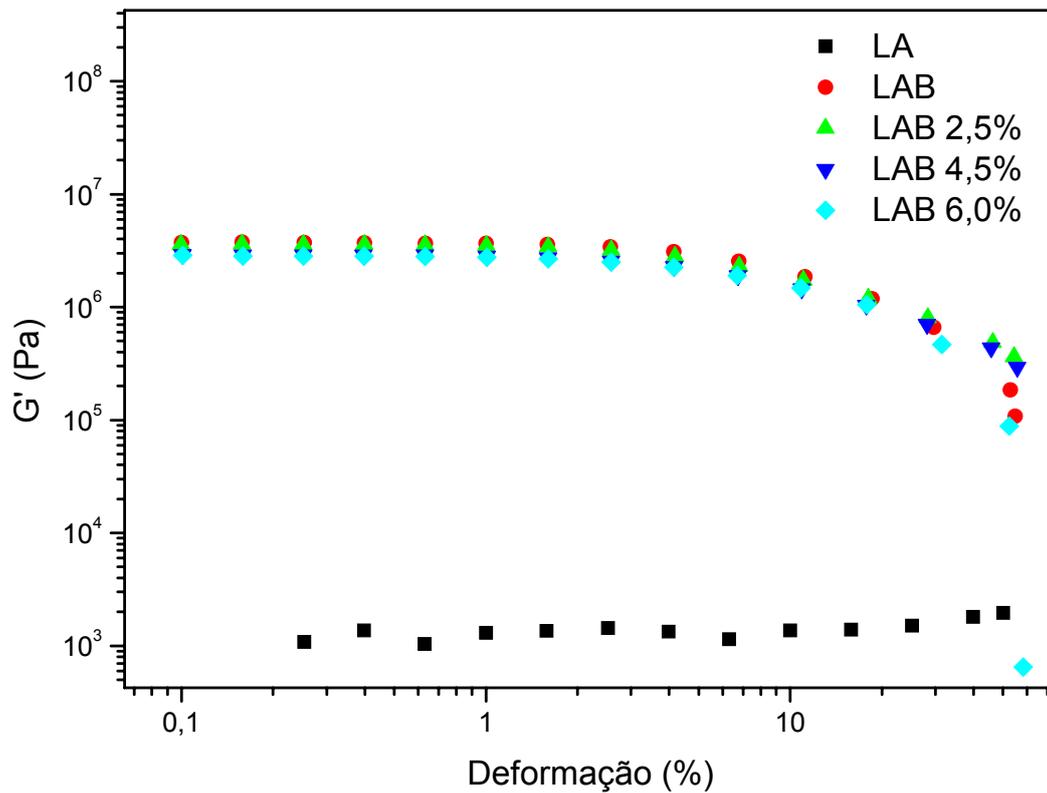


Figura 4.28. G' versus deformação do LAB a 20°C.

Tabela 4.10. Tensão inicial e final em diferentes temperaturas para o LA e LAB 4,5% de OA.

Ligante Asfáltico						
Temperatura (°C)	-20	-10	0	10	20	30
Tensão Inicial (Pa)	451	748	1.666	3.404	10.370	10.56
Tensão Final (Pa)	1,740E5	1,735E5	1,907E5	1,626E5	1,841E5	1,739E5
Ligante Modificado com 20% de Borracha e 4,5% de Óleo						
Tensão Inicial (Pa)	1,235E5	13.710	22.670	14.930	4.180	1.041
Tensão Final (Pa)	1,748E5	1,751E5	1,751E5	1,745E5	2,935E5	2,013E5

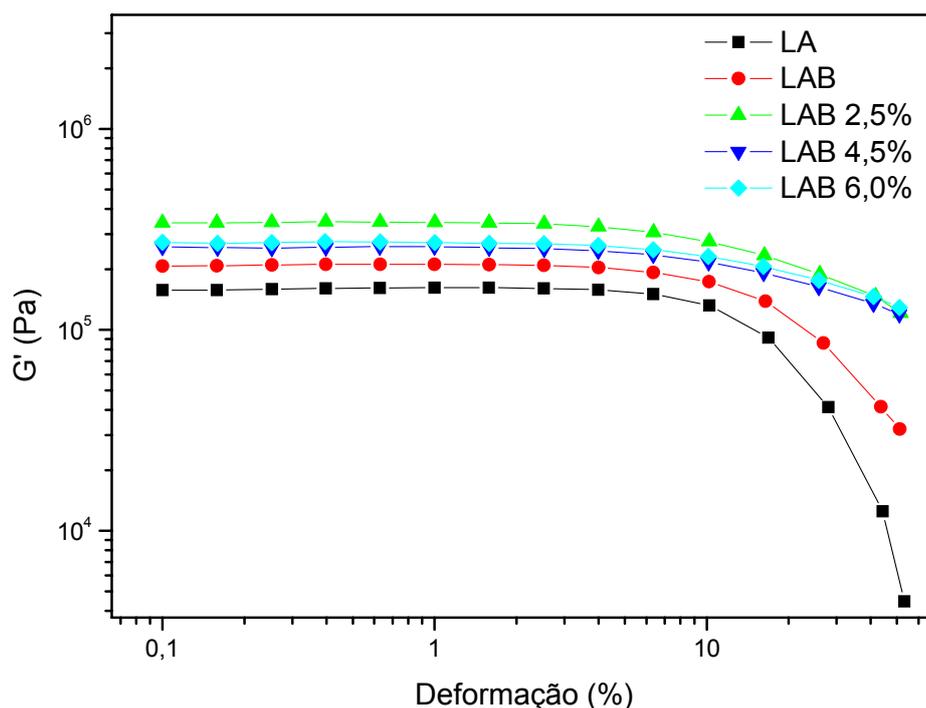


Figura 4.29. G' versus deformação do LAB a 40°C.

4.4.3.5. Região de Viscoelasticidade Linear para LA e LAB em Temperaturas Altas

O estudo de viscoelasticidade foi realizado em temperaturas altas. Pode-se observar que os ligantes modificados apresentaram comportamento mais elástico a 60°C, e também para as amostras modificadas foi observada uma deformação maior que 10% (eixo x), sendo que o LA puro se deforma próximo de 1% (Figura 4.30). A Tabela 4.11 apresenta os valores de tensões e em altas temperaturas pode ser observado melhor comportamento para as amostras modificadas. A Figura 4.31 apresenta o comportamento das amostras em altas temperaturas. Observou-se que os LABs com 4,5 e 6,0% de OA não apresentaram deformação na faixa de deformação estudada.

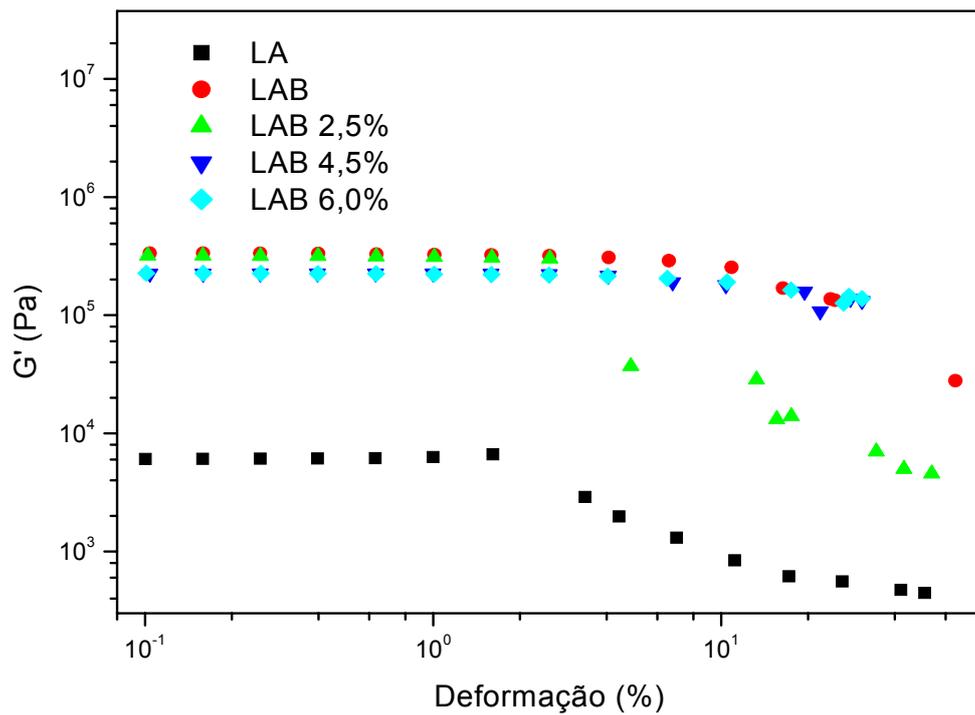


Figura 4.30. G' versus deformação do LAB a 60°C.

Tabela 4.11. Tensão inicial e final em temperaturas altas para o LA e LAB 4,5% de OA.

Ligante Asfáltico						
Temperaturas (°C)	40	50	60	70	80	90
Tensão Inicial (Pa)	671	124	38	11	4	3
Tensão Final (Pa)	1.029	829	849	836	829	859
Ligante Modificado com 20% de Borracha e 4,5% de Óleo						
Tensão Inicial (Pa)	362	139	61	29	15	8
Tensão Final (Pa)	70.720	49.820	24.630	12.840	6.966	3.872

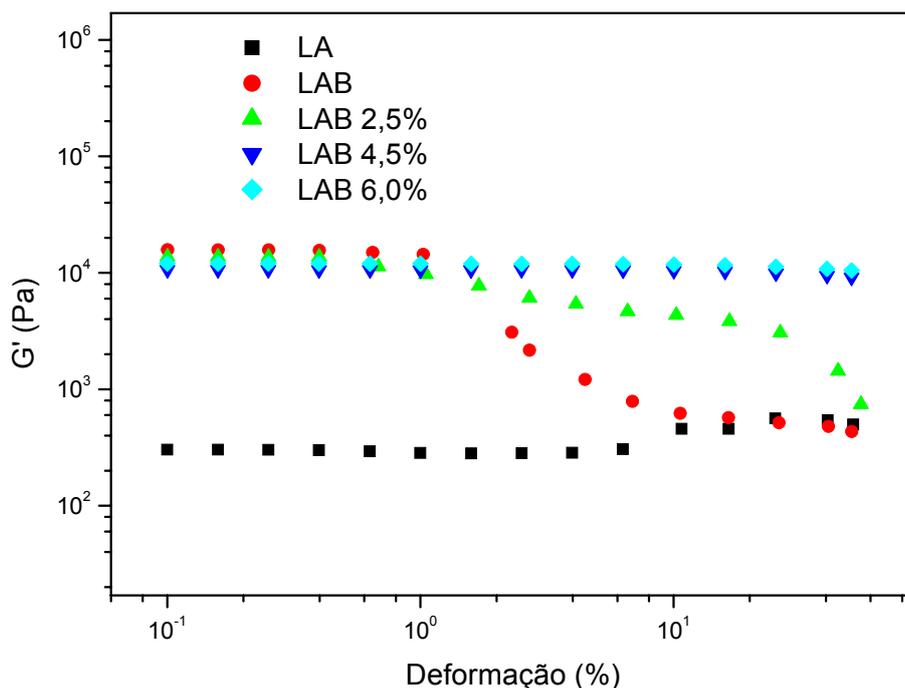


Figura 4.31. G' versus deformação do LAB a 80°C.

4.4.3.6. Curva Mestre do LA e LAB em Temperaturas Baixas e Intermediárias (-10 a 40°C)

A Figura 4.32 (a, b, c, d) apresenta as componentes elásticas e viscosas em diferentes temperaturas. As amostras modificadas com borracha apresentam melhor comportamento reológico em baixas temperaturas, sendo que as amostras que contem o óleo aromático apresentaram maiores módulos elásticos e viscosos nas temperaturas abaixo de 0°C. Isso pode indicar uma maior resistência a trincamentos térmicos nessas temperaturas e altas frequências. A Figura 4.33 apresenta a curva mestra com todas as temperaturas estudadas na Figura 4.32. Foi observado o comportamento das amostras estudadas em todas as temperaturas e com uma maior variação de frequência, representada pela curva mestra de cada amostra. Na região de altas frequências e baixas temperaturas pode ser observado que ocorreu dispersão de alguns pontos, principalmente para a amostra não modificada.

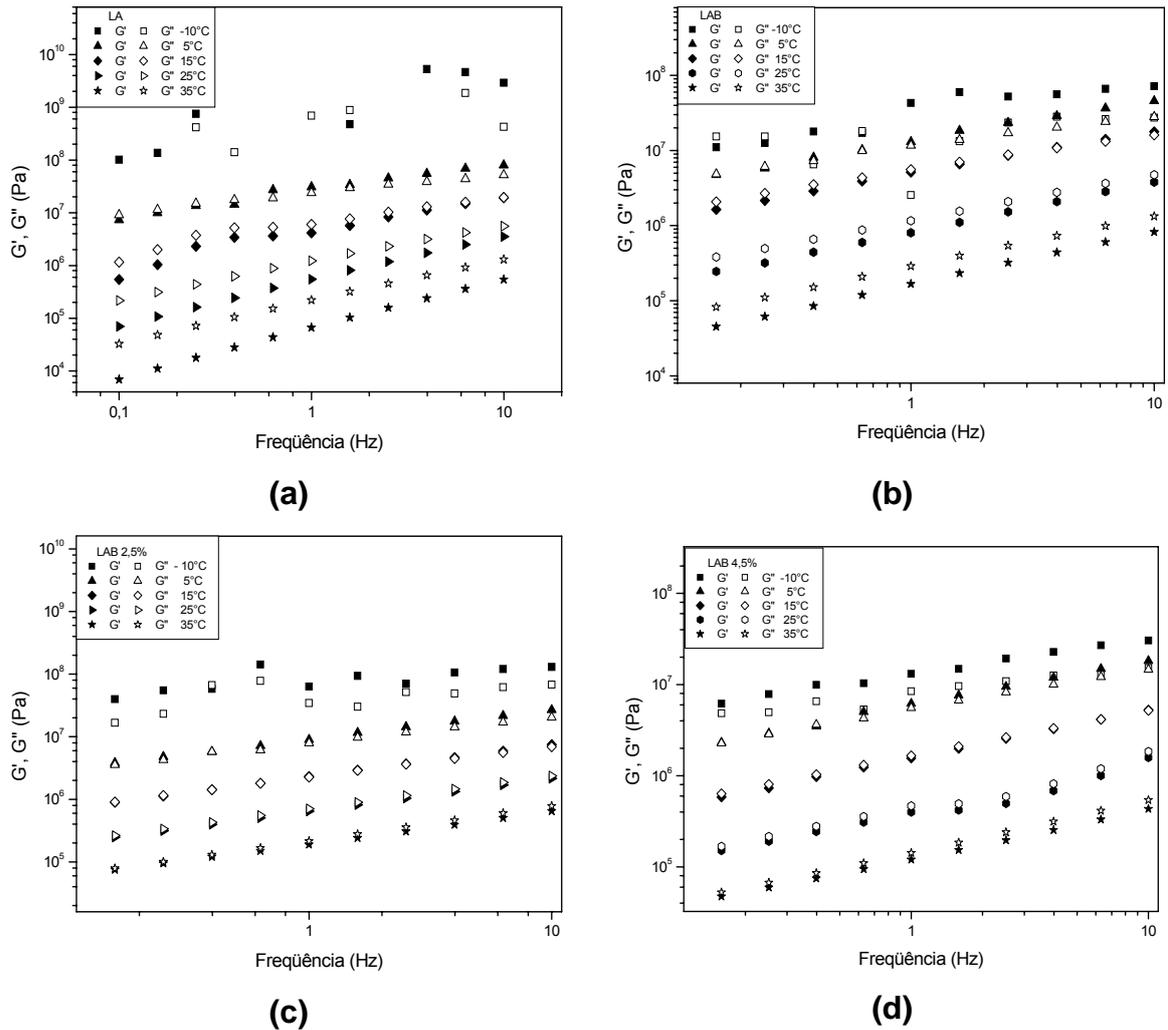
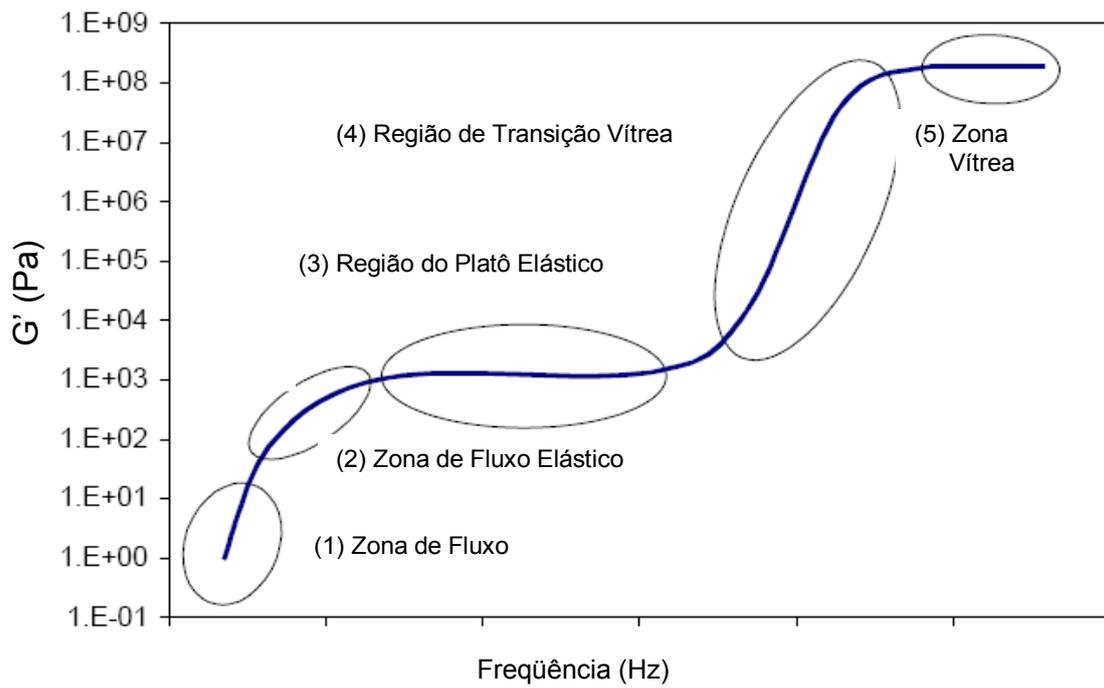


Figura 4.32. G' , G'' versus frequência: (a) LA, (b) LAB, (c) LAB com 2,5% e (d) LAB 4,5% em diferentes temperaturas.

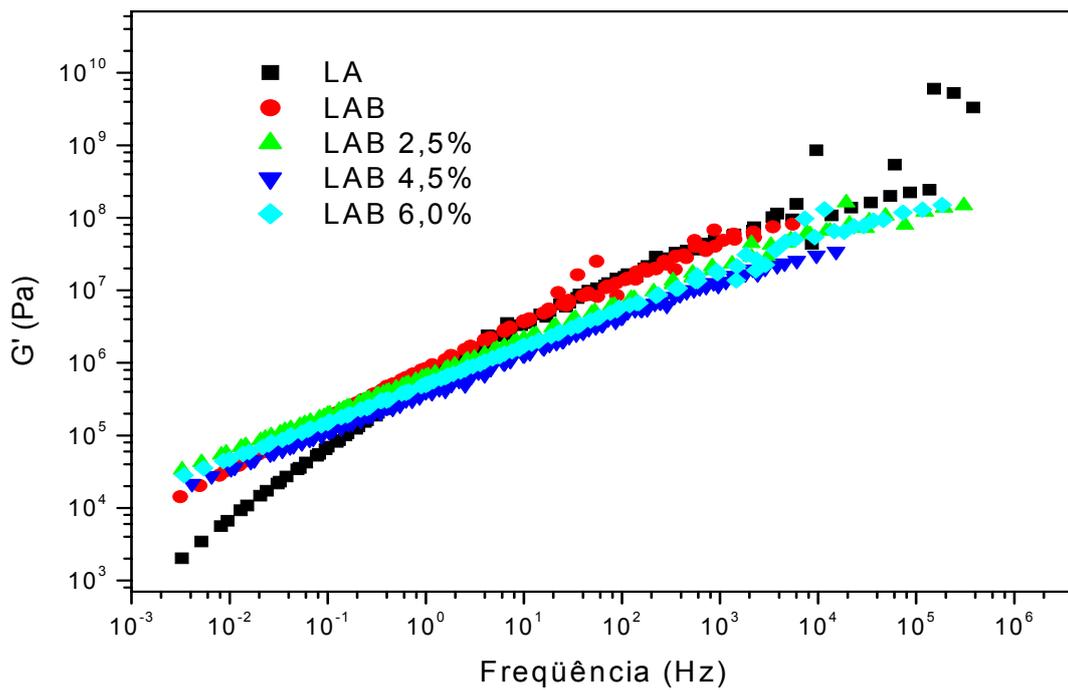
A Figura 4.33a apresenta a curva mestra para um polímero amorfo com as 5 regiões ou zonas de comportamento reológico desse material. Essas zonas foram criadas por Ferry na década de 80 e explicam mudanças no comportamento molecular dos materiais nas diversas condições de tempo e temperaturas aplicadas a eles. Nem todas as zonas podem ser observadas nos ligantes asfálticos para essas faixas de temperatura e frequências, pois o polímero é material com tendência elástica e o LA é viscoelástico (Figura 4.33b e Figura 4.34). A primeira região é denominada de zona terminal ou de fluxo. Nessa área ocorre movimento molecular em forma de repetição ou movimento das cadeias. No LA essa região é explicada através da viscosidade que é controlada em temperaturas altas com frequências baixas e pode ser observada a habilidade de

fluxo e tempo de cura para ligantes modificados. Com o aumento da frequência, o movimento molecular tende a diminuir com a temperatura e o material inicia a segunda região que é denominada de zona de fluxo elástico ou emborrachada. A região de platô é a que corresponde à resposta elástica do material e é um pouco independente da frequência. Para polímeros essa região é bem clara, mas para LAs não é muito observada. Nessa região o movimento molecular é considerado lento, pois a viscosidade começa a aumentar com a diminuição da temperatura. Essa área pode ser atribuída à formação de uma rede polimérica dentro dos ligantes asfálticos modificados. Nesse estudo as amostras apresentam 20% de borracha que é dispersa dentro da fase do LA e por isso pode não formar uma rede extensiva. A região de transição vítrea ocorre em frequências intermediárias, terminando no início de frequências altas (baixas temperaturas). Nessa região ocorrem a redução do movimento molecular e uma mudança rápida dos valores de módulo em pequenas variações de temperaturas. A zona vítrea ocorre em altas frequências e nessa região ocorre uma diminuição do movimento molecular. Os valores de módulo são praticamente constantes e o material é frágil, sendo que o movimento molecular se restringe a vibrações e pequenos movimentos rotacionais. Os ligantes asfálticos geralmente apresentam apenas 2 regiões na curva mestra, sendo a zona de fluxo elástico e a região de transição vítrea.

O módulo de armazenamento e o módulo complexo tiveram mudança significativa na zona de fluxo elástico, principalmente para os LABs. A presença do óleo melhorou a elasticidade e o módulo complexo em baixas frequências em todas as amostras. Foram observadas mudanças na região de transição vítrea, pois em baixas temperaturas o LA torna-se mais frágil com maiores valores de G^* e isso torna o material propício a trincamento em países com temperatura próximo ou abaixo de zero graus. Geralmente essa região apresenta maiores mudanças entre o LA e ligantes modificados, mas nesse estudo foi observada uma maior diferença na primeira zona. Isso indica que o LAB pode ser indicado para regiões de clima quente como o Brasil, pois ele teve um melhor desempenho em temperaturas elevadas.



(a)



(b)

Figura 4.33. Representação de uma curva mestra de (a) um polímero amorfo e (b) dos ligantes asfálticos estudados com o módulo de armazenamento.

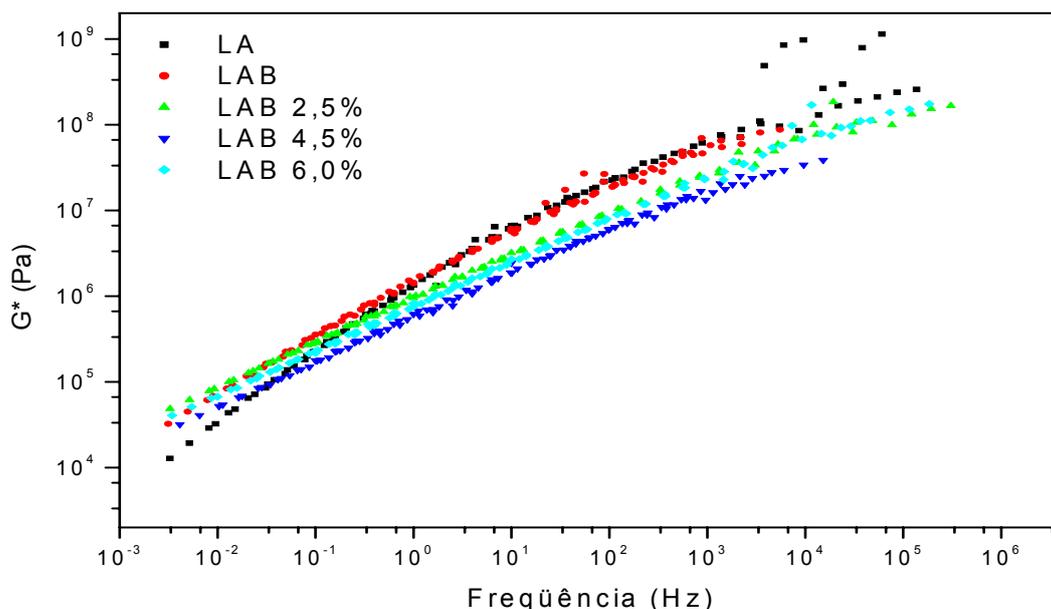


Figura 4.34. Curva mestra de LA e LAB com temperatura de referência de 25°C.

A Figura 4.35 apresenta o ângulo de fase em função da frequência em todas as temperaturas estudadas. Pode ser observado que as amostras modificadas diminuem o ângulo de fase, o que indica um material mais elástico. Observou-se que a presença da borracha tende a formar um platô, sendo que com a adição do óleo esse platô é formado e pode indicar uma diminuição da susceptibilidade térmica. Nessa área a componente elástica e o módulo complexo são constantes e podem estar diretamente relacionados com a compatibilidade entre a borracha, o LA e o óleo aromático. Percebe-se que a presença do óleo e da borracha pode estar diretamente relacionada com a resposta mecânica do LA. Para região de baixas temperaturas foi observada uma menor dispersão dos pontos para a amostra com 4,5% de óleo aromático e indica um comportamento mais elástico nessa curva mestra.

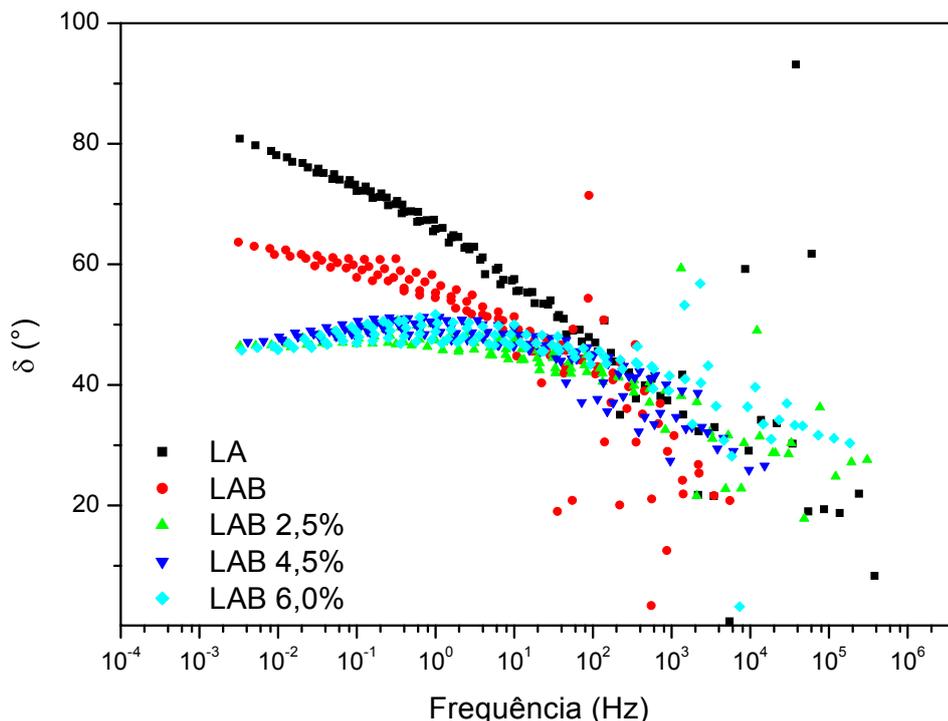


Figura 4.35. Curva mestra de LA e LAB estudada para observar o comportamento do ângulo de fase com temperatura de referência de 25°C.

Na região de baixas frequências (temperaturas altas) pode ser observado que os valores de viscosidade e de módulo foram maiores para os ligantes modificados (Figura 4.36). Com o aumento da frequência os valores de viscosidade foram diminuindo e os de módulo não tiveram mudanças significativas para as amostras modificadas. Na região de baixas temperaturas podem ser observados maiores valores de viscosidade e módulo complexo para o LA, indicando que é um material mais rígido, porém mais propício a trincamentos. Pode ser observado também que o ligante sem óleo aromático apresentou baixos valores de viscosidade em baixas temperaturas. Isso pode ser atribuído à borracha, pois em menores temperaturas podem ter ocorrido modificações em sua morfologia (diminuição da porosidade) e com isso diminui a viscosidade.

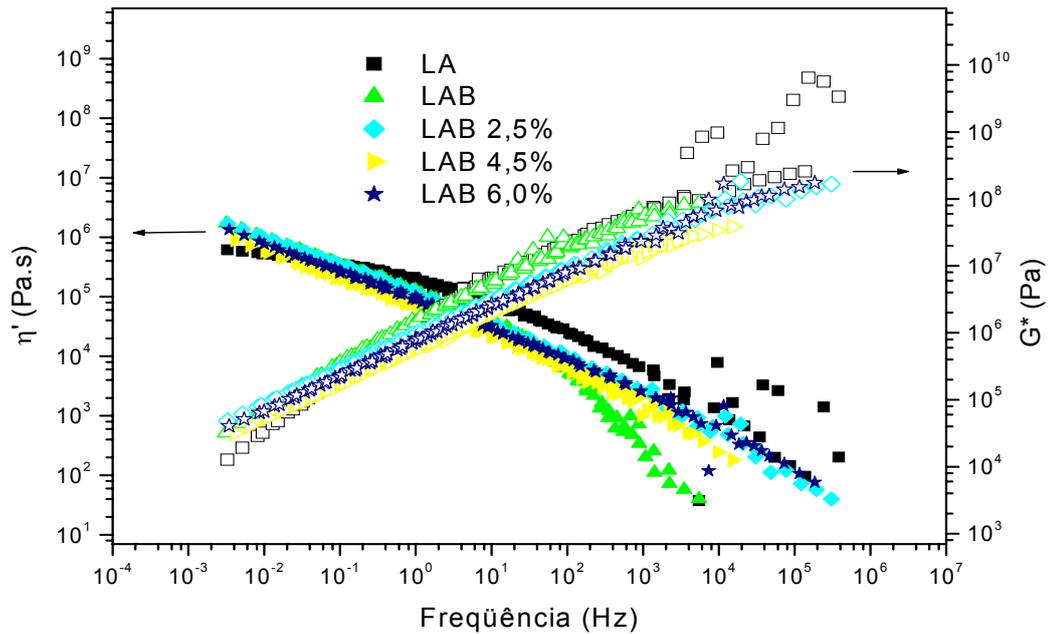


Figura 4.36. Curva mestra de LA e LAB estudada para observar o G^* e η' na temperatura de referência de 25°C.

4.4.3.7. Curva Mestra do LA e LAB em Temperaturas Altas (45 a 85°C)

Foi observado o comportamento reológico das amostras em altas temperaturas. A Figura 4.37 apresenta o módulo elástico com a frequência e pode se observar que o material em baixas frequências apresenta um comportamento Newtoniano. O comportamento elástico é diretamente proporcional a frequência e essa resposta é típica de um líquido clássico. Algumas analogias estudadas com os modelos de Rouse e Zimm aplicadas em soluções de polímeros lineares podem ser atribuídas em curvas mestras. Dependendo da composição química do LA, os asfaltenos são rompidos, as moléculas são completamente peptizadas e dispersas nos maltenos.

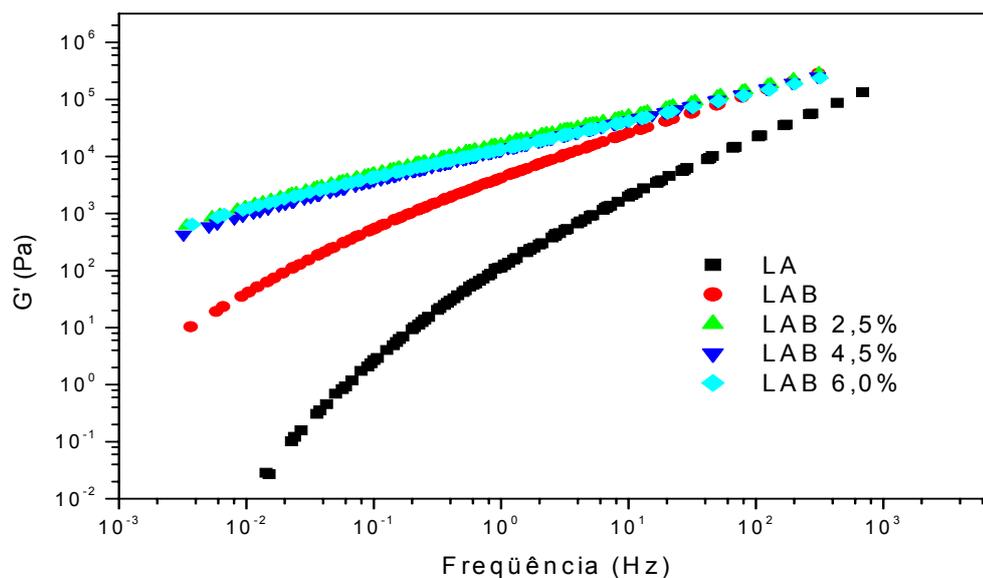


Figura 4.37. Curva mestra de LA e LAB estudada para observar o G' versus frequência na temperatura de referência de 60°C.

A Figura 4.38 apresenta a curva mestra do G^* com a frequência. Pode ser observado na região de baixas frequências que os valores de módulo complexo são maiores para as amostras modificadas. Isso pode indicar um inchamento da borracha com a temperatura ou distribuição de peso molecular, pois a presença do óleo aromático elevou o módulo para todas as amostras que continham óleo.

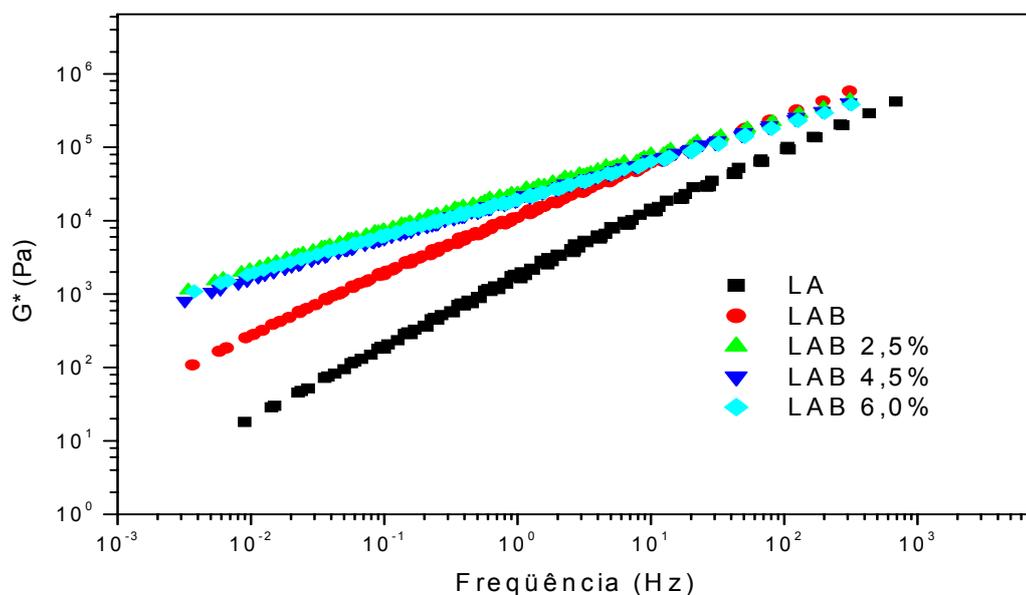


Figura 4.38. Curva mestra de LA e LAB estudada para observar o G^* versus frequência na temperatura de referência de 60°C.

A curva mestra com o comportamento do ângulo de fase em altas temperaturas pode ser observada na Figura 4.39. A elasticidade das amostras modificadas apresentou-se bastante superior à elasticidade do LA. Com a diminuição da temperatura ocorre a formação de um platô nas amostras modificadas com óleo.

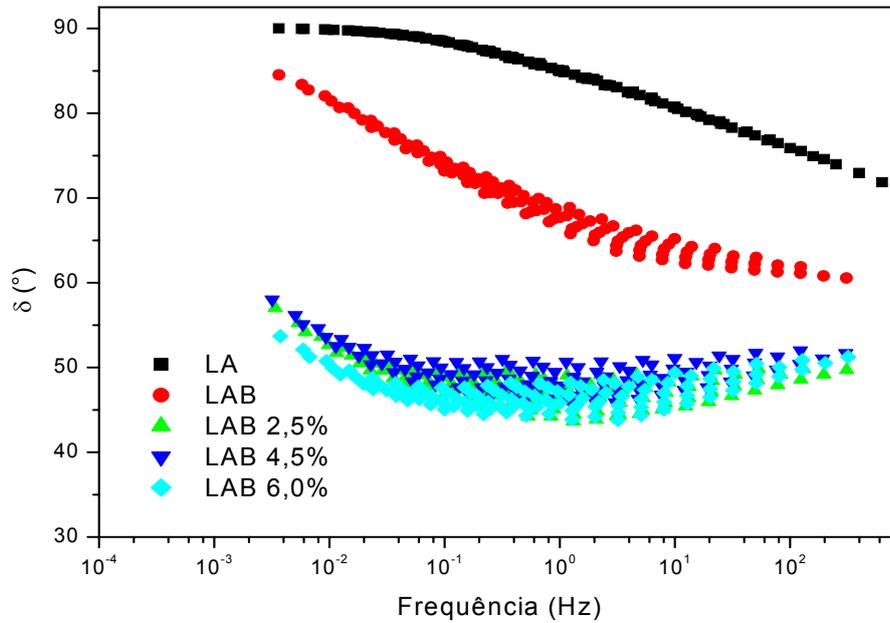


Figura 4.39. Curva mestra de LA e LAB estudada para observar o ângulo de fase *versus* frequência com temperatura de referência de 60°C.

4.4.3.8. Caracterização Reológica em Módulo DMA

A caracterização das amostras foi realizada em temperaturas baixas e intermediárias (-20 a 25°C). Nesse ensaio podem ser observadas deformações tridimensionais das amostras e mudança no comportamento molecular. A Figura 4.40 apresenta uma varredura de deformação em frequências de 5 e 10Hz. Não foram observadas diferenças significativas, então se utilizou a última frequência para todos os ensaios. Foi observada a temperatura em que o LA se comporta como um material em forma gel, ou seja, quando ocorre o cruzamento entre o módulo elástico e o módulo viscoso. Na Figura 4.41 foi observado um comportamento de gel ($G' = G''$; $\delta = 45^\circ$) para o LA a uma temperatura de 10°C e frequência 1,6Hz e $G' = G'' = 3,5 \times 10^7$ PA.

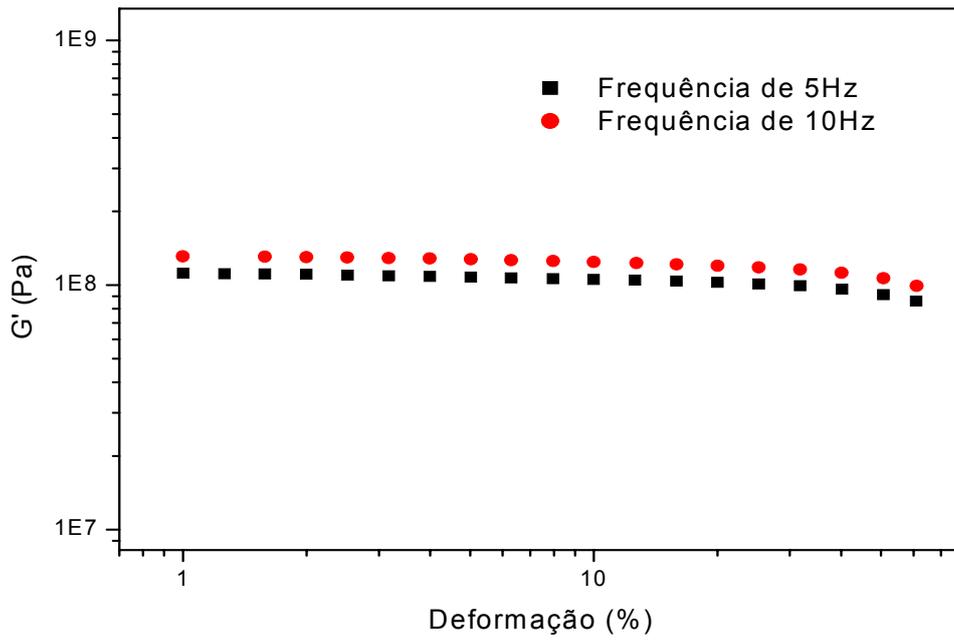


Figura 4.40. G' versus deformação do LA a 10°C.

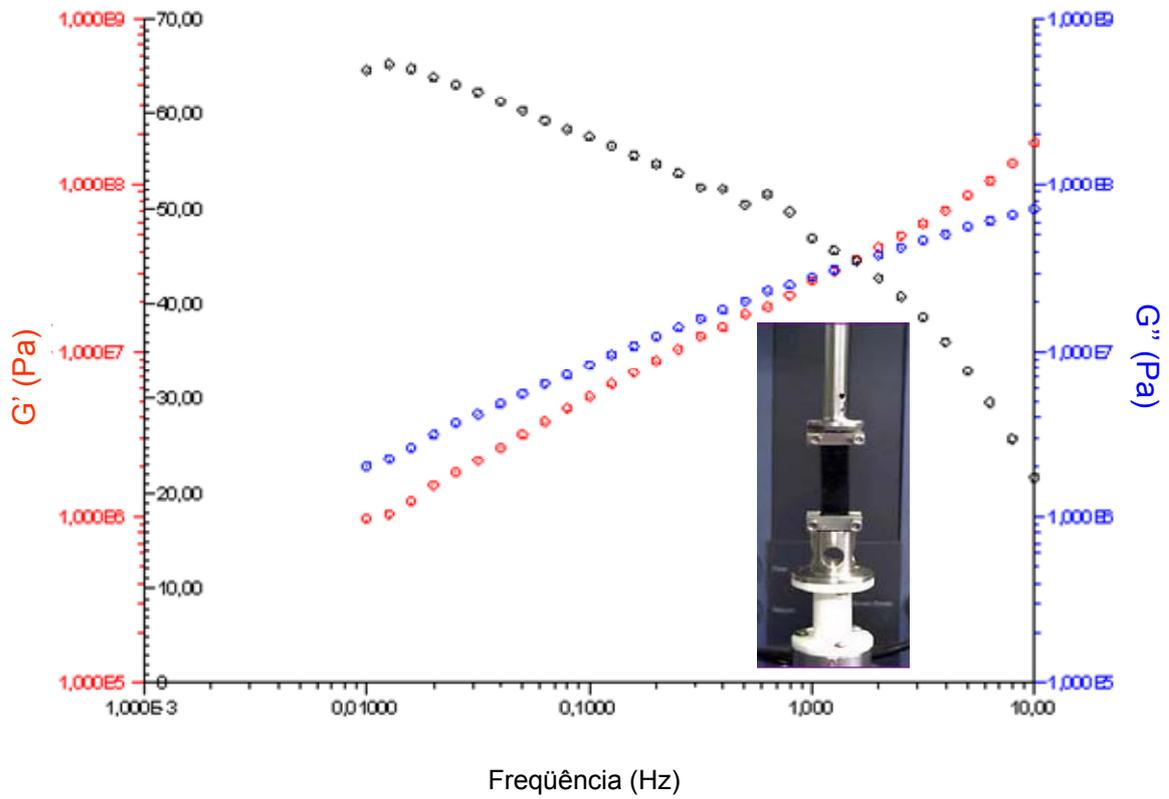


Figura 4.41. Comportamento gel do LA a 10°C.

4.4.3.9. Curva Mestre do LA e LAB em Temperaturas Baixas e Intermediárias (-20 a 25°C) em Módulo DMA

A Figura 4.42 (a, b, c, d) apresenta o comportamento elástico e viscoso para o LA e LAB com diferentes teores de óleo. Nas temperaturas baixas pode ser observada uma predominância de comportamento elástico para todas as amostras estudadas. Na região de 10 a 20°C pode ser observado comportamento elástico e com a região de transição vítrea para cada amostra, ou seja, onde ocorre o encontro da componente elástica com a componente viscosa.

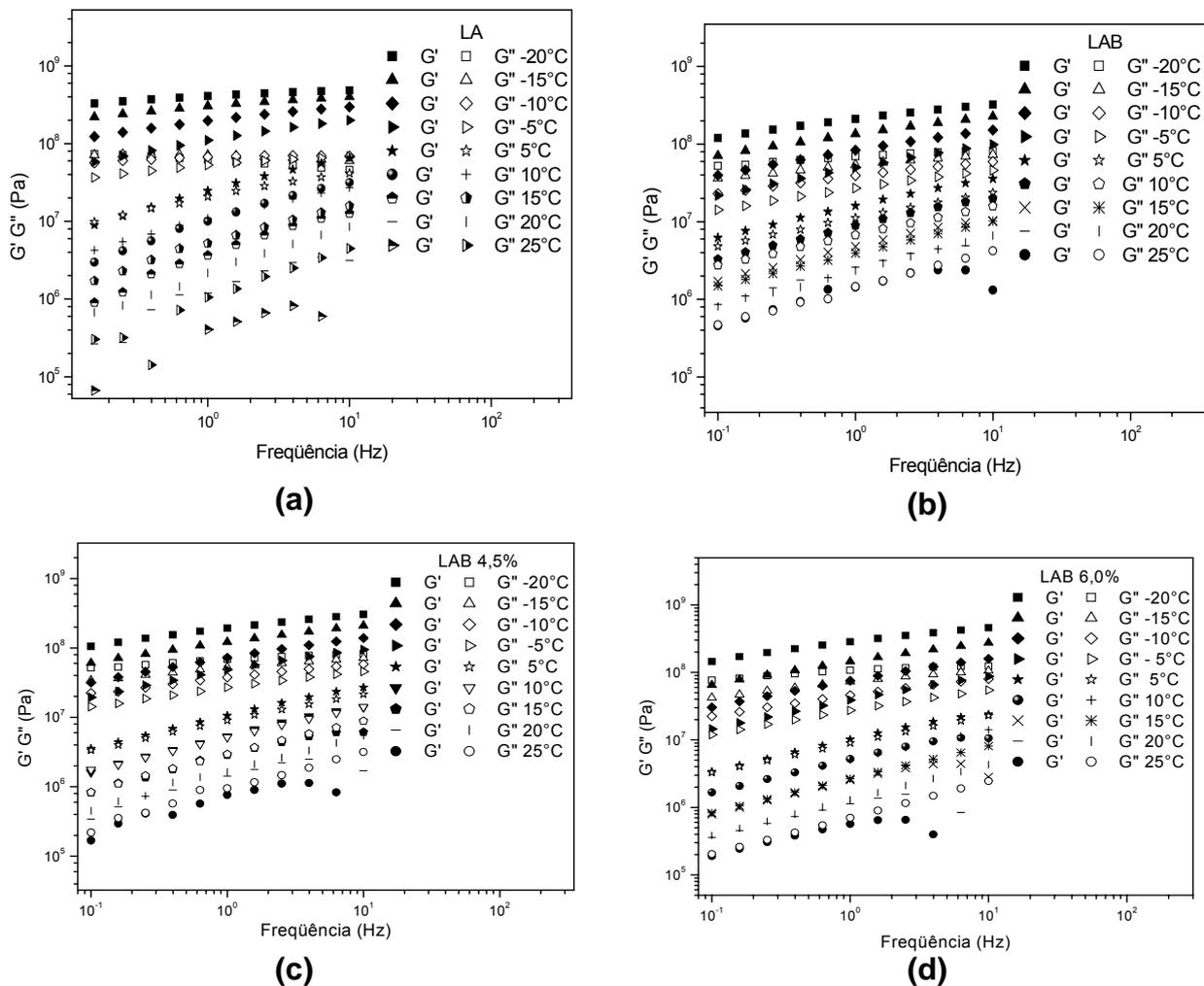


Figura 4.42. G' e G'' versus frequência: (a) LA, (b) LAB, (c) LAB 4,5%, (d) LAB 6,0% em diferentes temperaturas.

A curva mestre para as amostras em módulo DMA está representada na Figura 4.43. Na região de baixas temperaturas (altas frequências) pode ser observado um comportamento mais estável para as amostras modificadas. Uma diminuição

no módulo complexo foi observada na região de freqüências intermediárias. Em altas freqüências, foi observada uma diminuição na zona vítrea. Pode-se atribuir aos LABs características de alta resistência, quando aplicados em condições de baixas temperaturas. A Figura 4.44 apresenta o comportamento elástico em módulo DMA na região de altas temperaturas (baixas freqüências). Pode ser observada uma maior elasticidade e menor instabilidade nas amostras modificadas. Em baixas temperaturas as amostras modificadas apresentaram um maior ângulo de fase. Isso pode indicar uma maior resistência a trincamento por fadiga nessa faixa temperatura.

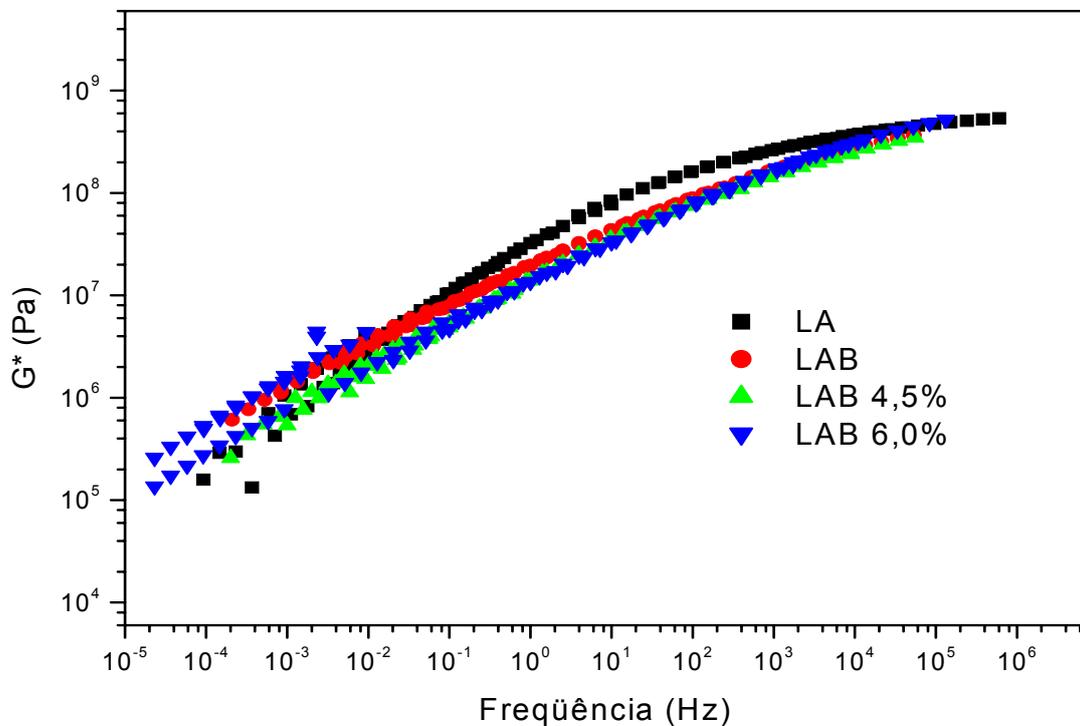


Figura 4.43. Curva mestra de LA e LAB estudada em módulo DMA para observar o G^* versus freqüência na temperatura de referência de 5°C .

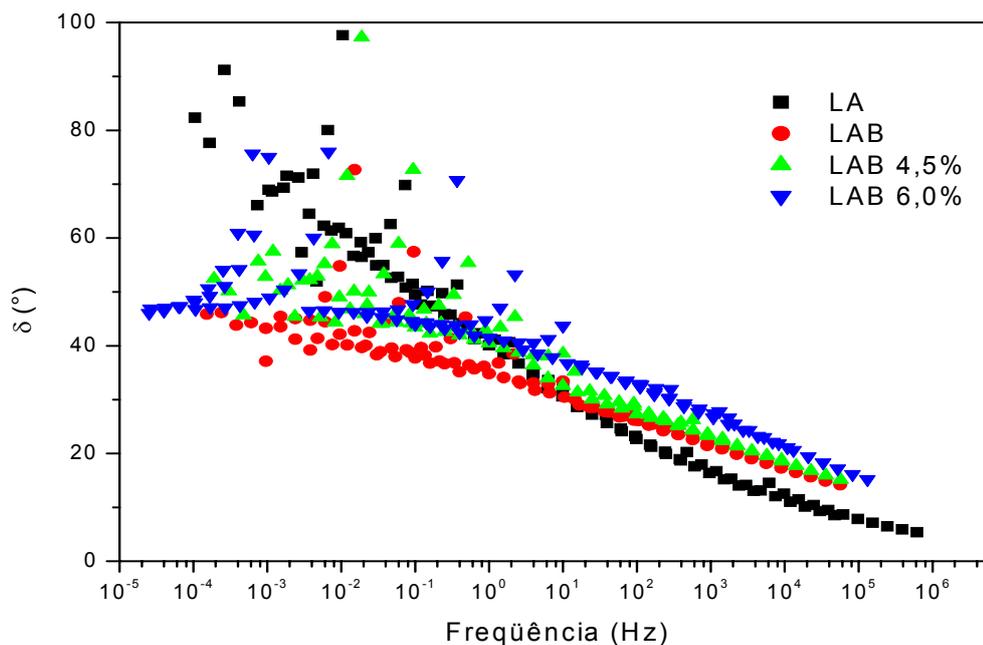


Figura 4.44. Curva mestra de LA e LABs em módulo DMA para observar o ângulo de fase *versus* frequência na temperatura de referência de 5°C.

4.5. Caracterização do Ligante Asfalto-Borracha Comercial

4.5.1. Viscosidade Brookfield e Parâmetros Reológicos

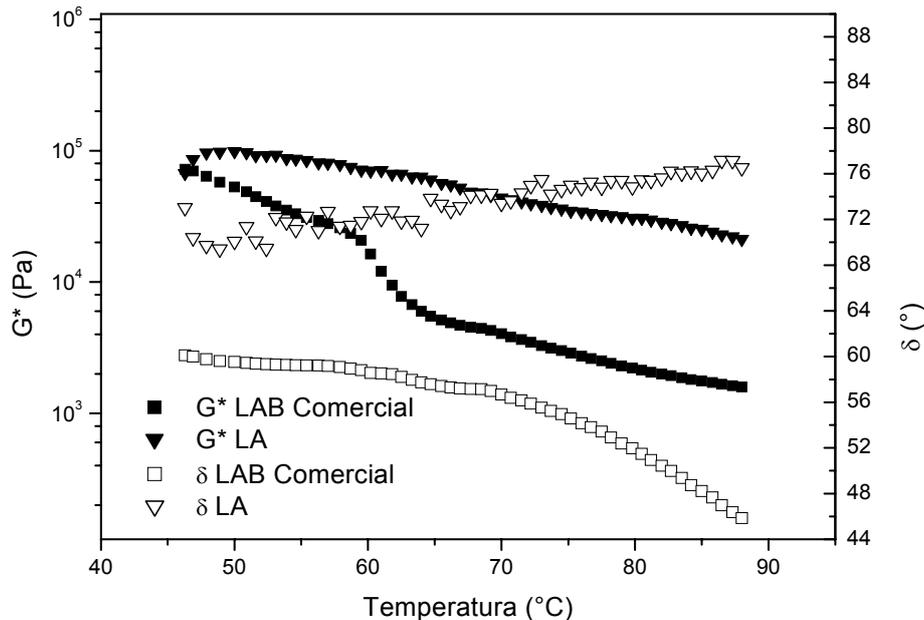
Os resultados de viscosidades e dos parâmetros reológicos (G^* , $G^*/\text{sen}\delta$ e δ) para o LAB comercial e LA estão representados na Tabela 4.12. Pode ser observado um aumento na viscosidade e um aumento no desempenho em todas as temperaturas para o LAB comercial e um aumento na elasticidade.

Tabela 4.12. Parâmetros reológicos e viscosidade para o LA e LAB comercial.

Ensaio	LA 50-70	LAB Comercial
Viscosidade 135°C (cP)	485	1225
Viscosidade 150°C (cP)	235	625
Viscosidade 175°C (cP)	88	287
Avaliação no DSR		
G^* (Pa)	1.088	1.084
T (°C) [$G^*/\text{sen}\delta \geq 1,0$ kPa]	82	88
Ângulo de fase (δ)	86	56
$G^*/\text{sen}\delta$ a 64°C (kPa)	8.159	6.962
$G^*/\text{sen}\delta$ a 70°C (kPa)	3.999	4.144

4.5.2. Ensaio Dinâmico-Mecânico

Uma análise do módulo complexo e do ângulo de fase foi observada para as amostras modificadas, bem como para o LA (Figura 4.45). Em temperaturas intermediárias o LAB comercial se apresentou mais elástico e, à medida que a temperatura aumentou, foi observada uma diminuição do ângulo de fase.



4.45. Comportamento reológico entre o G^* e δ : LAB comercial e LA.

4.5.3. Estabilidade à Estocagem

A Figura 4.46 apresenta G^* e δ para o LAB comercial antes e após a estocagem com a seção superior (topo) e inferior (fundo) contida em um tubo. G^* apresenta valores maiores na parte inferior, o que pode ser uma indicação de maior quantidade de borracha nessa região. Parte da borracha fica intumescida e sedimenta. O índice de separação (I_s) da borracha do LAB comercial é medido, dividindo-se o $\log G^*$ do fundo pelo $\log G^*$ do topo. Obteve-se 1,2165 e 0,7499 para estes parâmetros nas frequências de 1 e 10 rad/s, respectivamente. Observa-se o comportamento elástico ou viscoso das fases do LA modificado após estocagem. No topo, $\delta = 90^\circ$ para baixas frequências, indicando um líquido puramente viscoso e na parte inferior δ se aproxima de zero, se comportando como um sólido elástico ideal. A Figura 4.47 apresenta uma maior deformação em altas temperaturas para a região do topo. Em baixas temperaturas não se observa

diferença entre o topo e o fundo. O δ em função da temperatura pode ser observado na Figura 4.48. Em baixas temperaturas não ocorreram diferenças entre as regiões do topo e do fundo. Em altas temperaturas o topo apresenta maiores valores de δ , pode ser atribuído a uma menor quantidade de borracha contida nessa região.

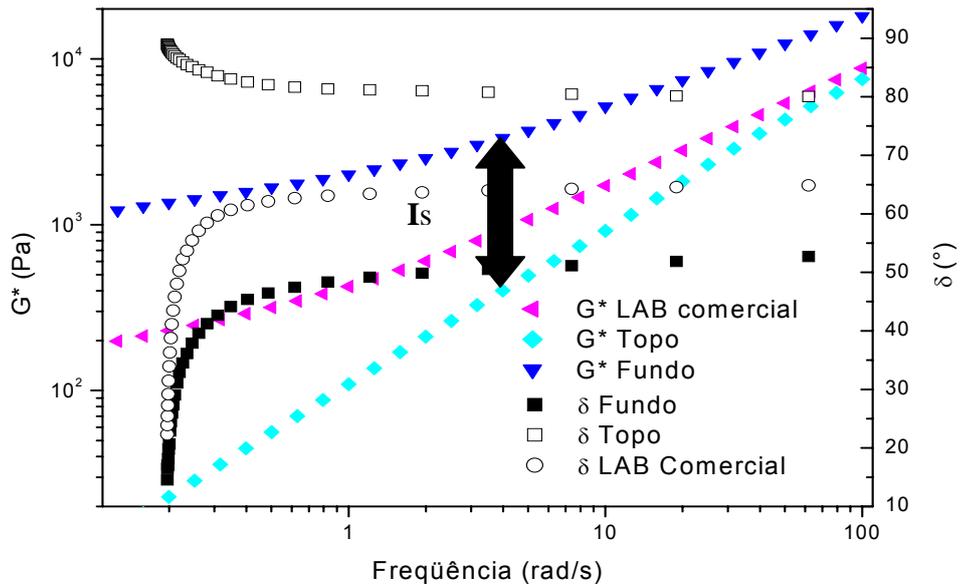


Figura 4.46. G^* e δ versus frequência a 80°C do LAB comercial.

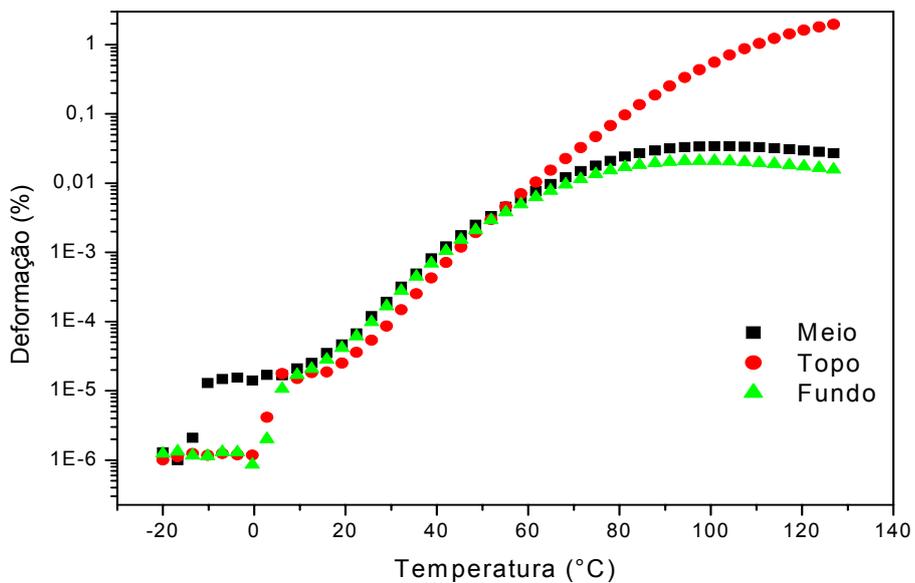


Figura 4.47. Deformação versus temperatura do LAB comercial após a estocagem por 24 horas a 180°C.

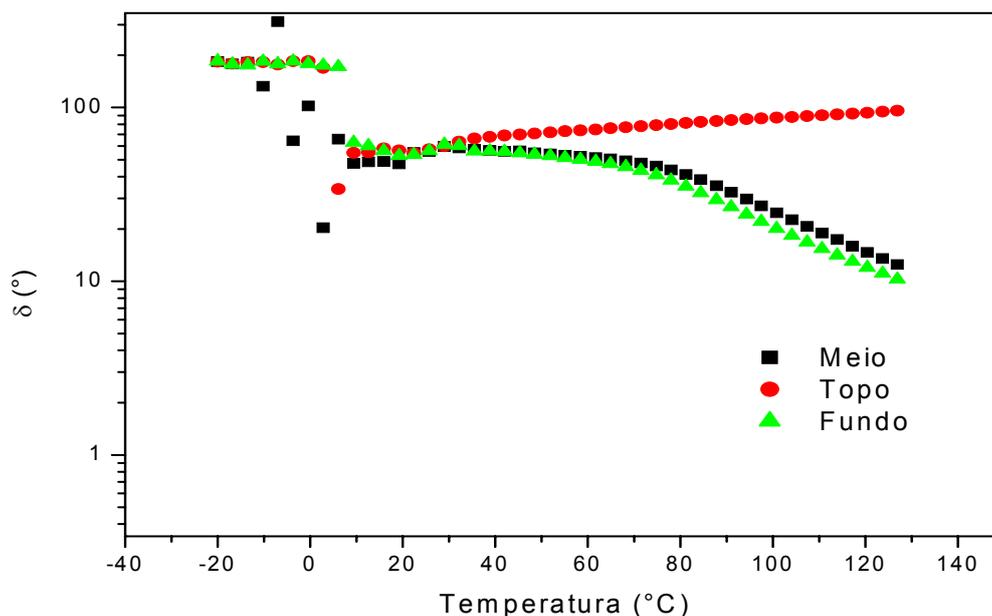


Figura 4.48. Ângulo de fase *versus* temperatura do LAB comercial após a estocagem por 24 horas a 180°C.

4.5.4. Região de Viscoelasticidade Linear para LA e LAB Comercial em Temperaturas Intermediárias

O estudo da região de viscoelasticidade linear para o LA e o LAB comercial pode ser observado na Figura 4.49. Observou-se na temperatura de 20°C que o LAB comercial por ser mais elástico pode ter se deformado mais rápido a 40°C e resistiu a uma deformação acima de 10%. Na Figura 4.50 pode ser observado que quando se aumentou a temperatura ocorreu uma instabilidade das amostras. O LA e o LAB comercial apresentam comportamentos semelhantes. Isso pode indicar que o LA puro utilizado na mistura do LAB comercial e o LAB produzido em laboratório apresentam consistências diferentes.

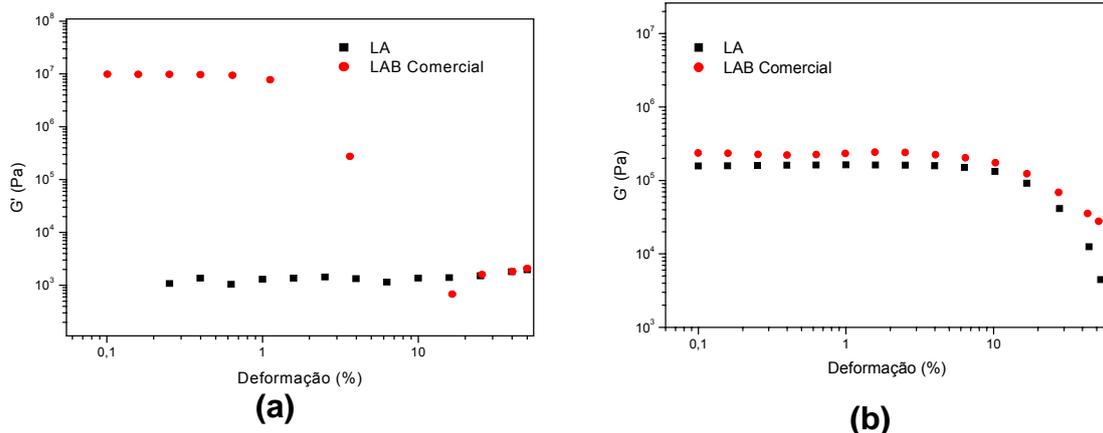


Figura 4.49. Região de viscoelasticidade linear para o LAB comercial e o LA em temperaturas de 20 (a) e 40°C (b).

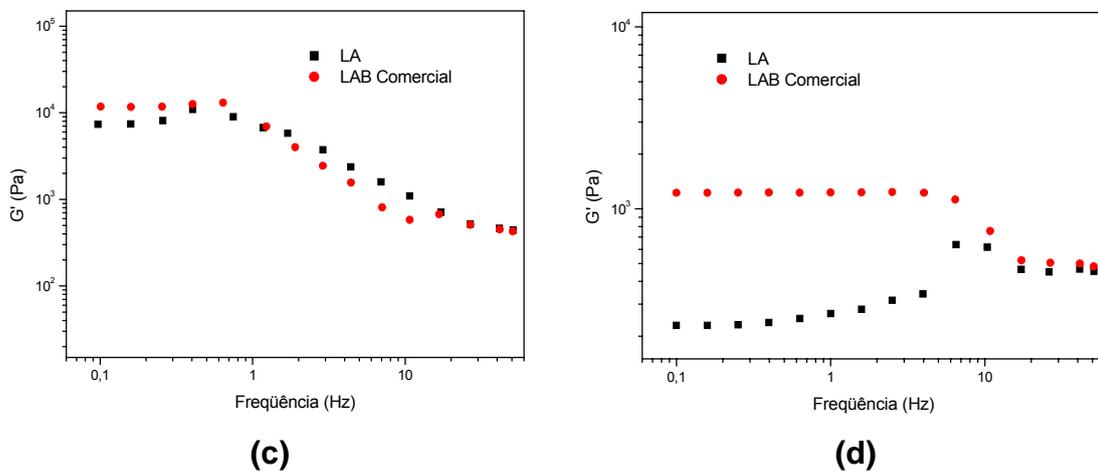


Figura 4.50. Região de viscoelasticidade linear para o LAB comercial e o LA em temperaturas de 60 e 80°C.

As Tabelas 4.13 e 4.14 apresentam a relação de tensões geradas com as deformações aplicadas em baixas temperaturas, intermediárias e altas temperaturas com as deformações aplicadas. Os valores de tensões foram semelhantes entre o LA e o LAB comercial em baixas temperaturas. Em altas temperaturas foi observada uma maior região de viscoelasticidade linear para o LAB comercial.

Tabela 4.13. Tensão inicial e final em diferentes temperaturas para o LA e LAB comercial em temperaturas baixas e intermediárias.

Ligante Asfáltico						
Temperatura (°C)	-20	-10	0,0	10	20	30
Tensão Inicial (Pa)	451	748	1666	3404	10370	1056
Tensão Final (Pa)	1,740E5	1,735E5	1,907E5	1,626E5	1,841E5	1,739E5
LAB Comercial						
Tensão Inicial (Pa)	2191	1231	4605	42110	14520	2476
Tensão Final (Pa)	1,763E5	1,737E5	1,744E5	1,746E5	1,741E5	1,738E5

Tabela 4.14. Tensão inicial e final em temperaturas altas para o LA e o LAB comercial em altas temperaturas.

Ligante Asfáltico						
Temperatura (°C)	40	50	60	70	80	90
Tensão Inicial (Pa)	671	124	38	11	4	3
Tensão Final (Pa)	1.029	829	849	836	829	859
LAB Comercial						
Tensão Inicial (Pa)	513	115	36	12	5	3
Tensão Final (Pa)	2.521	932	876	852	845	867

4.5.5. Curva Mestra do LA e do LAB Comercial em Temperaturas Baixas e Intermediárias (-10 a 40°C)

As curvas mestras nas temperaturas estudadas estão representadas nas Figuras 4.51 e 4.52. Na região de baixas temperaturas pode ser observado um aumento da elasticidade e esta aumenta com a frequência. Em baixas temperaturas esse aumento não é muito significativo. Na Figura 4.52 apresenta-se a curva mestra de G^* semelhante à Figura anterior, sendo que na região de baixas temperaturas o LAB comercial tende a formar uma região vítrea e um platô na mesma.

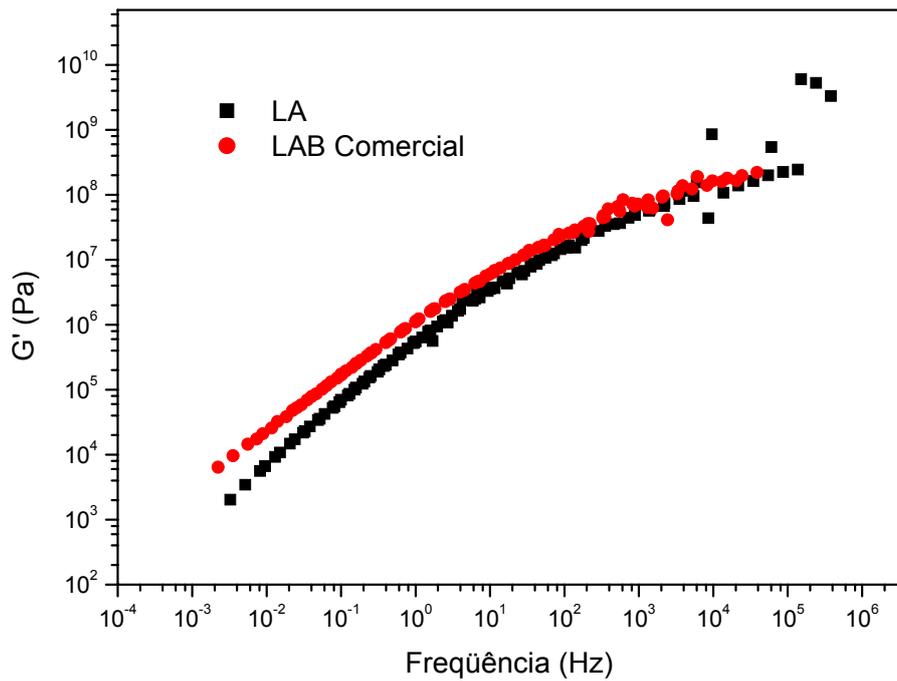


Figura 4.51. Curva mestra do módulo elástico (-10 a 40°C) de LA e LAB comercial estudada para observar o G' versus frequência com temperatura de referência de 25°C.

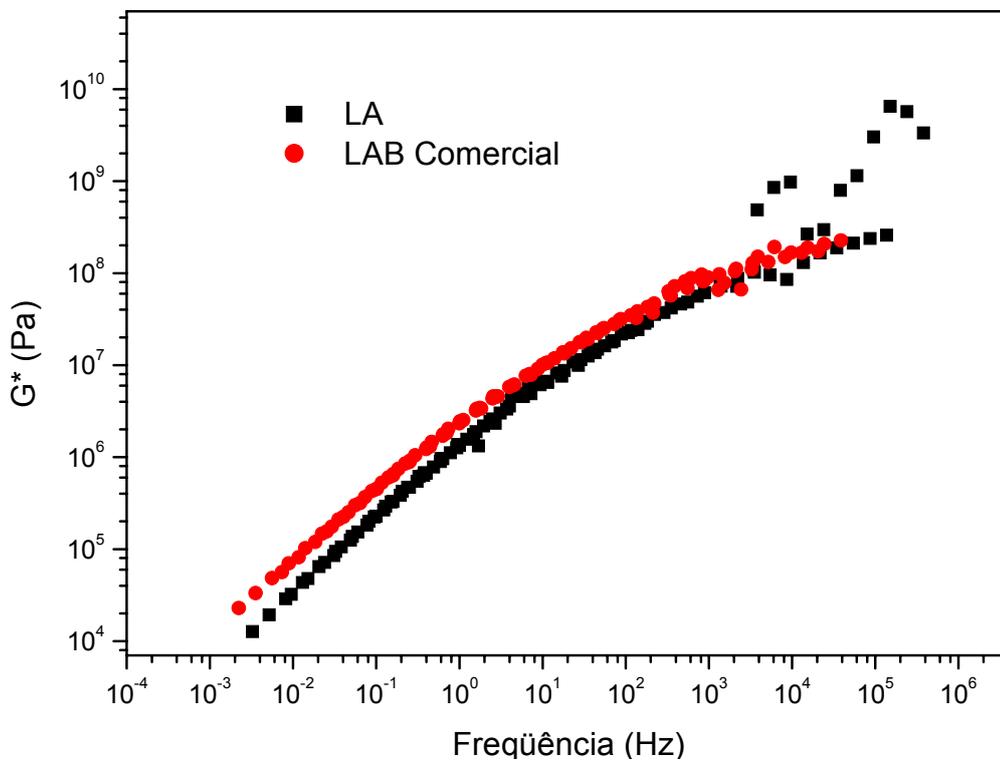


Figura 4.52. Curva mestra da rigidez (-10 a 40°C) de LA e LAB comercial estudada para observar o G^* versus frequência com temperatura de referência de 25°C.

A Figura 4.53 apresenta o comportamento do ângulo de fase para o LA e o LAB comercial, sendo que na região de baixas frequências ocorre uma tendência de formação de platô para o LAB comercial e em altas frequências a instabilidade na curva é menor para o ligante modificado. Isso pode indicar um favorecimento ao trincamento para o LA.

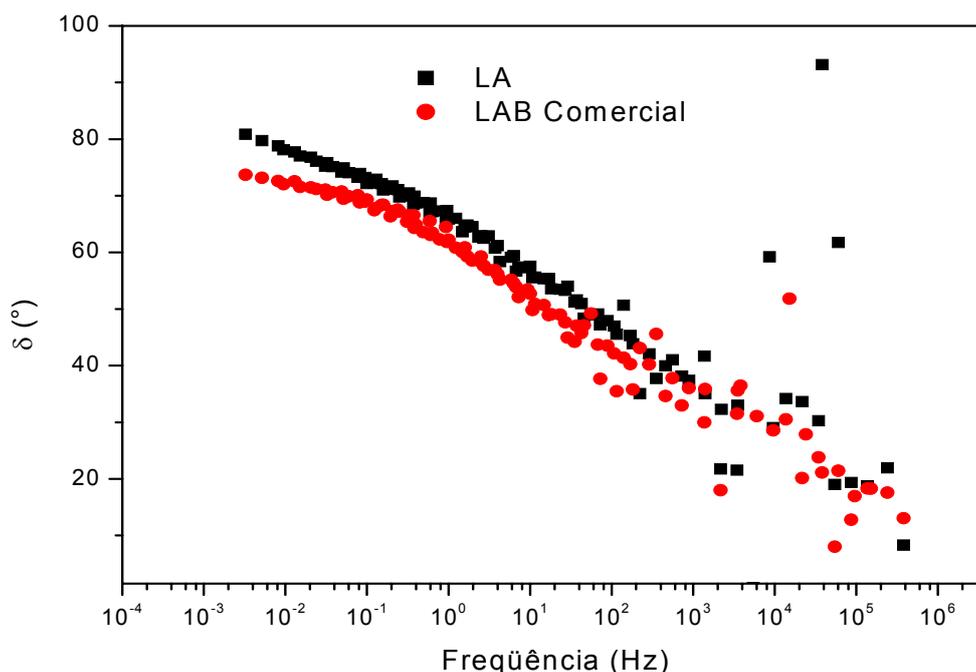


Figura 4.53. Curva mestra de LA e LAB comercial estudada para observar o comportamento do ângulo de fase com temperatura de referência de 25°C.

4.5.1.6. Curva Mestre do LA e LAB Comercial em Temperaturas Altas (45 a 85°C)

Em altas temperaturas podem ser observadas diferenças significantes no comportamento reológico das amostras de LA puro e LAB comercial (Figura 4.54). A amostra modificada apresenta um comportamento elástico diretamente proporcional à frequência, sem a zona de fluxo e apenas com a região de transição vítrea. A Figura 4.55 apresenta o comportamento do módulo complexo, sendo que em altas temperaturas a amostra modificada apresentou um maior valor de G^* e em baixas temperaturas não foram observadas diferenças significativas (Figura 4.55). A Figura 4.56 apresenta o comportamento do ângulo de fase e foram observadas mudanças significativas no comportamento desse

parâmetro. A formação de um platô pode ser observada claramente e isso pode ocorrer por causa da formação de rede polimérica formada entre o LA e a borracha dispersa na mistura.

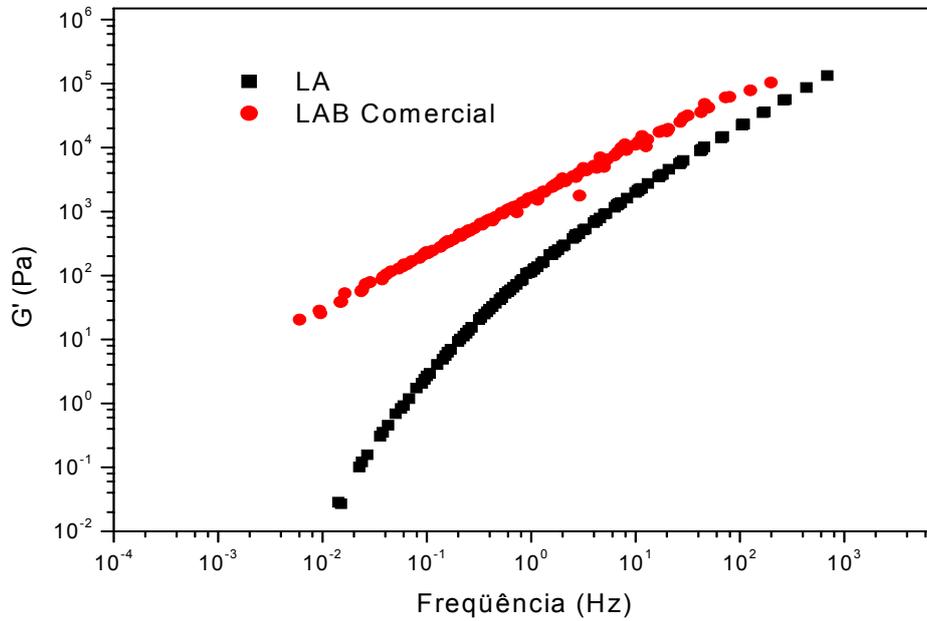


Figura 4.54. Curva mestra (45 a 85°) de LA e LAB comercial estudada para observar o comportamento do módulo de armazenamento com temperatura de referência de 60°C.

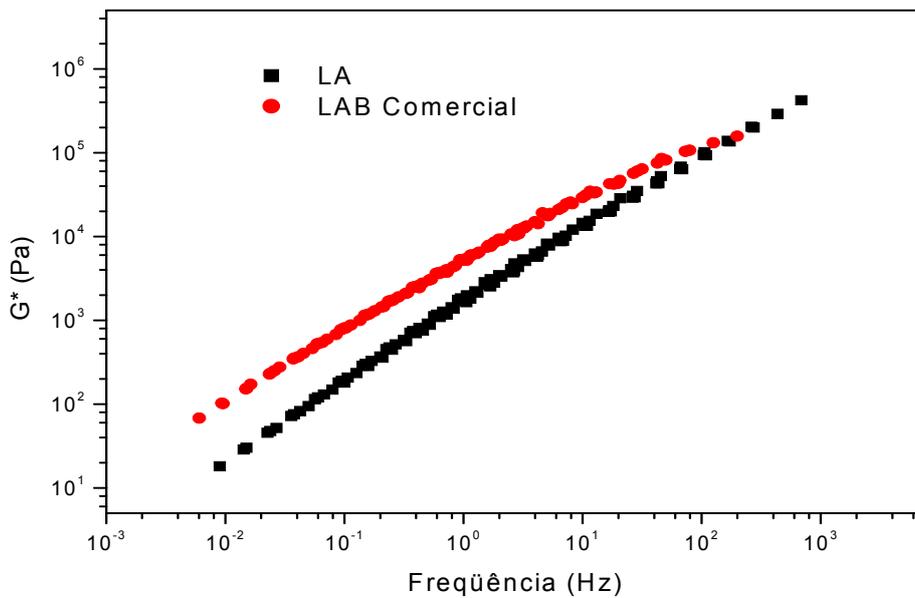


Figura 4.55. Curva mestra de LA e LAB comercial estudada para observar o comportamento do módulo complexo com temperatura de referência de 60°C.

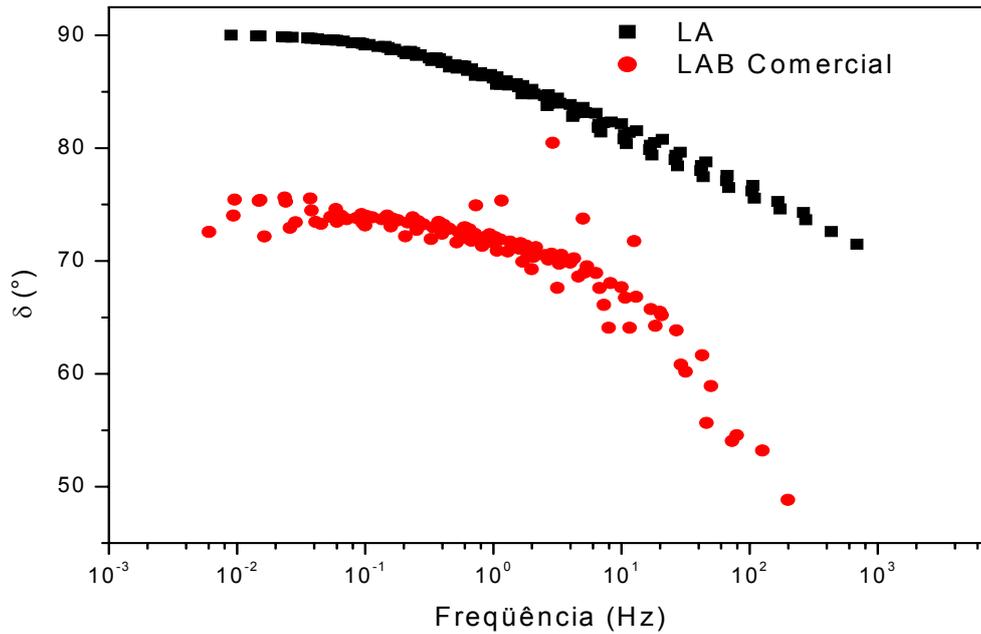


Figura 4.56. Curva mestra de LA e LAB comercial estudada para observar o comportamento do ângulo de fase com temperatura de referência de 60°C.

4.5.1.7. Curva Mestra do LA e LAB Comercial em Temperaturas Baixas e Intermediárias (-20 a 25°C) em Módulo DMA

Diferenças entre o LA e o LAB comercial em módulo DMA estão representadas nas Figuras 4.57, 4.58 e 4.59. Maiores valores na componente elástica podem ser observados para o LAB comercial em toda a faixa de temperatura estudada. Esse aumento foi mais significativo na região de temperaturas intermediárias (10 a 25°C). Na região de baixas temperaturas, observa-se uma tendência em se formar um platô. Observou-se uma dispersão nas duas amostras em altas temperaturas e com a diminuição da temperatura o LAB é mais elástico.

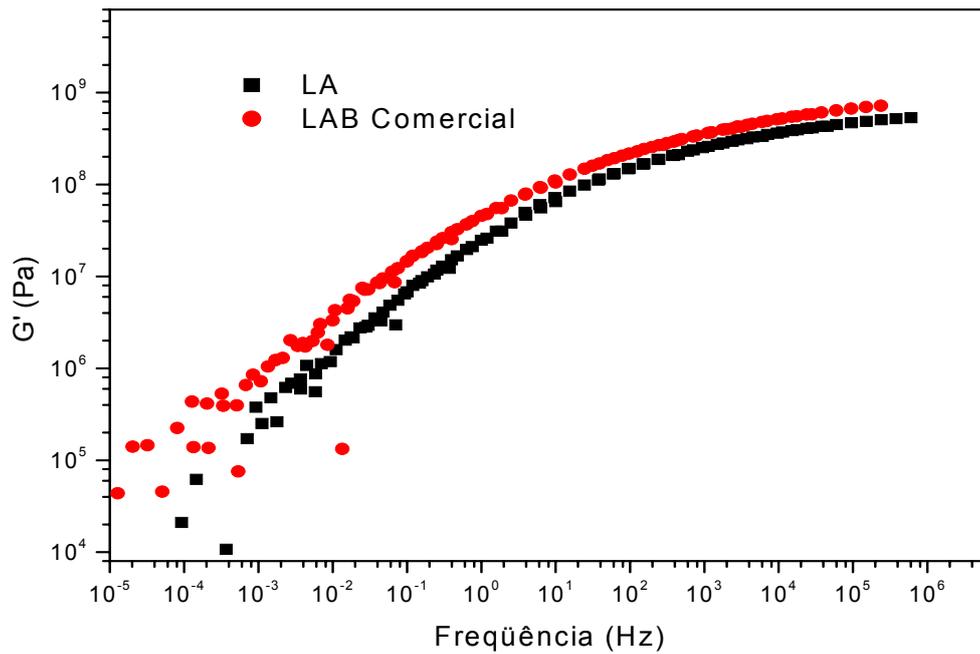


Figura 4.57. Curva mestra de LA e LAB comercial estudada para observar o comportamento do módulo de armazenamento com temperatura de referência de 5°C.

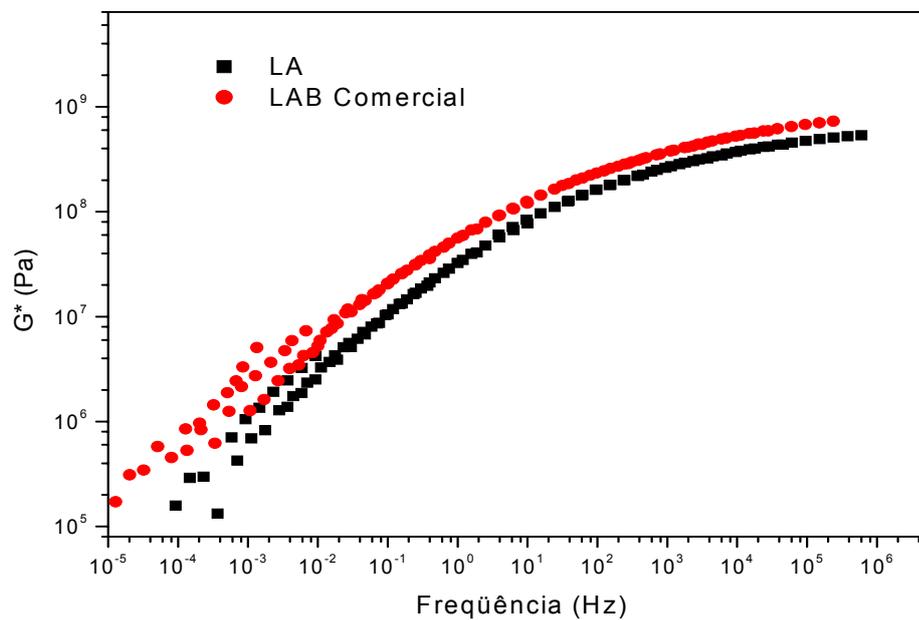


Figura 4.58. Curva mestra de LA e LAB comercial estudada para observar o comportamento do módulo complexo com temperatura de referência de 5°C.

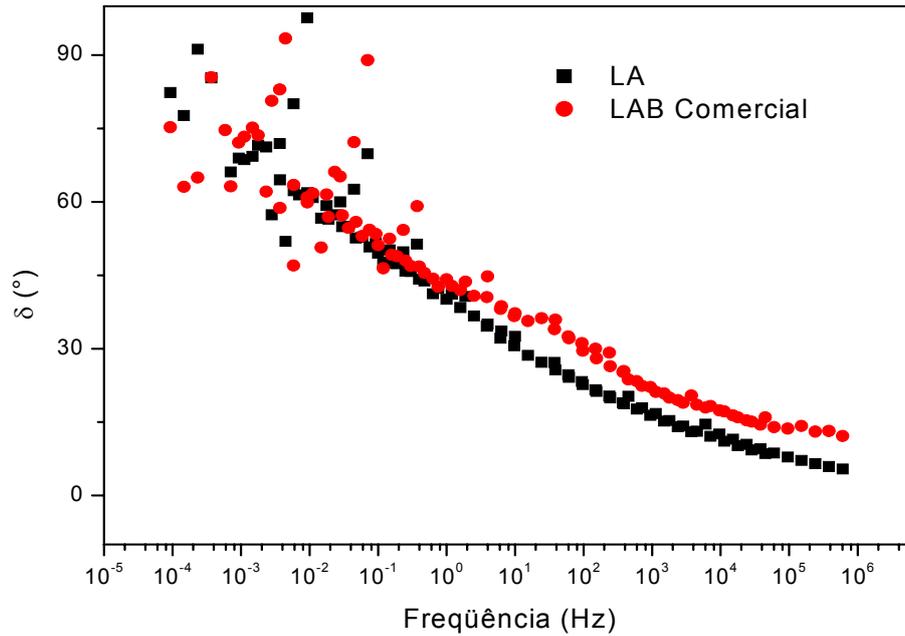


Figura 4.59. Curva mestra de LA e LAB comercial estudada para observar o comportamento do ângulo de fase com temperatura de referência de 5°C.

4.6. Avaliação entre Amostras Produzida em Laboratório e Amostra Comercial

4.6.1. Viscosidade Brookfield e Parâmetros Reológicos

O comportamento viscoso do LAB comercial e amostras produzidas em laboratório (LAB) estão representados na Figura 4.60. A viscosidade do LAB comercial é aproximadamente 600 centipoises (cP) e um comportamento de fluido Newtoniano é observado nessa temperatura. Pode ser notada uma significativa diferença entre a viscosidade das amostras produzidas em laboratório e a comercial. Essa diferença pode estar relacionada com o tipo de base do LA, variáveis utilizadas na preparação da mistura ou com a porcentagem de borracha. A Tabela 4.15 apresenta a viscosidade das amostras e parâmetros reológicos. Observa-se que tanto a viscosidade como os parâmetros reológicos das amostras produzidas em laboratório apresentaram valores superiores em relação à amostra comercial.

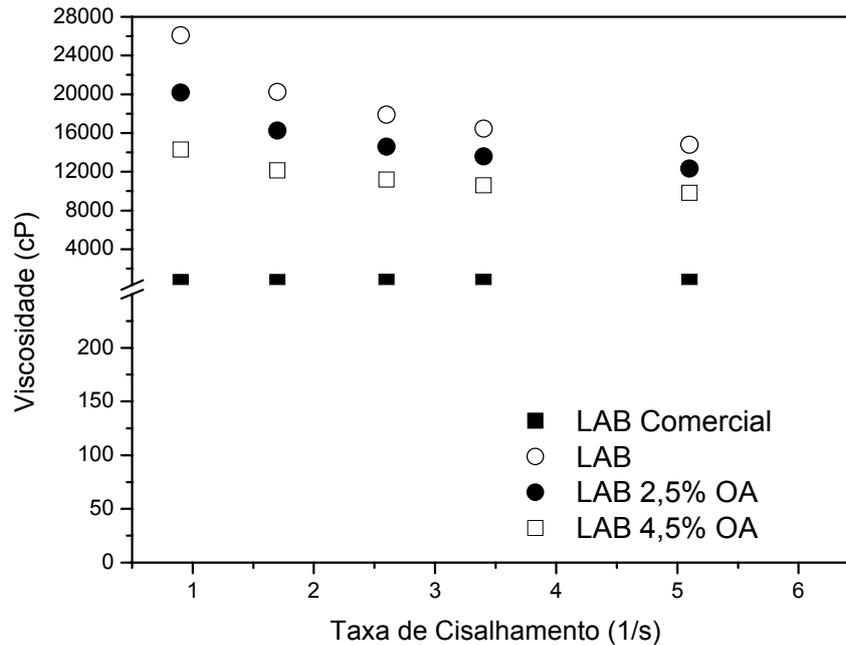


Figura 4.60. Comportamento viscoso a 150°C do LAB comercial e amostras produzidas em laboratório.

Tabela 4.15. Parâmetros reológicos para o LAB 4,5% e LAB comercial.

Ensaio	LAB 4,5% OA	LAB Comercial
Viscosidade 135°C (cP)	2.1650	1.225
Viscosidade 150°C (cP)	9.325	625
Viscosidade 175°C (cP)	3.365	287
Avaliação no DSR		
G* (Pa)	1.998	1.084
T (°C) [G*/senδ ≥ 1,0 kPa]	>88	88
Ângulo de fase (δ)	59	56
G*/senδ a 64°C (kPa)	13.321	6.962
G*/senδ a 70°C (kPa)	8.603	4.144

4.6.2. Estabilidade à Estocagem

Diferenças na estabilidade à estocagem foram observadas entre a amostra produzida em laboratório (LAB 4,5%) e o LAB comercial (Figura 4.61 e 4.62). Pode se observar uma maior segregação da borracha na amostra comercial em frequências baixas.

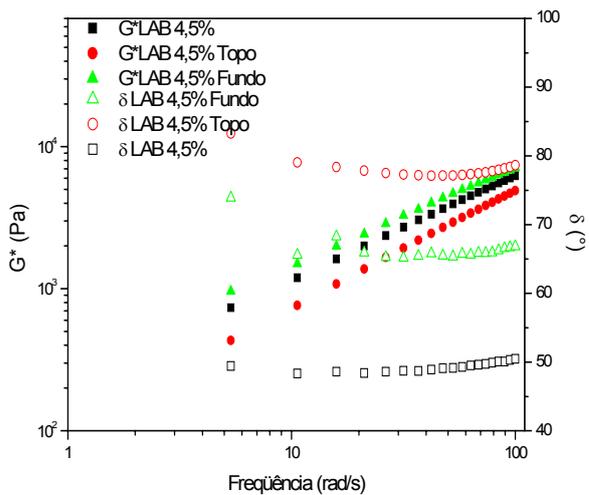


Figura 4.61. Estabilidade à estocagem de amostras produzidas em laboratório.

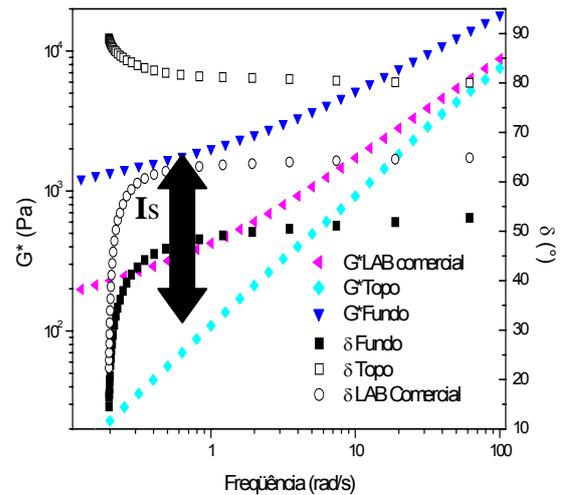


Figura 4.62. Estabilidade à estocagem do LAB comercial.

4.6.3. Ensaios Dinâmicos-Mecânicos

O comportamento do módulo complexo e do ângulo de fase das amostras produzidas em laboratório e comercial está representado na Figura 4.63. O ângulo aumenta com a presença do óleo, mas o ângulo de fase do LAB comercial aumenta e depois fica constante (pode associar que menores valores de G^* indicam maiores temperaturas). Uma variação instável pode ser observada para o LAB comercial em temperaturas intermediárias e torna-se constante à medida que a temperatura aumenta. O LAB comercial se apresentou menos elástico em relação às amostras produzidas laboratório, principalmente em altas temperaturas. Os valores de módulo complexo foram maiores com pouca variação para as amostras produzidas em laboratório. Isso indica uma maior resistência à deformação e maior elasticidade para as amostras produzidas em laboratório.

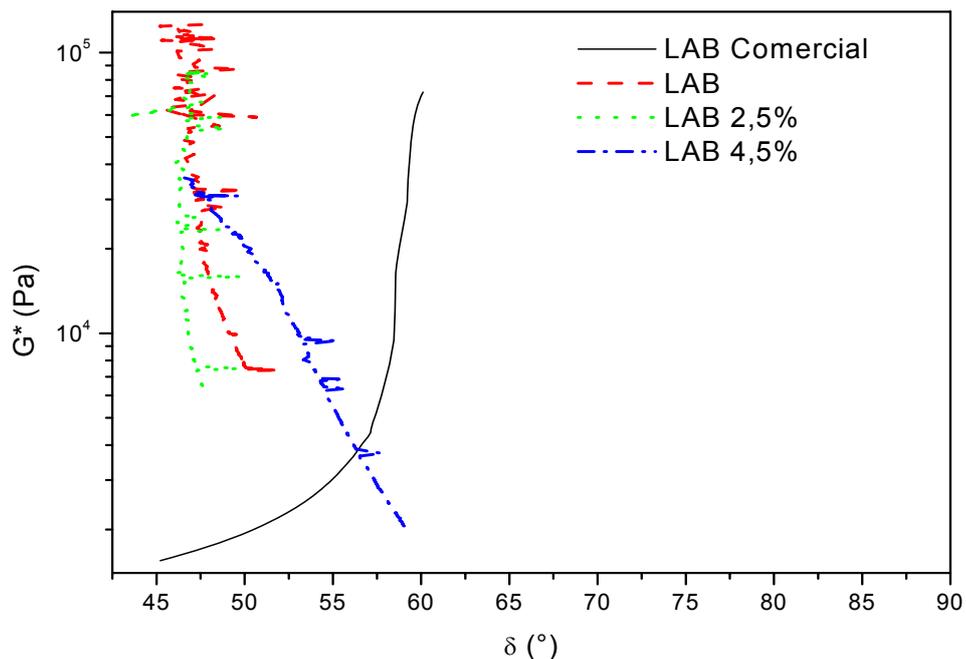


Figura 4.63. Diagrama de Black para LA e LAB variando o OA.

4.6.4. Região de Viscoelasticidade Linear em Temperaturas Baixas, Intermediárias e Altas

A Figura 4.64 representa a região de viscoelasticidade linear de amostras produzidas em laboratório na temperatura de 80°C. Observou-se que o LAB comercial apresentou uma deformação em aproximadamente 10%, sendo inferior aos LABs produzidos em laboratório. Essa amostra apresentou menor elasticidade em relação às outras amostras como LABs com 4,5 e 6,0% OA que não apresentaram deformação com aplicação de 50% de deformação. O LAB produzido em laboratório sem OA e com 2,5% de OA apresentaram deformação antes do LAB comercial em temperaturas mais baixas. Isso pode ter ocorrido porque a reação não foi completada ou a quantidade de óleo não foi suficiente. A Tabela 4.16 apresenta as tensões geradas em diferentes temperaturas para o LAB com 4,5% de OA e com o LAB comercial. As tensões geradas com a aplicação das deformações em toda faixa de temperatura baixa e intermediária estudada foram maiores para o ligante modificado maior teor de óleo. Em altas temperaturas, conforme indicada na Tabela 4.17, as tensões mais uma vez foram superiores para o LAB com 4,5% de OA.

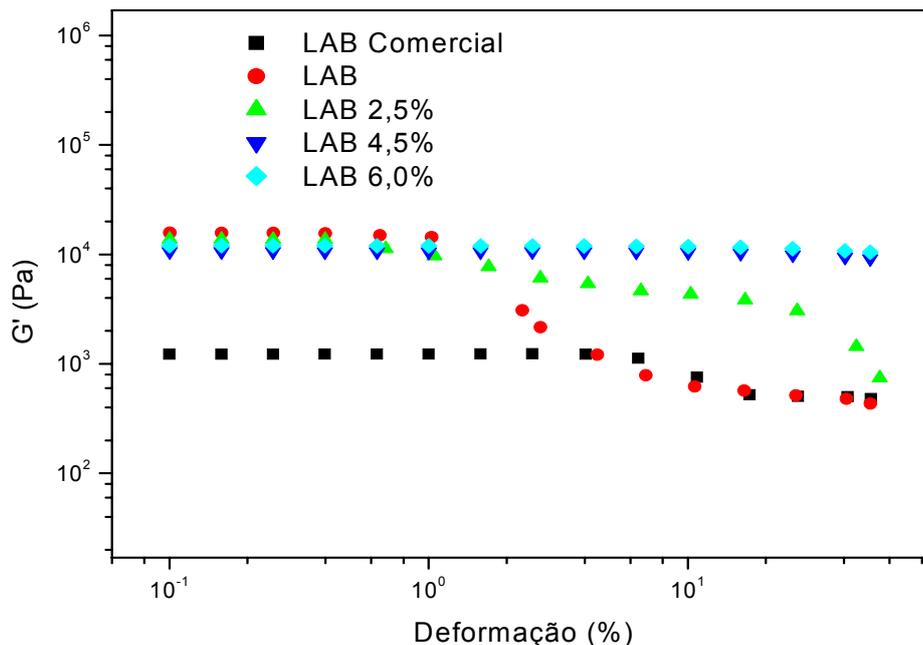


Figura 4.64. G' versus deformação a 80°C do LAB comercial e amostras produzidas em laboratório.

Tabela 4.16. Tensões iniciais e finais em diferentes temperaturas para o LAB comercial e LAB 4,5% em Temperaturas Baixas e Intermediárias.

LAB Comercial						
Temperatura (°C)	-20	-10	0	10	20	30
Tensão Inicial (Pa)	2.191	1.231	4.605	42.110	14.520	2.476
Tensão Final (Pa)	1,763E5	1,737E5	1,744E5	1,746E5	1,741E5	1,738E5
Ligante Modificado com 20% de Borracha e 4,5% de Óleo						
Tensão Inicial (Pa)	1,235E5	13710	22670	14930	4180	1041
Tensão Final (Pa)	1,748E5	1,751E5	1,751E5	1,745E5	2,935E5	2,013E5

Tabela 4.17. Tensão inicial e final em temperaturas altas para o LAB comercial e LAB 4,5% em altas temperaturas.

LAB Comercial						
Temperaturas (°C)	40	50	60	70	80	90
Tensão Inicial (Pa)	513	115	36	12	4,6	3
Tensão Final (Pa)	2.521	932	876	852	845	867
Ligante Modificado com 20% de Borracha e 4,5% de Óleo						
Tensão Inicial (Pa)	362	139	61	29	15	8
Tensão Final (Pa)	70.720	49.820	24.630	12.840	6.966	3.872

4.6.5. Curva Mestre em Temperaturas Baixas, Intermediárias e Altas

A Figura 4.65 apresenta a curva mestra das amostras produzidas em laboratório e do LAB comercial. Na região de baixas temperaturas podem ser observadas poucas diferenças no módulo complexo para todas as amostras. Pequenas diferenças podem ser observadas para o LAB com 2,5 e 6,0 % de OA em baixas

temperaturas e, com o aumento da freqüência (baixas temperaturas), foi observado um maior módulo para o LAB comercial e LAB. Essa maior rigidez deixa o material frágil e pode deixá-lo mais propício a trincamentos. O LAB com 4,5% de OA apresentou menores valores de módulo complexo em temperaturas intermediárias e baixas. Ele pode ser indicado tanto para baixas como para altas temperaturas. O comportamento do ângulo de fase na curva mestra pode ser observado na Figura 4.66. O LAB comercial apresentou-se menos elástico em temperaturas intermediárias e em baixas temperaturas não apresentou muita dispersão.

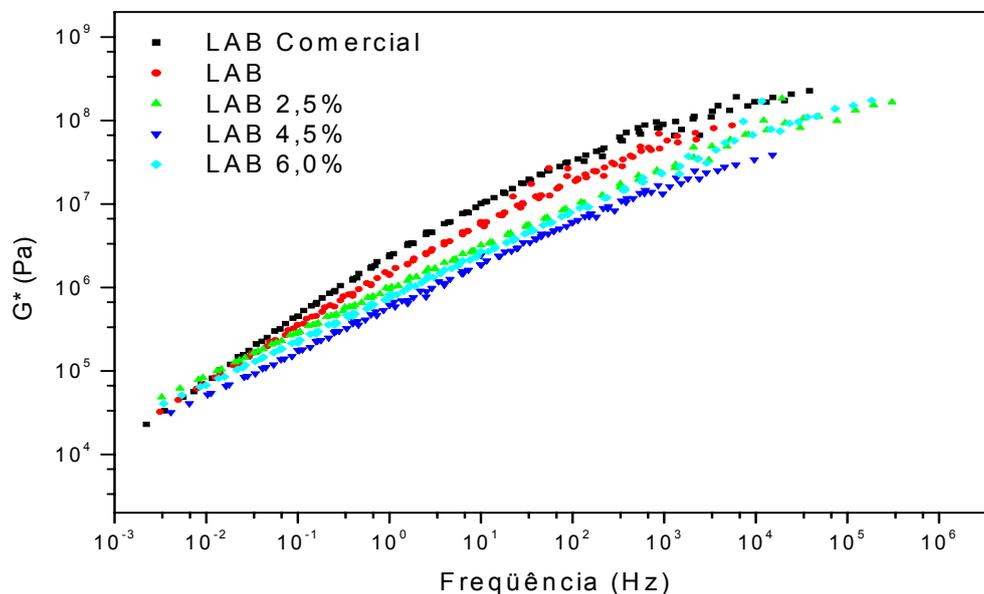


Figura 4.65. Curva mestra (-10 a 40°C) do LAB e do LAB comercial estudada para observar o comportamento do G^* com temperatura de referência de 25°C.

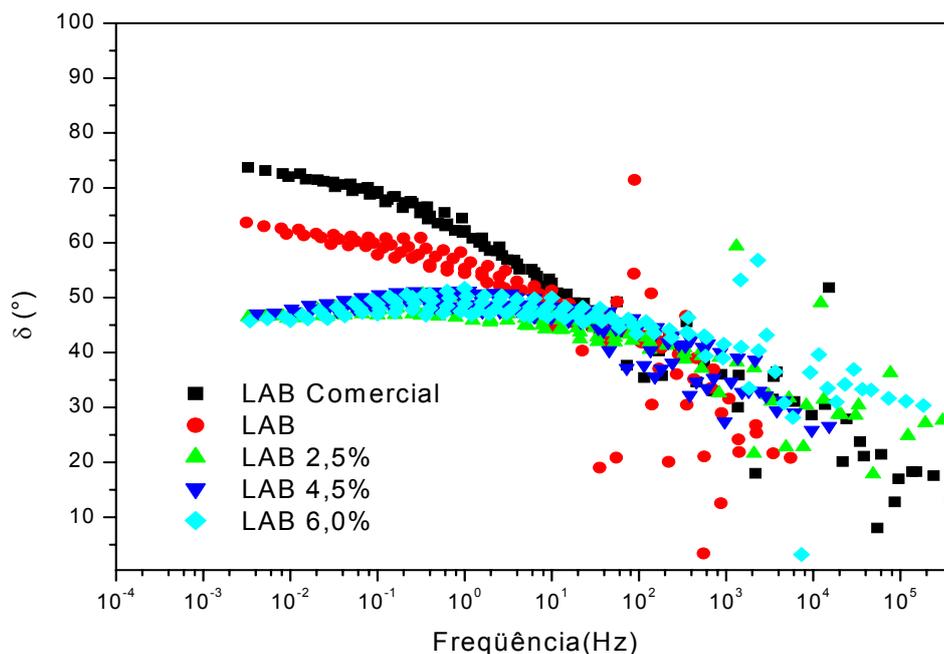


Figura 4.66. Curva mestra (-10 a 40°C) de LA e LAB comercial estudada para observar o comportamento do ângulo de fase com temperatura de referência de 25°C.

A Figura 4.67 apresenta a curva mestra em temperaturas intermediárias e em altas temperaturas. O LAB comercial apresentou-se menos rígido em todas as temperaturas estudadas e as amostras produzidas em laboratório apresentaram valores de módulo complexo superiores. Essas amostras podem ser indicadas para serem utilizadas em locais em que a temperatura do pavimento atinja valores elevados. O LAB sem OA apresentou um maior valor de módulo complexo, então o OA interferiu nas propriedades do LA ou na borracha. A Figura 4.68 apresenta o comportamento do ângulo de fase do LAB comercial e das amostras produzidas em laboratório. Observa-se que o LAB comercial apresentou-se menos elástico, mas formou a região de platô indicando formação de rede polimérica.

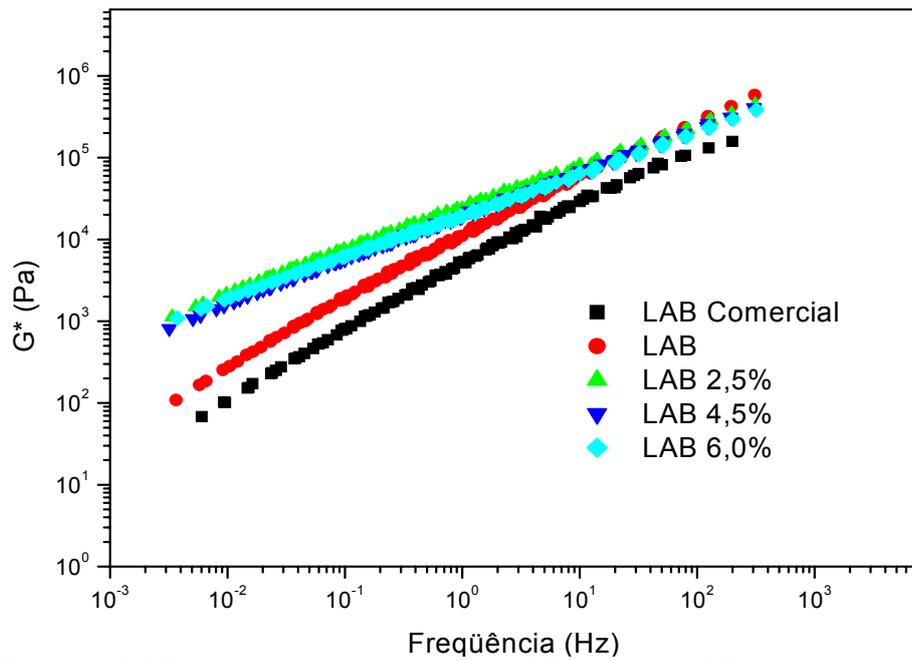


Figura 4.67. Curva mestra (40 a 85°C) de LAB comercial e amostras produzidas em laboratório estudada para observar o comportamento do G^* com temperatura de referência de 60°C.

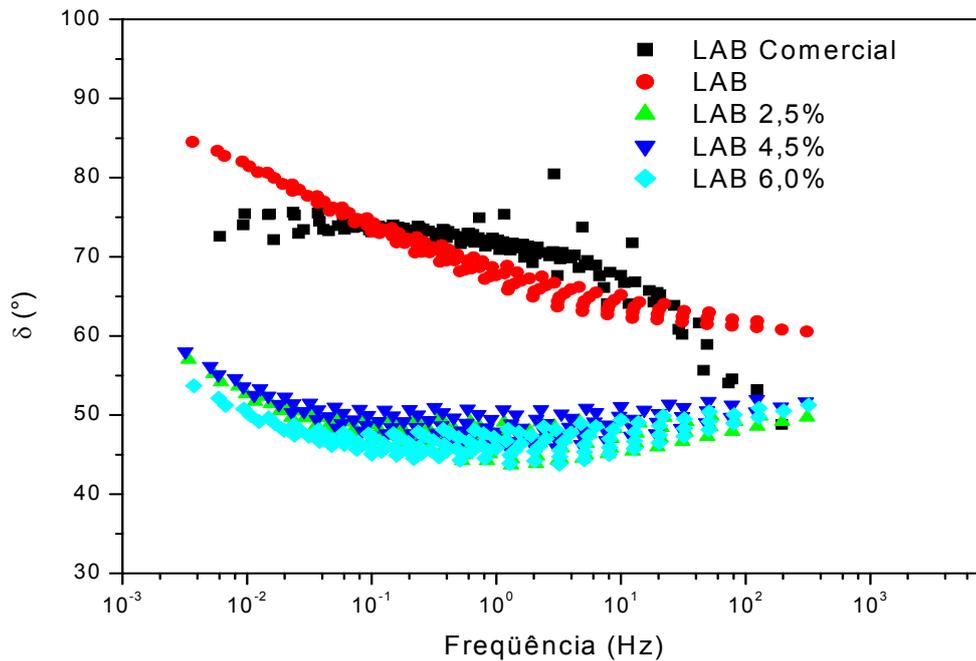


Figura 4.68. Curva mestra de LAB comercial e amostras produzidas em laboratório para observar o comportamento do ângulo de fase com temperatura de referência de 60°C.

4.6.6. Curva Mestre em Módulo DMA (-20 a 25°C)

O comportamento das amostras produzidas em laboratório e LAB comercial estão representados na Figura 4.69. Em temperaturas intermediárias podem ser observadas diferenças pouco significativas entre as amostras. Em baixas temperaturas foi observado um menor módulo de rigidez para as amostras produzidas em laboratório. Um destaque pode ser observado para a amostra com 4,5% de OA. Pode-se atribuir uma menor formação de frações cristalizáveis para esse efeito de diminuição do módulo de rigidez e isso pode indicar uma menor formação de trincas em baixas temperaturas. O efeito inverso pode ser observado na Figura 4.70, onde na região de baixas temperaturas pode-se observar uma maior elasticidade para o LAB comercial que pode trincar com mais facilidade.

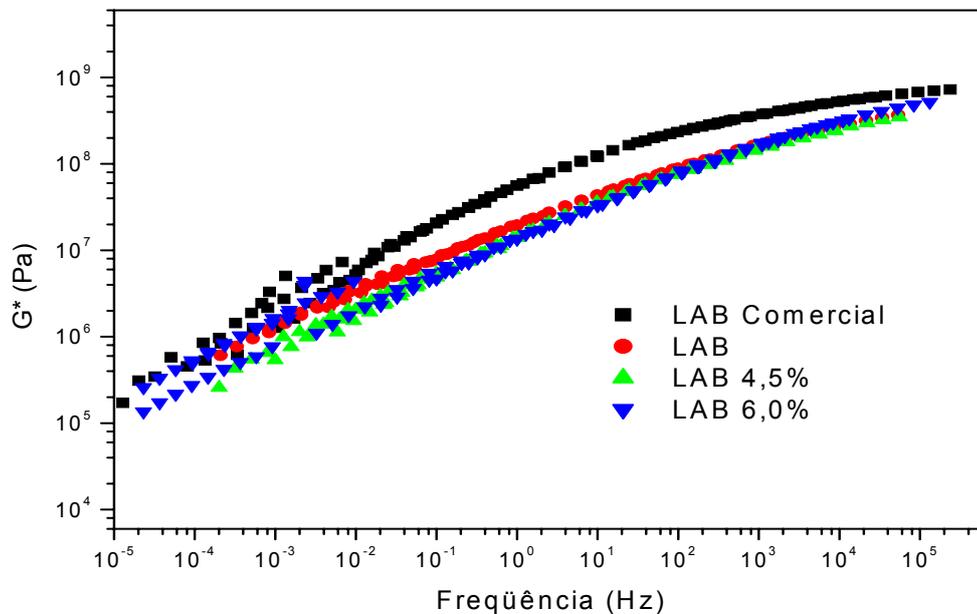


Figura 4.69. Curva mestra de LAB comercial e amostras produzidas em laboratório para observar o comportamento do G^* com temperatura de referência de 5°C.

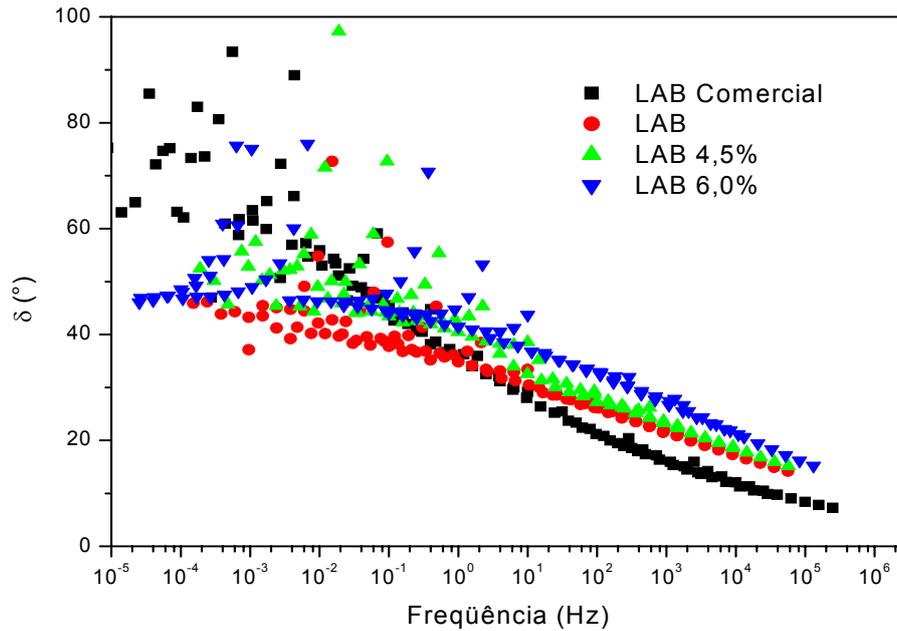
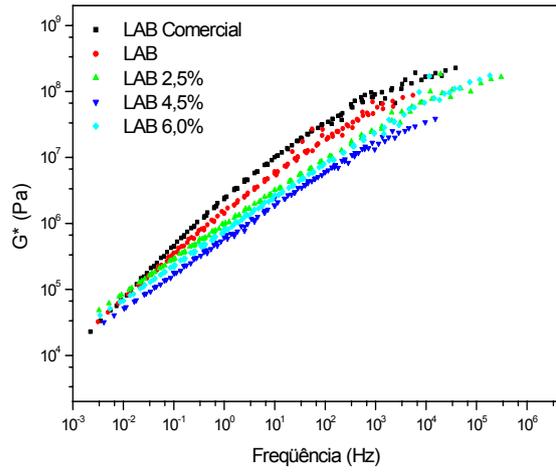


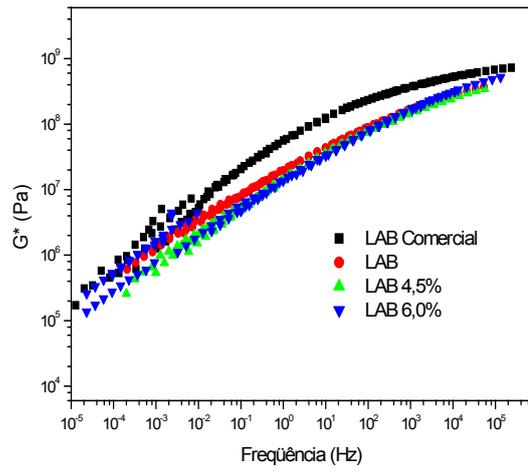
Figura 4.70. Curva mestra de LAB comercial e amostras produzidas em laboratório para observar o comportamento do G^* com temperatura de referência de 5°C.

4.6.7. Diferenças entre Curva Mestre Produzida com ensaio realizado em Geometria de Placas Paralelas e em Módulo DMA

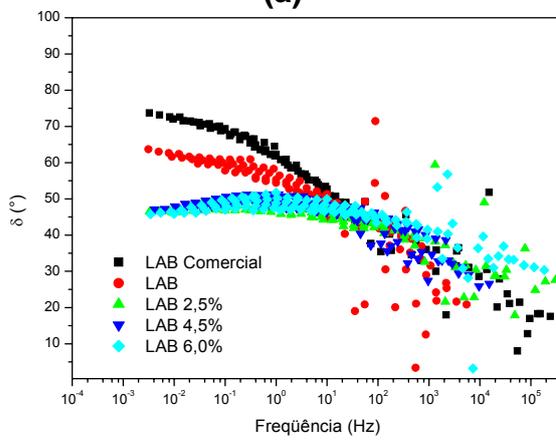
A Figura 4.71 apresenta ensaios realizados com geometrias de placas paralelas e torção em barra em temperaturas baixas. Em baixas temperaturas observaram-se diferenças entre os comportamentos das amostras ensaiadas em torção em barra e em placas paralelas. Na geometria de placas pode ser observada uma maior dispersão dos pontos. Isso pode ser evidenciado por um maior enrijecimento da amostra e pode ocorrer o descolamento da amostra da placa.



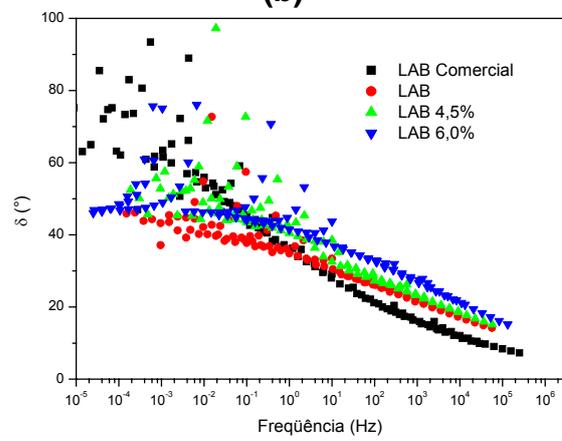
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.71. Os gráficos (a) e (c) foram realizados em placas paralelas; (b) e (d) em torção em barra.

CAPÍTULO V. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Nesse estudo foi realizada uma análise reológica e química de ligantes asfálticos modificados com borracha utilizando óleo aromático para enquadrar a viscosidade nas normas e especificações. Na borracha de pneu ocorre a quebra de ligações químicas duplas de modo que a torna mais rígida, característica que interfere nas propriedades reológicas do LA. Resultados sugerem a ocorrência de interações químicas quando a borracha é adicionada ao LA.

Através das curvas mestras observou-se que o ligante modificado apresentou menor valor de módulo complexo (rigidez) em baixas temperaturas (altas frequências) e intermediárias em comparação com o LA puro, o que pode indicar um menor trincamento nessas temperaturas. Em altas temperaturas (baixas frequências) foram observados maiores valores de módulo complexo do LAB em comparação com o LA puro, o que pode favorecer a uma maior resistência à deformação permanente para os ligantes modificados. Logo, esse ligante pode ser indicado para ser utilizado tanto em temperaturas baixas como em temperaturas elevadas.

Diferenças entre as curvas mestras construídas com geometrias de placas paralelas e torção em barra foram observadas. Obteve-se, para a curva mestra construída com geometria de torção em barra, menores dispersões dos pontos na região de altas frequências (baixas temperaturas) para todas as amostras investigadas, pura e modificadas. O comportamento do ângulo de fase nas curvas mestras construídas com a primeira geometria não apresentou dispersão nos pontos em baixas frequências (altas temperaturas) e ocorreu a formação de um platô. Portanto, a geometria de placas paralelas pode ser indicada para altas temperaturas e a geometria de torção em barra para baixas temperaturas, pois melhores resultados são obtidos com torção em barra neste segundo caso.

A região de viscoelasticidade linear foi maior para todas as amostras produzidas em laboratório quando comparadas com o LA e o LAB comercial. Para o LAB comercial, foi observado um comportamento semelhante ao LA puro. Os LABs com 4,5 e 6,0% de OA apresentaram maior resistência à deformação em toda a faixa estudada e principalmente na temperatura de 80°C. Isso indica que esse material produzido pode ter uma melhor aplicação em regiões com temperaturas elevadas. Os LABs produzidos em laboratório apresentaram melhor desempenho (deformação permanente e fadiga) quando comparado com o LAB comercial nas faixas de temperaturas e frequências estudadas, tendo uma relação direta com a quantidade de borracha e/ou do OA utilizado para regular a viscosidade. A região de viscoelasticidade linear do LAB comercial apresentou-se semelhante ao LA puro em toda a faixa de temperatura e frequências estudadas. As amostras produzidas em laboratório apresentaram desempenho superior em relação à amostra LAB comercial. Essas diferenças podem ser atribuídas ao tipo de LA e/ou aos teores de borracha utilizados na amostra de LAB comercial. Menores valores de ângulo de fase foram observados para amostras modificadas em relação ao LA e LAB comercial. Para as amostras modificadas em laboratório com óleo foi observada a formação de um platô, o que indica a formação de uma rede polimérica com maior elasticidade entre a borracha, o óleo aromático e o LA, indicando interações entre esses três componentes.

A estabilidade à estocagem foi melhor para o ligante modificado produzido em laboratório, pois foi observado um menor índice de segregação entre a borracha e o LA. Com isso, esse material pode ser estocado por mais tempo e conduzido para obras com menos risco de segregação quando aplicado nas misturas asfálticas. Conforme resultados apresentados, a separação entre as fases está diretamente relacionada com o desempenho do material modificado, pois a região que continha maior quantidade de partículas de borracha apresentou melhor desempenho, quando aplicado.

Com a adição da borracha ao LA foi observado um aumento da resistência ao processo de envelhecimento oxidativo, podendo estar isso relacionado com o

negro de fumo presente na borracha. Na composição do pneu é utilizada uma mistura de vários tipos de borracha, sendo que para a banda de rolamento é utilizada uma borracha mais resistente ao aquecimento e à tração. Na parte lateral do pneu é mais utilizado borracha resistente à fadiga, ou seja, com melhor elasticidade. Então se pode considerar uma variedade muito grande nos componentes químicos da borracha de pneu e esses componentes podem influenciar diretamente nas propriedades dos ligantes modificados.

5.1. Recomendações de Futuros Trabalhos

Diversos estudos podem ser realizados com os ligantes modificados com borracha de pneu, pois se trata de uma tecnologia limpa que possibilita um destino a esse resíduo e melhora do desempenho dos revestimentos asfálticos. Podem ser citadas as seguintes recomendações para futuros trabalhos:

- Produzir ligante asfalto-borracha com outros aditivos para deixar a viscosidade na faixa de especificação e com isso melhorar o escoamento;
- Estudar a simulação de envelhecimento em curto e em longo prazo de ligante asfalto-borracha com os aditivos e observar se existe interferência com os ligantes asfálticos;
- Produzir ligantes modificados com borracha com diferentes teores e diferentes tipos de borracha;
- Produzir misturas asfálticas com os ligantes modificados preparados e aplicar em um trecho experimental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. (2000) Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in Polymer Science*, v. 25, p. 909 – 948.
- AHMEDZADE, P.; YILMAZ, M. (2008) Effect of polyester resin additive on the properties of asphalt binders and mixtures. *Construction and Building Materials*, v. 22, p. 484 – 486.
- AIREY, G. D.; MOHAMMED, M. H.; FICHTER, C. (2008) Rheological characteristics of synthetic road binders. *Fuel* (Em correção).
- AIREY, G. D.; RAHIMZADEH, B. (2005) Combined bituminous binder and mixture linear rheological properties. *Construction and Building Materials*, v.18, p. 535 – 548.
- AIREY, G. D. (2004) Styrene butadiene styrene polymer modification of road bitumens. *Journal of Material Science*, v. 39, p. 951 – 959.
- AIREY, G. D. (2003) Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens. *Fuel*, v. 82, p. 1709 – 1719.
- AIREY, G. D. (2002) Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens. *Construction and Building Materials*, v. 16, p. 473 – 487.
- AKISETTY, C. K; LEE, S. J.; AMIRKHANIAN, S. N. (2007) High temperature properties of rubberized binders containing warm asphalt additives. *Construction and Building Materials*.
- AMARAL, S. C. (2000) Estudo de misturas asfálticas densas com agregados do estado do Pará, utilizando asfalto convencional (CAP-40) e asfalto modificado com polímero SBS (Betuflex B 65/60). Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 4402 (2002) *Standard test method for viscosity determination of asphalt at elevated temperatures using a rotational viscometer*.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 6373 (1999) *Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder*.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM 6114 (1997) *Standard Specification for Asphalt – Rubber Binder*.

- BADRE, S.; GONSALVES, C. C.; NORINGA, K.; GUSTAVSON, G.; MULLINS, O. C. (2006) Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen. *Fuel*, v. 85, p. 1 – 11.
- BAHIA, H. U.; HANSON, D. I.; ZENG, M.; ZHAI, H.; KHATRI, M. A.; ANDERSON, R. M. NCHRP 459 (2001) Characterization modified asphalt binders in Superpave mix design – *National Cooperative Highway Research Program (NCHRP)*.
- BALL, G. F. A. (2005) Effect of binder hardness on rate of texture change in chipseals. *Land Transport New Zealand Research Report 284*. 48 pp.
- BARNES, H. A. (2000) *A Handbook of Elementary Rheology*, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics University of Wales.
- BARNES, H. A.; HUTTON J. F.; WALTERS K. (1989) *An Introduction to Rheology*, Elsevier.
- BERTOLLO, S. M.; JÚNIOR, J. L. F.; SCHALCH, V. (2002) Benefícios da Incorporação de Borracha de Pneus em Pavimentos Asfálticos. *XVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*.
- BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M. G.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B. (2007) *Pavimentação Asfáltica – Formação básica para engenheiros*. 1º edição.
- BR – PETROBRAS DISTRIBUIDORA (2008) Portal BR – www.br.com.br/portalbr.
- BOVEA, M. D.; GALLARDO, A. (2006) The influence of impact assessment methods on materials selection for Eco-design. *Materials and Design*, v. 27, p. 209 – 215.
- BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. (2000) *Reologia de Polímeros Fundidos*. Ed. UFSCar, São Carlos, São Paulo, Brasil.
- BURGER, A. F.; VAN DE VEN, M. F. C.; JENKINS, K. J. (2003) Rheology of bitumen-rubber a comparative study of two binders and two binder/filer. *Proceedings of the Asphalt-Rubber Conference*, Brasília, Brasil, p. 325 – 335.
- CAO, W.; (2007) Study on properties of recycled tire rubber modified asphalt mixtures using dry process. *Construction and Building Materials*, v. 21, p. 1011 – 1015.
- CHÁVEZ-VALENCIA, L.E.; MANZANO-RAMÍREZ, A.; ALONSO-GUZMÁN, E.; CONTRERAS-GÁRCIA, M. E. (2007) Modelling of the performance of asphalt

- pavement using response surface methodology-the kinetics of the aging. *Building and Environment*, v. 42, p. 933 – 939.
- CHÁVEZ-VALENCIA, L.E.; MANZANO-RAMÍREZ, A.; LUNA-BARCENAS, G.; ALONSO-GUZMÁN, E. (2005) Modelling of the performance of asphalt pavement using response surface methodology. *Building and Environment*, v. 40, p. 1140 – 1149.
- CHING, W. C.; WING-GUN, W. (2007) Effect of crumb rubber modifiers on high temperature susceptibility of wearing course mixtures. *Construction and Building Materials*, v. 21, p. 1741 – 1745.
- CHIU, C. (2008) Use of ground tire rubber in asphalt pavements: Field trial and evaluation in Taiwan. *Resources Conservation & Recycling*, v. 52, p. 522 – 532.
- CHIU, C.; HSU, T.; YANG, W. (2008) Life cycle assessment on using recycled materials for rehabilitating asphalt pavements. *Resources Conservation & Recycling*, v. 52, p. 545 – 556.
- CHOUBANE, B.; SHOLAR, G. A.; MUSSELMAN, J. A.; PAGE, G. C. (1999) Ten-Year performance evaluation of asphalt-rubber surface mixes, *Transportation Research Record*.
- CLAUDY, P. M.; LÉTOFFÉ, J. M.; MARTIN, D.; PLANCHE, J. P. (1998) Thermal behavior of asphalt cements. *Thermochimica Acta*, v. 324, p. 203 – 213.
- CNT - CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE (2007) Relatório Gerencial.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (1999) *Resolução N° 258, de 26 de Agosto de 1999*. Ministério do Meio Ambiente, Governo Federal, Brasil.
- CORTIZO, M. S.; LARSEN, D. O.; BIANCHETTO, H.; ALESSANDRINI, J. L. (2004) Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of modified asphalts. *Polym Degrad Stabil*, v. 86, p. 275 – 282.
- ÇELİK, O. N.; ATIS, C. D. (2007) Compactibility of hot bituminous mixtures made with crumb rubber-modified binders. *Construction and Building Materials*.
- DARANGA, C. (2005) Characterization of Aged Polymer Modified Asphalt Cements for Recycling Purposes. Tese de Doutorado, *Technical University "Gh. Asachi" Iasi*.

- DARMSTADT, H.; CHAALA, A.; ROY, C.; KALIAGUINE, S. (1996) SIMS and ESCA characterization of bitumen reinforced with pyrolytic carbon black. *Fuel*, v. 75, p. 125 – 132.
- DURRIEU, F.; FARCAS, F.; MOULLIET, V. (2007) The Influence of UV aging of a styrene / butadiene / styrene modified bitumen: comparison between laboratory and on site aging. *Fuel*, v. 86, p. 1446 – 1451.
- EDWARDS, Y.; TADESMIR, Y.; ISACSSON, U. (2006) Rheological effects of commercial waxes and polyphosphoric acid in bitumen 160/220–low temperature performance. *Fuel*, v. 85, p. 989 – 997.
- EDWARDS, Y.; REDELIUS, P. (2003) Rheological Effects of Waxes in Bitumen. *Energy & Fuels*, v. 17, nº 3.
- ELIAS, H. G. (1984) *Macromolecules. 1. Structure and properties.* 2nd ed.; Plenum: New York.
- FAWCETT, A. H.; MCNALLY, T. (2000) Blends of bitumen with various polyolefins. *Polymer*, v. 41, p. 5315 – 5326.
- FHWA (1993) Federal Highway Administration, Crumb Rubber Modifier – Workshop Notes – *Design Procedures and Construction Practices.*
- FAXINA, A. L. (2002) Estudo em Laboratório do Desempenho de Concreto Asfáltico Usinado a Quente Empregando Ligante Tipo Asfalto-Borracha. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- FAXINA, A. L.; SÓRIA, M. H. A.; LEITE, L. F. M.; TAHARA, C. S. (2004) Efeito do Envelhecimento em curto prazo em asfaltos modificados com Borracha de Pneu e Óleo de Xisto, *Anais do 28º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET*, Florianópolis, Brasil, p. 53 – 64.
- FEDROFF, D.; AHMAD, S.; SAVAS, B. Z. (1996) Mechanical properties of concrete with ground waste tire rubber. *Transportation Research Record*. Washington, n.1532, p.86 – 72.
- FRAENTZIS, P. (2003) Development of crumb rubber reinforced bituminous binder under laboratory conditions. *Journal of Materials Science*, v.38, p. 1397 – 1401.

- FU, H.; XIE, L.; DOU, D.; LI, L.; YU, M.; YAO, S. (2007) Storage stability and compatibility of asphalt binder modified by SBS graft copolymer. *Construction and Building Materials*, v. 21, p. 1528 - 1533.
- GALVAGNO, S.; CASU, S.; CASABIANCA, T.; CALABRESE, A.; CORNACCHIA, G. (2002) Pyrolysis Process for the Treatment of Scrap Tyres Preliminary Experimental Results. *Waste Management*, v. 22, p. 917 – 923.
- GARCÍA-MORALES, M.; PARTAL, P.; NAVARRO, F. J.; MARTÍNEZ-BOZA, F. J.; GALLEGOS, C. (2006) Process rheokinetics and crostructure of recycled EVA/LDPE–modified bitumen. *Rheol Acta*, v. 45, p. 513 – 524.
- GARCÍA-MORALES, M.; PARTAL, P.; NAVARRO, F. J.; GALLEGOS, C. (2006) Effect of waste polymer addition on the rheology of modified bitumen. *Fuel*, v. 85, p. 936 – 943.
- GARCÍA-MORALES, M.; PARTAL, P.; NAVARRO, F. J.; MARTÍNEZ-BOZA, F.; GALLEGOS, C. (2004) Linear Viscoelasticity of Recycled EVA–Modified Bitumens. *Energy & Fuels*, v. 18, p. 357 – 364.
- GARCÍA-MORALES, M.; PARTAL, P.; NAVARRO, F. J.; MARTÍNEZ-BOZA, F.; GALLEGOS, C.; GONZÁLEZ, N.; GONZÁLEZ, O.; MUÑOZ, M. E. (2004) Viscous properties and microstructure of recycled eva modified bitumen. *Fuel*, v. 83, p. 31 – 38.
- GARCÍA-MORALES, M.; PARTAL, P.; NAVARRO, F. J.; MARTÍNEZ-BOZA, F. J.; MACKLEY, M. R.; GALLEGOS, C. (2004) The rheology of recycled EVA/LDPE modified bitumen. *Rheol Acta*, v. 43, p. 482 – 490.
- GOLUBEV, Y. A.; KOVALEVA, O. V.; YUSHKIN, N. P. (2008) Observations and morphological analysis of super molecular structure of natural bitumens by atomic force microscopy. *Fuel*, v. 87, p. 32 – 38.
- GONZÁLEZ, O.; MUNOZ, M. E.; SANTAMARÍA A. (2006) Bitumen/polyethylene blends: using m–LLDPEs to improve stability and viscoelastic properties. *Rheol Acta*, v. 45, p. 603 – 610.
- GONZÁLEZ, O.; MUNOZ, M. E.; SANTAMARÍA A.; GARCÍA-MORALES, M.; NAVARRO, F. J.; PARTAL, P. (2004) Rheology and stability of bitumen/EVA blends. *Eur Polym J*. v. 40, p. 2365 – 2372.

- GONZÁLEZ, O.; PEÑA, J. J.; MUNÓZ, M. E.; SANTAMARÍA A.; PÉREZ-LEPE, A.; MARTÍNEZ-BOZA, F.; GALLEGO, C. (2002) Rheological techniques as a tool to analyze polymer-bitumen Interactions: bitumen modified with polyethylene and polyethylene-based blends. *Energy & Fuels*, v. 16, p. 1256 – 1263.
- GONZÁLEZ-TORRE, P. L.; ANDENSON-DÍAZ, B.; RUIZ-TORRES, A. (2003) Some comparative factors regarding recycling collection systems in regions of the USA and Europe. *Journal of Environmental Management*, v. 69, p. 129 – 138.
- GRIPPI, S. (2001) Lixo, reciclagem e sua história: guia para prefeituras brasileiras. Rio de Janeiro: *Interciência*. 134p.
- HERNÁNDEZ, G.; MEDINA, E. M.; SÁNCHEZ, R.; MENDOZA, A. M. (2006) Thermomechanical and rheological asphalt modification using styrene-butadiene triblock copolymers with different microstructure. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 2623 – 2626.
- HONG-NIN, L.; WING-GUN, W. (2009) Effect of wax on basic and rheological properties of bitumen with similar Penetration-grades. *Construction and Building Materials*, v. 23, p. 507 - 514.
- HUANG, Y.; BIRD, N. R.; HEIDRICH, O. (2007) A review of the use of recycled solid waste materials in asphalt pavements. *Resources Conservation Recycling*, v.52, p. 58 – 73.
- HUSSEIN, I. A.; IQBAL, M. H.; AL-ABDUL-WAHHAB (2005) Influence of mw of LDPE and vinyl acetate content of EVA on the rheology of polymer modified asphalt. *Rheol Acta*, v. 45, p. 92 – 104.
- INSTITUTO DE ASFALTO (2002) Manual de Asfalto. Ed. 4 (Revisado em 2002).
- ISACSSON, U.; TANG, B. (2006) Chemical characterization of oil-based asphalt release agents and their emissions. *Fuel*, v. 85, p. 1232 – 1241.
- ISACSSON, U.; LU X. (2002) Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. *Construction and Building Materials*, v. 16, p. 15 – 22.
- ISACSSON, U.; LU X. (2001) Modification of road bitumens with thermoplastic polymers. *Polymer Testing*, v.20, p. 77 – 86.

- ISACSSON, U.; LU X. (1999) Characterization of bitumens modified with SEBS, EVA and EBA polymers. *Journal Materials Science*, v. 34, p. 3737 – 3745.
- JENNINGS, P. W., PRIBANIC, J. A. (1993) Binder characterization and evaluation by nuclear magnetic resonance spectroscopy. In: *Final Report Strategic Highway Research Program, SHRP-A-335*.
- JENSEN, W.; ABDELRAHMAN, M. (2006) Use of Crumb Rubber in Performance Graded Binder. *Final Report*, 159p.
- KRISHNAN, J. M.; RAJAGOPAL, K. R. (2005) On the mechanical behavior of asphalt. *Mechanics of Materials*, v. 37 p. 1085 – 1100.
- LAMONTAGNE, J.; DUNAS, P.; MOUILLET, V.; KISTER, J. (2001) Comparison by fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. *Fuel*, v. 80, p. 483 – 488.
- LARSEN, M. B.; SCHULTZ, L.; GLARBORG, P.; JENSEN, L. S.; JOHANSEN, K. D.; FRANDBSEN, F.; HENRIKSEN, U. (2006) Devolatilization characteristics of large particles of tyre rubber under combustion conditions, *Fuel*, v. 85. p.1335 –1345.
- LEE, S.; AKISETTY, C. K.; AMIRKHANIAN, S. J. (2008) The effect of crumb rubber modifier (CRM) on the performance properties of rubberized binders in HMA pavements. *Construction and Building Materials*, v. 22, p. 1368 – 1376.
- LEE, S.; AMIRKHANIAN, S. J. SHATANAWI, K.; KIM, K. W. (2008) Short-term aging characterization of asphalt binders using gel permeation chromatography and selected Superpave binder tests. *Construction and Building Materials*, v. 22, p. 2220 - 2227.
- LEE, J. H.; PARK, H. M. (2006), Performance evaluation of high modulus asphalt mixtures for long life asphalt pavements. *Construction and Building Materials* (Em correção).
- LEITE, L. F. M. (1999) Estudos de Preparo e Caracterização de Asfaltos Modificados por Polímero. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- LIMA, C. S.; TOMÉ, L. G. A.; FILHO, C. M. S. O.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B.; (2006) Aging studies of asphalt–rubber binder. *Asphalt Rubber Conference*.
- LIU, X.; WU, S.; YE, Q.; QIU, J.; LI, B. (2008) Properties evaluation of asphalt-based composites with graphite and mine powders. *Construction and Building Materials*, v. 22, p.121 – 126.
- LU, X.; REDELIUS, P. (2007) Effect of bitumen wax on asphalt mixture performance. *Construction and Building Material*, v. 21, p. 1961 – 1970.
- LU, X.; LANGTON, M.; OLOFSSON, P.; REDELIUS, P. (2005) Wax morphology in bitumen. *Journal of Materials Science*, v. 40, p. 1893 – 1900.
- LU, X.; ISACSSON, U. (2002) Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. *Construction and Building Materials*, v. 66, p.15 – 22.
- LU, X.; ISACSSON, U. (2001) Modification of road bitumens with thermoplastic polymers. *Polymer Testing*, v. 20, p. 77 – 86.
- LUCENA, M. C. C. (2005) Caracterização Química e Reológica de Asfaltos Modificados por Polímeros. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará.
- LUCENA, M. C. C.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B.; LEITE, L. F. M. (2004) Reologia de asfaltos brasileiros puros e modificados por SBS. *XVII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET*.
- MADANI, T. O.; HUURMAN, M. (2003) Road and railroad research laboratory & steel and timber structures. *Delft University of Technology, Faculty of Civil Engineering and Geosciences*.
- MEDGE, D. N.; GARNER, W. N. (2007) Theory of asphaltene precipitation in a hydrocarbon cyclone. *Minerals Engineering*, v.20, p.387-394.
- MARTÍNEZ-BOZA, F.; PARTAL, P.; NAVARRO, F. J.; GALLEGOS, F. (2002) Rheology and microstructure of asphalt binder. *Rheol Acta*, v. 40, p. 135 – 141.
- MARTINS, H. A. F. (2004) A Utilização da Borracha de Pneus na Pavimentação Asfáltica, Dissertação de Mestrado, Universidade Anhembi Morumbi, São Paulo.

- MASSON J. F.; PELLETIER L.; COLLINS P. (2006) Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen. *Report of National Research Council Canada (NRCC)* – 43151.
- MASSON, J. F.; COLLINS, P.; ROBERTSON, G.; WOODS, J. R.; MARGESON, J. (2003) Thermodynamics, phase diagrams, and stability of bitumen–polymer Blends. *Energy & Fuels*, v. 17, p. 714 – 724.
- MASAD, E.; HUANG, C.; AIREY, G.; MULIANA, A. (2007) Nonlinear viscoelastic analysis of unaged and aged asphalt binders. *Construction and Building Materials* (Em correção).
- MASTROFINI, D.; SCARSELLA, M. (2000) The application of rheology to the evaluation of bitumen ageing. *Fuel*, v. 79, p. 1005 – 1015.
- MICHON, L.; MARTIN, D.; PLANCHE, J. P. E. (1997) Estimation of average parameters of bitumens by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Fuel*, v. 76, p. 9 – 15.
- MIKNIS, F. P.; MICHON, L. C. (1998) Some applications of nuclear magnetic resonance imaging to crumb rubber modified asphalts. *Fuel*, v. 77, n. 5, p. 393 – 397.
- MORILHA, A. J. (2004) Estudo sobre a ação de modificadores no envelhecimento nos ligantes asfálticos e nas propriedades mecânicas e de fadigas das misturas asfálticas, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina.
- MORILHA, A. J.; RUWER, P.; SEVERO, L. E. P.; CERATTI, J. A. (2004) Trecho Experimental de Asfalto Borracha na Rodovia BR/116: Monitoramento e Análise do Desempenho. *17º Encontro de Asfalto, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás Natural*.
- MORRIS, G. R.; McDONALD, C. H.; (1976) Asphalt-rubber stress absorbing membranes: Field Performance and state of the art. *Transportation Research Record*.
- MOUILLETE, V.; LAMONTAGNE, J.; DURRIEU, F.; PRANCE, J.; LAPALU, L. (2008) Infrared microscopy investigation of oxidation and phase evolution in bitumen modified with polymers. *Fuel*, v. 87, p. 1270 – 1280.

- NAVARRO, F. J.; PARTAL, P.; GARCÍA-MORALES, M. MARTÍNEZ-BOZA, F.; GALLEGOS, C. (2007) Bitumen modification with a low-molecular-weight reactive isocyanate-terminated. *Fuel*, v. 86, p. 2291 – 2299.
- NAVARRO, F. J.; PARTAL, P.; MARTÍNEZ-BOZA, F.; GALLEGOS, C.; BORDADO, J. C. M.; DIOGO, A. C. (2006) Rheology and microstructure of MDI-PEG reactive prepolymer-modified bitumen. *Mech Time Depend Mater*, v. 10, p. 347 – 359.
- NAVARRO, F. J.; PARTAL, P.; MARTÍNEZ-BOZA, F.; GALLEGOS, C. (2004) Thermo-rheological behaviour and storage stability of ground tire rubber-modified bitumens. *Fuel*, v. 83, p. 2041 – 2049.
- NAVARRO, F. J.; PARTAL, P.; MARTÍNEZ-BOZA, F.; VALENCIA, C.; GALLEGOS, C. (2002) Rheological characteristics of ground tire rubber-modified bitumens. *Chemical Engineering Journal*, v. 89, p. 53 – 61.
- NEGRÃO, D. P. (2006) Estudo de asfaltos modificados por polímeros do tipo ret para aplicações em pavimentos. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- NICKZE, L.; CZECHOWSKI, F.; GAWEL, I. (2007) Oxidized rapeseed oil methyl ester as a bitumen flux: structural changes in the ester during catalytic oxidation. *Progress in Organic Coatings*, v. 59, p. 304 – 311.
- ODA, S. (2000) Análise da Viabilidade Técnica da Utilização de Ligante Asfalto-Borracha em Obras de Pavimentação. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- OUYANG, C.; WANG, S.; ZHANG, Y. (2006) Improving the aging resistance of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymer modified asphalt by addition of antioxidants, *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p.795 – 804.
- OUYANG, C.; WANG, S.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. (2005) Thermo-rheological properties and storage stability of SEBS/kaolinite clay compound modified asphalts. *European Polymer Journal*.
- PALADE, L.; ATTANÉ, P.; CAMARO, S. (2000) Linear viscoelastic behavior of asphalt and asphalt based mastic. *Rheol Acta*, v. 39, p. 180 – 190.
- PARK, H. M.; CHOI, J. Y.; LEE, J. H.; HWANG, E. Y. (2008) Performance evaluation of a high durability asphalt binder and a high durability asphalt

- mixture for bridge deck pavements. *Construction and Building Materials*, v. 23, p. 219 - 225.
- PARK, T.; COREE, B. J.; LOVELL, C. W. (1996) Evaluation of pyrolyzed carbon black from scrap tires as additive in hot mix asphalt. *Transportation Research Record*. Washington DC, n.1530, p.43 – 50.
- PARTAL, P.; MARTÍNEZ-BOZA, F.; CONDE, B.; GALLEGOS, C. (1999) Rheological characterization of synthetic binders and unmodified bitumens. *Fuel*, v. 78, p. 1 – 10.
- PINHEIRO, J. H. M. (2004) Incorporação de borracha de pneu em misturas asfálticas de diferentes granulometrias (Processo úmido e seco). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará.
- PINHEIRO, J. H. M.; SOARES, J. B. (2003) The effect of crumb rubber gradation and binder–rubber interaction time on the asphalt–rubber mixture (Dry process). *Proceedings of the Asphalt-Rubber Conference*, Brasília, Brasil, p. 707 – 718.
- PINHEIRO, J. H. M.; SOARES, J. B. (2003) Caracterização de misturas asfálticas com borracha produzida pelo processo úmido e seco, *XVII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET*.
- PLANCHE, J. P.; CLAUDY, P. M.; LÉTOFFÉ, J. M.; MARTINA, D. (1998) Using thermal analysis methods to better understand asphalt rheology. *Thermochimica Acta*.
- POLACCO, G.; STASTNA, J.; BIONDI, J.; ZANZOTTO, L. (2006) Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts. *Current Opinion in Colloid in Interface Science*, v. 11, p. 230 – 245.
- POLACCO, G.; VACIN, O. J.; BIONDI, D.; STASTNA, J.; ZANZOTTO, L. (2003) Dynamic Master Curves of Polymer Modified Asphalt from Three Different Geometries. *Applied Rheology*, v. 13, p.118 – 124.
- REUBUSH, S. D. (1999) Effects of Storage on the Linear Viscoelastic Response of Polymer–Modified Asphalt at Intermediate to High Temperatures. Dissertação de Mestrado. Virginia Polytechnic Institute and State University.
- RIPOLI, F.; KHOLER, R.; WYPYSZYNSKI, F. (2002) Estudo comparativo entre traços de argamassa com agregados alternativos para execução de blocos

- com garrafa PET. In: V Seminário – Desenvolvimento Sustentável e a Reciclagem na Construção Civil. São Paulo, p. 91 – 100.
- ROBERTS, F.L.; KANDHAI, P.S.; BROWN, E. R.; LEE, D., KENNEDY, T. W. (1996) Hot Mix Asphalt Materials, Mixture Design and Construction, *NAPA Research and Education Foundation*, Lanham, MD.
- ROMERA, R.; SANTAMARÍA, A; PEÑA, J. J.; MUÑOZ, M. E.; BARRAL, M.; GARCÍA, E.; JAÑEZ, V. (2006) Rheological aspects of the rejuvenation of aged bitumen. *Rheol Acta*, v. 45, p. 474 – 478.
- ROMOSCANU, A. I.; SAIYR, M. B.; HÄUSLER, K.; BURBIDGE, A. S. (2003) High frequency parallel plate probe for the measurement of the complex viscosity of liquids. *Rheol Acta*, v. 42, p. 462 – 476.
- RPA NEWS (2007) Rubber Pavement Association, asphalt-rubber / A-R surface improvements reduce accidents.
- RPA (1999) Rubber Pavement Association, asphalt-rubber / rubberized asphalt – there is the difference.
- RUAN, Y.; DAVISON, R. R.; GLOVER, C. J. (2003) The effect of long-term oxidation on the rheological properties of polymer modified asphalts. *Fuel*, v.82, p. 1763 – 1773.
- RUTH, B. E.; TIA, M., JONSSON, G., SETZE, J.C. (1997) Recycling of asphalt mixtures containing crumb rubber. *University of Florida. Florida Department of Transportation*.
- SENGOZ, B.; ISIKYAKAR, G. (2008) Analysis of styrene-butadiene–styrene polymer modified bitumen using fluorescent microscopy and conventional test methods. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 424 – 432.
- SHAKIRULLAH, M.; AHMAD, I.; RAHMAN, H.; KHAN, M. A.; ISHAQ, M.; SHAH, A. A. (2006) Spectral analysis of some distillates from asphalt cracking and evaluation of UTIMAC as cracking catalyst. *Journal of the Chinese Chemical Society*, v..53, p.1059 – 1066.
- SHELL (2003) The Shell Bitumen Handbook, 5º Edição, Editora: Thomas Telford publishing.

- SHEN, J.; AMIRKHANIAN, S.; XIÃO, F.; TANG, B. (2009) Influence of surface area and size of crumb rubber on high temperature properties of crumb rubber modified binders. *Construction and Building Materials*, v. 23, p. 1028 – 1034.
- SHEN, J.; AMIRKHANIAN, S.; TANG, B. (2006) Effects of rejuvenator on performance-based properties of rejuvenated asphalt binder and mixtures. *Construction and Building Materials*.
- SHEN, J.; AMIRKHANIAN, S. (2005) The influence of crumb rubber modifier (CRM) microstructures on the high temperature properties of CRM binders. *The International Journal of Pavement Engineering*. v. 6, p. 265 – 271.
- SHENOY, A. (2002) Prediction of high temperature rheological properties of aged asphalts from the flow data of the original unaged samples. *Construction and Building Materials*, v. 16, p. 509 – 517.
- SHENOY, A. (2001) Unifying asphalt rheological data using the material's volumetric-flow rate. *ASCE. Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 13, p. 260 – 273.
- SHENOY, A. (2001) High temperature performance grade specification of asphalt binder from the material's volumetric-flow rate. *Materials and Structures/Matériaux et Constructions*, v. 34, p. 629 – 635.
- SHRP (1994) The Superpave Mix Design System Manual of Specifications, Test Methods, and Practices – SHRP-A-379. Strategic Highway Research Program – National Research Council, Washington, DC.
- SILVA, L. S.; FORTE, M. M. C.; VIGNOL, L. A.; CARDOZO, N. S. M. (2004) Study of rheological properties of pure and polymer-modified Brazilian asphalt binders. *Journal of Materials Science*, v. 39, p. 539 – 546.
- SINGH, B.; GUPTA, M.; TARANNAUM, H. (2004) Evaluation of TDI production waste as a modifier for bituminous waterproofing. *Construction and Building Materials*, v. 18, p. 591 – 601.
- SIRIN, O.; KIM, H.; TIA, M.; CHOUBANE, B. (2008) Comparison of rutting resistance of unmodified and SBS-modified Superpave mixtures by accelerated pavement testing. *Construction and Building Materials*, v. 22, p. 286 – 294.

- SPECHT, L. P. (2004) Avaliação de Misturas Asfálticas com Incorporação de Borracha Reciclada de Pneus. *Tese de Doutorado* – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- SOARES J. B. (2000) Curso de Tecnologia de Pavimentos, Fortaleza - Lubnor.
- SOENEN, H.; VISSCHER, J. D.; VANELSTRAETE, A.; REDELIUS, P. (2005) Influence of thermal history on rheological properties of various bitumen. *Rheol Acta*, v. 45, p. 729 – 739.
- SOENEN, H.; ECKMANN, B. (2000) fatigue testing of bituminous binders with adynamic shear rheometer. *2nd Eurasphalt & Eurobitume Congress, Barcelona*.
- SONIBARE O. O.; EGASHIRA R.; ADEDOSU T. A. (2003) Thermo-oxidative reactions of Nigerian oil sand bitumen. *Thermochim Acta*, v. 405, p. 195 – 205.
- STASTNA, J.; ZANZOTTO, L.; VACIN, O. J. (2003) Viscosity function in polymer-modified asphalts. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 259, p. 200 – 207.
- TANG, B.; ISSACSON, U. (2006) Determination of aromatic hydrocarbons in bituminous emulsion sealants using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr A*, v. 1069, p. 235 – 244.
- THODESEN, C.; SHATANAWI, K.; AMIRKHANIAN, S. (2008) Effect of crumb rubber characteristics on crumb rubber modified (CRM) binder viscosity. *Construction and Building Materials*.
- TOYO, T. (2007) www.toyojapan.com/tires/pdf/TTT_06.pdf, 27 Abril.
- VACIN, O. (2004) Investigation of polymer modified asphalt by shear and tensile compliances. *Annual Conference of the Transportation Association of Canadá*.
- VEN, M. V; JENKINS, K. (2003) Rheological characterization of some (Polymer modified) bitumen And bitumen-filler system at compaction and in-service temperatures. *6th RILEM Symposium PTEBM'03, Zurich*.
- YILDIRIM, Y. (2007) Polymer modified asphalt binders. *Construction and Building Materials*, v. 21, 66p.
- YILDIRIM, Y.; HAZLETT, D.; DAVIO, R. (2004) Toner-modified asphalt demonstration projects. *Resources, Conservation and Recycling*, v 42, p. 295 – 308.

- YOUSEFI, A. A.; AIT-KADI, A.; ROY, C. (2000) Effect of used-tire-derived pyrolytic oil residue on the properties of polymer–modified asphalts. *Fuel*, v. 79, p. 975 – 986.
- YU, J.; ZENG, X.; WU, S.; WANG, L.; LIU, G. (2007) Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts. *Materials Science & Engineering A*, v.447, p. 233 – 238.
- WAY, G. B. (2003) Meets CRM: Where the rubber meets the rubber: 15 years of durable success. *Proceedings of the Asphalt-Rubber Conference*, Brasília, Brasil, p.49 – 63.
- WAY, G. B. (2000) Flagstaff I-40 asphalt rubber overlay project, nine years of success. *Transportation Research Record*, 78th Annual Meeting.
- WEKUMBURA, C.; STASTNA, J.; ZANZOTTO, L. (2005) Stress growth coefficient in polymer modified asphalt. *Materials and Structures*, v. 30, p. 755 – 760.
- WEN, G.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; SUN, K.; FAN, Y. (2002) Rheological characterization of storage-stable SBS-modified asphalts. *Polymer Testing*, v. 21, p. 295 – 302.
- WIDYATMOKO, I.; ELLIOTT, R. (2008) Characteristics of elastomeric and plastomeric binders in contact with natural asphalts. *Construction and Building Materials*, v. 22, 239 – 249.
- WU, S.; MO, L.; CONG, P.; YU, J.; LUO, X. (2008) Flammability and rheological behavior of mixed flame retardant modified asphalt binders. *Fuel*, v. 87, p. 120 – 124.
- WU, S.; XUE, W.; YE, Q.; CHEN, Y. (2007) Utilization of steel slag as aggregates for stone mastic asphalt (SMA) mixtures. *Building and Environment*, v. 42, p. 2580 – 2585.
- WU, S.; MO, L.; CONG, P.; YU, J.; LUO, X.; MO, L. (2007) Experimental investigation of related properties of asphalt binders containing various flame retardants. *Fuel*, v. 85, p. 1298 – 1304.
- ZHANG, L.; GREENFIELD, M. L. (2007) Analyzing Properties of Model Asphalts Using Molecular Simulation. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 1712 – 1716.

ZHANG, L.; GREENFIELD, M. L. (2007) Relaxation time, diffusion, and viscosity analysis of model asphalt systems using molecular simulation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 127, 13p.