



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE TRANSPORTES**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**TRANSPORTES**

**DISSERTAÇÃO**

**EFEITO DO LÍQUIDO DA CASTANHA DO CAJU (LCC) NAS**  
**PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO**  
**POR SBS**

**FABÍOLA ODETE RODRIGUES**

**Orientador: Prof<sup>o</sup>. Jorge Barbosa Soares**  
**Co-Orientador: Prof<sup>a</sup>. Sandra de Aguiar Soares**

**Fortaleza**  
**Agosto/ 2010**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE TRANSPORTES**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**TRANSPORTES**

**DISSERTAÇÃO**

**EFEITO DO LÍQUIDO DA CASTANHA DO CAJU (LCC) NAS**  
**PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO**  
**POR SBS**

**Fabíola Odete Rodrigues**

**Dissertação Submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Transportes, Área de Concentração Infra-Estrutura.**

**Orientador: Prof<sup>o</sup>. Jorge Barbosa Soares**  
**Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Sandra de Aguiar Soares**

**Fortaleza**  
**Agosto/2010**

R613e Rodrigues, Fabíola Odete  
Efeito do Líquido da Castanha do Caju (LCC) nas Propriedades Reológicas do Ligante Asfáltico Modificado por SBS / Fabíola Odete Rodrigues, 2010  
112 f. ; il.; enc.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Barbosa Soares  
Co-orientadora: Profa. Sandra de Aguiar Soares  
Área de concentração: Infra-estrutura  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes, Departamento de Engenharia de Transportes, Fortaleza, 2010.

1. Transportes. 2. Asfalto. I. Soares, Jorge Barbosa (orient.) II. Soares, Sandra de Aguiar. (co-orient.) III. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes. Departamento de Engenharia de Transportes. IV. Título.

CDD 388

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

RODRIGUES, F.O (2010). Efeito do Líquido da Castanha do Caju (LCC) nas Propriedades Reológicas do Ligante Asfáltico Modificado por SBS. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ce, 112fl.

## **CESSÃO DE DIREITOS**

NOME DO AUTOR: Fabíola Odete Rodrigues

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO: Efeito do Líquido da Castanha do Caju (LCC) nas Propriedades Reológicas do Ligante Asfáltico Modificado por SBS. Mestre 2010.

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.

---

Fabíola Odete Rodrigues

*Dedicatória*

*À minha Filha, Desirée Rodrigues de Oliveira que sempre foi o meu incentivo para  
continuar seguindo em frente.*

*Aos meus pais, Francisco das Chagas Rodrigues e Francisca Gino Rodrigues, que  
sempre me incentivaram e investiram na minha formação.*

*Aos meus verdadeiros AMIGOS.*

*DEDICO.*

## **AGRADECIMENTOS**

---

*Em primeiro momento a Deus, pois sem Ele na minha vida nada teria sido feito.*

*Ao prof<sup>o</sup>. Dr. Jorge Barbosa Soares pela orientação e por ter me recebido tão bem em seu laboratório e por está sempre incentivando seus alunos.*

*À prof<sup>a</sup>. Sandra de Aguiar Soares pelo incentivo e co-orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.*

*À Dr<sup>a</sup> Flávia de Miranda Leão Leite Costa por ter me ajudado e acompanhado todo meu trabalho, pela ajuda nas discussões e conselhos.*

*À coordenação do PETRAN por sempre incentivar e apoiar os alunos, em especial à professora Suelly Helena de A. Barroso por ter sido a primeira pessoa a quem conheci do PETRAN e por toda atenção a mim dispensada.*

*À Prof<sup>a</sup>. Verônica Teixeira Franco Castelo Branco por ter me auxiliado e colocado a meu dispor seu grupo de pesquisa para auxiliar-me quando foi necessário.*

*Ao Cícero de Souza Lima por ter me ajudado no desenvolvimento dos experimentos.*

*À Ana Ellen Valentin Alencar que estava sempre pronta para me auxiliar compartilhando sua experiência, sua amizade e companheirismo.*

*Aos laboratoristas do LMP, Rômulo Jácome de Mesquita e Marcos André de Sousa Araújo que sempre me ajudaram quando necessário.*

*À Helmer Bóris Fernandes Almeida e Lilian Medeiros Gondin por todo o incentivo e atenção dado a mim quando precisei.*

*À Annie Karine do Nascimento e a Danielle Rodrigues de Sousa que são pessoas maravilhosas e muito empenhadas em ajudar os alunos.*

*À Luisa Gardênia Alves Tomé pela amizade e apoio nas horas difíceis.*

*Ao Dearlan Alves Pedrosa pelo apoio e pela ajuda nos experimentos, por sua amizade e companheirismo.*

*Ao Edeildo Almeida Ribeiro pela ajuda e amizade.*

*Ao Jardel Andrade pela realização dos ensaios mecânicos e por toda ajuda a mim dispensada.*

*À secretária do PETRAN Ivone Sales Aleixo por ser sempre tão paciente, amável e prestativa com os alunos.*

*À Maria Ioneide dos Santos pela simpatia e ajuda.*

*À Agência Nacional de Petróleo por ter me concedido à bolsa.*

*À secretária do PRH-31 Joselene da Silva Lima por ser tão especial e sempre tão amável com todos.*

*A todos da empresa Asfalto sNordeste por me receberem tão bem e terem cedido o laboratório para meus ensaios empíricos. Em especial a Francisco Baima Barbosa, Francisco Baima Barbosa Filho, ao responsável técnico do laboratório Sérgio Alexandre da Rocha Lima. Ao técnico Erivan Meneses da Silva pela ajuda na realização dos ensaios.*

*A todos os professores do PETRAN, em especial ao prof. Sérgio Armando de Sá Benevides e prof. Ernesto Ferreira Nobre Junior.*

*À Lubnor/Petrobras pela doação de amostras.*

*Ao Cenpes pela parceria.*

## ***“Um Meio ou uma Desculpa”***

*Não conheço ninguém que conseguiu realizar seu sonho, sem sacrificar feriados e domingos pelo menos uma centena de vezes.*

*Da mesma forma, se você quiser construir uma relação amigável com seus filhos, terá que se dedicar a isso, superar o cansaço, arrumar tempo para ficar com eles, deixar de lado o orgulho e o comodismo.*

*Se quiser um casamento gratificante, terá que investir tempo, energia e sentimentos nesse objetivo.*

*O sucesso é construído à noite! Durante o dia você faz o que todos fazem, mas, para obter um resultado diferente da maioria, você tem que ser especial. Se fizer igual a todo mundo, obterá os mesmos resultados.*

*Não se compare à maioria, pois, infelizmente ela não é modelo de sucesso.*

*Se você quiser atingir uma meta especial, terá que estudar no horário em que os outros estão tomando chope com batatas fritas.*

*Terá de planejar, enquanto os outros permanecem à frente da televisão.*

*Terá de trabalhar enquanto os outros tomam sol à beira da piscina.*

*A realização de um sonho depende de dedicação, há muita gente que espera que o sonho se realize por mágica, mas toda mágica é ilusão, e a ilusão não tira ninguém de onde está em verdade à ilusão é combustível dos perdedores, pois...*

*Quem quer fazer alguma coisa, encontra um MEIO...*

*Quem não quer fazer nada, encontra uma desculpa!*

***Roberto Shinyashiki***

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.

## **EFEITO DO LÍQUIDO DA CASTANHA DO CAJU (LCC) NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO POR SBS**

Fabíola Odete Rodrigues

Agosto/2010

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Jorge Barbosa Soares

Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Sandra de Aguiar Soares

O objetivo deste trabalho foi modificar o ligante asfáltico (LA) com penetração 50/70 pela incorporação de SBS (3, 4 e 4,5% m/m) e do líquido da castanha do caju (LCC) (1% m/m). Os estudos foram dirigidos para avaliação dos parâmetros reológicos e análise das curvas mestras obtidas através de ensaios realizados em um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR). Além disso, foram avaliados os efeitos da presença dos aditivos em relação à viscosidade, estabilidade à estocagem e envelhecimento oxidativo simulado em estufa RTFOT. Os resultados indicaram que a adição de SBS aumenta a rigidez e a resposta elástica do ligante em altas temperaturas. As curvas mestras mostraram melhorias nos parâmetros reológicos em temperaturas intermediárias e altas, onde ocorre o processo de deformação permanente. As amostras com teores de 3, 4 e 4,5% foram testadas quanto à estabilidade a estocagem por 48h. A amostra com teor de 3% SBS não apresentou separação de fases quando estocada nas condições trabalhadas, no entanto, as amostras com teores de 4 e 4,5% apresentaram separação de fases. Nessas amostras (4 e 4,5%), a adição do LCC incorporado ao ligante modificado por SBS demonstrou estabilizar a mistura ligante-polímero, evitando a separação de fases. O LCC, portanto, mostrou-se potencialmente útil para prevenir a separação de fases dos LAs modificados com o polímero. Os resultados também indicam que a presença do LCC promoveu uma redução na viscosidade e na energia de ativação de fluxo do ligante modificado por SBS, contribuindo, portanto, para melhorar a susceptibilidade térmica do ligante modificado. Os ensaios de módulo de resiliência (MR) e resistência a tração (RT) nas misturas asfálticas contendo os ligantes modificados sugerem que a presença do SBS torna a mistura menos susceptível à deformação do que as misturas com o LA puro. No entanto, a mistura asfáltica contendo o ligante modificado por SBS com adição de LCC apresenta um endurecimento ainda maior quando comparada a mistura que contém o SBS sem o aditivo. É provável que a presença de LCC polimerizado tenha contribuído para o endurecimento da amostra.

Abstract of Thesis submitted to PETRAN/UFC as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.) in Transportation Engineering.

**EFFECT OF THE CASHEW NUT SHELL LIQUID (CNSL) ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE ASPHALT BINDER 50/70 MODIFIED WITH SBS**

Fabíola Odete Rodrigues

August/2010

Advisor: Prof<sup>o</sup>. Jorge Barbosa Soares

Co-advisor: Prof<sup>a</sup>. Sandra de Aguiar Soares

The objective of this study was to modify the asphalt binder (LA) with 50/70 penetration by incorporating SBS (3, 4 and 4.5%) and the cashew nut shell liquid (CNSL) (1% w/w). The studies were directed towards assessing and analyzing the rheological master curves obtained from tests on a dynamic-shear rheometer (DSR). In addition, we assessed the effects of additives in relation to the viscosity, storage stability, and oxidative aging simulated at the RTFOT. The results indicated that the addition of SBS increases the stiffness and the elastic response of the binder at high temperatures. The master curves showed improvements in the rheological parameters at intermediate and high temperatures, where the process of permanent deformation occurs. Samples with SBS contents 3, 4 and 4.5% were tested for storage stability for 48 hours. The sample with 3% SBS showed no phase separation when stored under the conditions investigated, however, samples with 4 and 4.5% of SBS showed phase separation. In these samples (4 and 4.5%), the addition of CNSL embedded in the modified binder by SBS show the potential to stabilize the binder-polymer mixture, avoiding phase separation. The CNSL, therefore, proved to be potentially useful to prevent phase separation of the LAs with the polymer. The results also indicate that the presence of CNSL promoted a reduction in viscosity and flow activation energy of the binder modified by SBS, contributing thus to improve the thermal susceptibility of the modified binder. Tests of resilient modulus (MR) and tensile strength (RT) in asphalt mixtures containing modified binder suggest that the presence of SBS makes the mixture less susceptible to deformation and failure than mixtures with pure LA. However, the asphalt mixture containing the binder modified by SBS with the addition of CNSL presents an even greater hardening when compared to the SBS blend containing no additive. It is likely that the presence of polymerized CNSL has contributed to the hardening of the sample.

# Sumário

## Capítulo I

<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Justificativa.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2 Objetivos.....</b>	<b>3</b>
<b>1.3 Estrutura da dissertação.....</b>	<b>3</b>

## Capítulo II

<b>2. Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Ligantes Asfálticos de Petróleo: Composição Química, Estrutura e Propriedades.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Polímeros.....</b>	<b>11</b>
2.2.1 Tipos de polímeros.....	12
2.2.2 Estado Físico dos Polímeros.....	15
2.2.3 Temperatura de Transição Vítrea (Tg).....	16
<b>2.3 Asfaltos Modificados por Polímeros.....</b>	<b>16</b>
<b>2.4 Líquido da Castanha do Caju (LCC).....</b>	<b>18</b>
<b>2.5 Parâmetros Reológicos e Especificações Superpave.....</b>	<b>23</b>
<b>2.6 Estabilidade à Estocagem de Ligantes Modificados.....</b>	<b>26</b>
<b>2.7 Viscosidades de Ligantes e Energia de Ativação de Fluxo.....</b>	<b>27</b>
<b>2.8 Envelhecimento Oxidativo Simulado em Estufa RTFOT.....</b>	<b>28</b>
<b>2.9 Ensaios Físicos-Químicos.....</b>	<b>28</b>
2.9.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	28
2.9.2 Determinação da Massa Molar Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	29
<b>2.10 Ensaios Empíricos.....</b>	<b>29</b>
2.10.1 Penetração.....	29
2.10.2 Ensaio de Ponto de Amolecimento.....	30

2.10.3 Recuperação Elástica ou Retorno Elástico.....	30
<b>2.11 Dosagens de Misturas Asfálticas.....</b>	<b>30</b>
<b>Capítulo III</b>	
<b>3. Metodologia.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1 Materiais.....</b>	<b>33</b>
<b>3.2 Métodos.....</b>	<b>33</b>
3.2.1 Preparação de Ligantes Asfálticos Modificados.....	33
<b>3.3 Ensaios.....</b>	<b>35</b>
3.3.1 Ensaios Empíricos.....	35
3.3.1.1 Penetração.....	35
3.3.1.2 Ensaio de Ponto de Amolecimento.....	36
3.3.1.3 Retorno Elástico.....	37
3.3.2 Ensaios Reológicos.....	38
3.3.2.1 Obtenção dos Parâmetros Reológicos.....	38
3.3.2.2 Estabilidade à Estocagem.....	41
3.3.2.3 Determinação da Viscosidade.....	41
3.3.2.4 Energia de Ativação de Fluxo ( $E_{af}$ ).....	42
<b>3.4 Estudo do Envelhecimento Oxidativo.....</b>	<b>43</b>
<b>3.5 Ensaio Físico- Químico.....</b>	<b>44</b>
3.5.1 Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	44
3.5.2 Determinação da Massa Molar por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)...	44
3.5.3 Cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama (TLCFID)..	45
<b>3.6 Dosagens de Misturas Asfálticas.....</b>	<b>46</b>

## Capítulo IV

<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>50</b>
<b>4.1 Ensaio Físico-Químico de Caracterização.....</b>	<b>50</b>
4.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial dos Ligantes Antes e Após RTFOT.....	50
4.1.2 Caracterização do asfalto modificado (TCL-FID) Índice de Estabilidade Coloidal (Ic).....	52
4.1.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	53
<b>4.2 Caracterização Reológica.....</b>	<b>54</b>
4.2.1 Determinação da Viscosidade.....	54
4.2.2 Energia de Ativação de Fluxo.....	56
4.2.3 Grau de Desempenho (PG).....	57
4.2.4 Estabilidade à Estocagem por 48h.....	58
<b>4.5 Curvas Mestras.....</b>	<b>62</b>
4.5.1 Envelhecimento Oxidativo.....	70
<b>4.6 Ensaio Empírico.....</b>	<b>73</b>
<b>4.7 Misturas asfáltica.....</b>	<b>74</b>
4.7.1 Temperatura de Usinagem (TU) e Compactação (TC).....	74
4.7.2 Dosagem das Misturas Asfálticas.....	75

## Capítulo V

<b>5. Conclusões.....</b>	<b>80</b>
<b>5.1 Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>82</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>83</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1</b> Separação química do ligante asfáltico, segundo Corbett (1969).....	7
<b>Figura 2.2</b> Estrutura de uma molécula de asfalto, segundo o modelo de Yen. (MURGICH <i>et al.</i> , 1995).....	7
<b>Figura 2.3</b> Representação esquemática do ligante asfáltico de comportamento Sol e Gel (BERNUCCI <i>et al.</i> , 2007).....	8
<b>Figura 2.4</b> (a) Asfaltos em estado coloidal peptizados pelas resinas; (b) por modificações físico-químicas as resinas começam a abandonar os asfaltos; (c) agregação dos asfaltos; e (d) precipitação dos asfaltos (ESLAVA,2000).....	9
<b>Figura 2.5</b> Representação esquemática da molécula do polímero EVA.....	13
<b>Figura 2.6</b> Copolímero SBS em pellet.....	14
<b>Figura 2.7</b> Representação esquemática da molécula do copolímero SBS.....	14
<b>Figura 2.8</b> Representação esquemática da estrutura química do Polímero RET (MARTINS <i>et al.</i> , 2004).....	15
<b>Figura 2.9</b> Representação esquemática dos constituintes químicos presentes na composição do LCC (ATTANASI <i>et al.</i> , 1996).....	21
<b>Figura 2.10</b> Líquido da Castanha de Caju.....	22
<b>Figura 3.1</b> Misturador utilizado nas misturas asfalto-polímero (LMP/UFC).....	34
<b>Figura 3.2</b> Misturador de alto cisalhamento usado para modificação de ligante (LMP/UFC).....	35
<b>Figura 3.3</b> Ensaio de penetração (realizados na empresa Asfaltos Nordeste/Fortaleza-Ce).....	36
<b>Figura 3.4</b> Ensaio de ponto de amolecimento: (a) becker com conjunto anel, termômetro e glicerina, (b) anel com amostra, (c) início do ensaio, (d) evolução do ensaio de ponto de amolecimento.....	37
<b>Figura 3.5</b> Ensaio de retorno elástico: (a) dutilômetro, (b) preparando os moldes para ensaio de retorno elástico, (c) alongação, (d) após ruptura da amostra.....	38
<b>Figura 3.6</b> Ensaio reológico: (a) DSR, (b) placas paralelas com corpo de prova.....	40
<b>Figura 3.7</b> (a)Viscosímetro Brookfield modelo DVII <sup>+</sup> ; (b) Figura esquemática de um viscosímetro (BERNUCCI <i>et al.</i> , 2007).....	42
<b>Figura 3.8</b> Estufa para RTFOT (LMP/UFC).....	43

<b>Figura 3.9</b> Equipamento de Cromatografia de Permeação em Gel (Laboratório de Polímeros da UFC).....	<b>44</b>
<b>Figura 3.10</b> Equipamento IATROSCAN/LMP-UFC.....	<b>46</b>
<b>Figura 3.11</b> Ensaio de módulo de resiliência (LMP/UFC).....	<b>47</b>
<b>Figura 3.12</b> Ensaio de vida de fadiga (LMP/UFC).....	<b>49</b>
<b>Figura 4.1</b> Curva DSC do LA puro antes e após RTFOT, razão de aquecimento: 5°C/min. Fluxo de gás: 50mL/min.....	<b>51</b>
<b>Figura 4.2</b> DSC do LA + 4% SBS antes e após RTFOT. Razão de aquecimento: 5°C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.....	<b>53</b>
<b>Figura 4.3</b> Cromatogramas do LA puro e LA + 4% SBS antes e após RTFOT.....	<b>54</b>
<b>Figura 4.4</b> Comportamento da viscosidade com relação ao teor de SBS adicionado ao LA com e sem a presença do aditivo LCC.....	<b>56</b>
<b>Figura 4.5</b> Gráfico de Arrhenius para LA puro e modificado com SBS e SBS + LCC.....	<b>56</b>
<b>Figura 4.6</b> Comportamento do módulo complexo com a frequência em rad/s após ensaio de estabilidade à estocagem por 48h para LA + 3% SBS.....	<b>59</b>
<b>Figura 4.7</b> Comportamento do módulo complexo com a frequência em rad/s após ensaio de estabilidade à estocagem por 48h para LA + 3% SBS + 1% LCC.....	<b>59</b>
<b>Figura 4.8</b> Comportamento do módulo complexo com a frequência em rad/s após ensaio de estabilidade à estocagem por 48h para LA + 4% SBS.....	<b>59</b>
<b>Figura 4.9</b> Comportamento do módulo complexo com a frequência em rad/s após ensaio de estabilidade à estocagem por 48h para LA + 4% SBS + 1% LCC.....	<b>60</b>
<b>Figura 4.10</b> Comportamento do módulo complexo com a frequência em rad/s após ensaio de estabilidade à estocagem por 48h para LA + 4% SBS (alto cisalhamento).....	<b>60</b>
<b>Figura 4.11</b> Comportamento do módulo complexo com a frequência em rad/s após ensaio de estabilidade à estocagem por 48h para LA + 4,5% SBS.....	<b>60</b>
<b>Figura 4.12</b> Comportamento do módulo complexo com a frequência em rad/s após ensaio de estabilidade à estocagem por 48h para LA + 4,5% SBS + 1% LCC.....	<b>61</b>
<b>Figura 4.13</b> Curvas dos fatores de deslocamento horizontal <i>versus</i> temperatura para o LA puro e LAs modificados após o RTFOT.....	<b>63</b>
<b>Figura 4.14</b> Curvas dos fatores de deslocamento horizontal <i>versus</i> temperatura para o LA puro e LAs modificados após o RTFOT.....	<b>63</b>

<b>Figura 4.15</b> Curva mestra apresentando a variação do módulo complexo ( $G^*$ ) função da frequência reduzida para o LA puro, LA + 3% SBS, LA + 4% SBS e LA + 4,5% SBS, à temperatura de referência 60°C.....	<b>64</b>
<b>Figura 4.16</b> Curva mestra apresentando a variação do módulo elástico ( $G'$ ) em função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS, LA + 4% SBS e LA + 4,5% SBS à temperatura de referência 60°C.....	<b>65</b>
<b>Figura 4.17</b> Curva mestra apresentando a variação de $\tan\delta$ em função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS, LA + 4% SBS e LA + 4,5% SBS à temperatura de referência 60°C.....	<b>67</b>
<b>Figura 4.18</b> Curva mestra apresentando a variação do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS + 1% LCC, LA + 4% SBS + 1% LCC e LA + 4,5% SBS + 1% LCC à temperatura de referência 60°C.....	<b>66</b>
<b>Figura 4.19</b> Curva mestra apresentando a variação do módulo elástico ( $G'$ ) função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS + 1% LCC, LA + 4% SBS + 1% LCC e LA + 4,5% SBS + 1% LCC à temperatura de referência 60°C.....	<b>66</b>
<b>Figura 4.20</b> Curva mestra apresentando a variação de $\tan\delta$ em função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS+1% LCC, LA + 4% SBS+ 1% LCC e LA + 4,5% SBS + 1% LCC à temperatura de referência 60°C.....	<b>67</b>
<b>Figura 4.21</b> Curva mestra apresentando a variação do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS, LA + 3% SBS + 1% LCC antes do RTFOT à temperatura de referência 60°C.....	<b>67</b>
<b>Figura 4.22</b> Curva mestra apresentando a variação de $\tan\delta$ em função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS, LA + 3% SBS + 1% LCC para temperatura de referência 60°C.....	<b>68</b>
<b>Figura 4.23</b> Curva mestra apresentando a variação do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para o LA puro, LA + 4% SBS, LA + 4% SBS + 1% LCC à temperatura de referência 60°C.....	<b>68</b>
<b>Figura 4.24</b> Curva mestra mostrando a variação de $\tan\delta$ função da frequência reduzida para o LA puro, LA + 3% SBS, LA + 4% SBS e LA + 4,5% SBS a temperatura de referência 60°C.....	<b>69</b>
<b>Figura 4.25</b> Curva mestra apresentando a variação do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para o LA puro, LA + 4,5% SBS, LA + 4,5% SBS + 1% LCC à temperatura de referência 60°C.....	<b>69</b>
<b>Figura 4.26</b> Curva mestra apresentando a variação de $\tan\delta$ em função da frequência reduzida para o LA puro, LA + 4,5% SBS, LA + 4,5% SBS + 1% LCC à temperatura de referência 60°C.....	<b>69</b>

<b>Figura 4.27</b> Curva mestra apresentando a variação do módulo complexo ( $G^*$ ) função da frequência reduzida para o LA puro, LA + 3% SBS, LA + 4% SBS e LA + 4,5% SBS após RTFOT à temperatura de referência 60°C.....	<b>70</b>
<b>Figura 4.28</b> Curva mestra apresentando a variação a variação de $\tan\delta$ em função da frequência reduzida para o LA puro, LA + 3% SBS, LA + 4% SBS e LA + 4,5% SBS após RTFOT à temperatura de referência 60°C.....	<b>71</b>
<b>Figura 4.29</b> Curva mestra apresentando a variação do módulo complexo em função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS + 1% LCC, LA + 4% SBS + 1% LCC e LA + 4,5% SBS + 1% LCC após RTFOT à temperatura de referência 60°C.....	<b>71</b>
<b>Figura 4.30</b> Curva mestra apresentando a variação de $\tan\delta$ em função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS + 1% LCC, LA + 4% SBS + 1% LCC e LA + 4,5% SBS +1% LCC após RTFOT para a temperatura de referência 60°C.....	<b>71</b>
<b>Figura 4.31</b> Curva mestra apresentando a variação do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para o LA puro, LA + 4% SBS, LA + 4% SBS + 1% LCC e LA após RTFOT a temperatura de referência 60°C.....	<b>72</b>
<b>Figura 4.32</b> Curva mestra apresentando a variação de $\tan\delta$ em função da frequência para o LA puro, LA + 4% SBS, LA + 4% SBS + 1% LCC após RTFOT à temperatura de referência 60°C.....	<b>72</b>
<b>Figura 4.33</b> Curva mestra apresentando a variação do módulo complexo em função da frequência para o LA puro, LA + 4% SBS, LA + 4% SBS + 1% LCC antes e após RTFOT à temperatura de referência 60 °C.....	<b>73</b>
<b>Figura 4.34</b> Curva mestra apresentando a variação da $\tan\delta$ em função da frequência para o LA puro, LA + 4% SBS, LA + 4% SBS + 1% LCC antes e após RTFOT à temperatura de referência 60°C.....	<b>73</b>
<b>Figura 4.35</b> Curva de projeto utilizada.....	<b>75</b>
<b>Figura 4.36</b> Gráfico relacionado com a vida de fadiga.....	<b>79</b>

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> Exportação do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC).....	<b>23</b>
<b>Tabela 4.1</b> Evolução do índice do Ic para o LA puro e modificado antes e após RTFOT.....	<b>53</b>
<b>Tabela 4.2</b> Massa molar das frações do LA obtidas por GPC.....	<b>54</b>
<b>Tabela 4.3</b> Viscosidade do LA puro e modificado antes e após o RTFOT.....	<b>55</b>
<b>Tabela 4.4</b> Valores da energia de ativação de fluxo para as temperaturas de 135°C, 150°C e 175 °C, antes e após o RTFOT.....	<b>57</b>
<b>Tabela 4.5</b> Classificação das amostras por grau de desempenho do ligante em temperaturas elevadas.....	<b>58</b>
<b>Tabela 4.6</b> Valores de G* e Is a 25°C para as amostras depois da estabilidade à estocagem por 48h.....	<b>62</b>
<b>Tabela 4.7</b> Resultados dos ensaios empíricos.....	<b>74</b>
<b>Tabela 4.8</b> Valores de Temperatura de Usinagem e Compactação para as amostras estudadas.....	<b>75</b>
<b>Tabela 4.9</b> Teor de LA, relação fíler/asfalto, G <sub>mm</sub> .....	<b>76</b>
<b>Tabela 4.10</b> Caracterização dos Agregados.....	<b>77</b>
<b>Tabela 4.11</b> Valores dos Ensaio de MR e RT.....	<b>78</b>

## Lista de Abreviações

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>AASHTO</b>	American Association of State Highway and Transportation Officials
<b>ASTM</b>	American Society of Tests and Materials
<b>CBUQ</b>	Concreto Betuminoso Usinado a Quente
<b>CPs</b>	Corpos de Prova
<b>DSC</b>	Calorimetria exploratória diferencial
<b>DSR</b>	Dynamic Shear Rheometer (Reômetro de Cisalhamento Dinâmico)
<b><math>E_{af}</math></b>	Energia de ativação de fluxo
<b>GPC</b>	Cromatografia de Permeação em Gel
<b><math>I_c</math></b>	Índice de estabilidade coloidal
<b>LA</b>	Ligante asfáltico de petróleo
<b>LCC</b>	Líquido da castanha de caju
<b>LUBNOR</b>	Lubrificantes do Nordeste
<b>MR</b>	Módulo de Resiliência
<b>PG</b>	Grau de desempenho
<b>RPM</b>	Rotações por minuto
<b>RTFOT</b>	Rolling Thin Film Oven Test
<b>RT</b>	Resistência à Tração
<b>SARA</b>	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
<b>SBS</b>	Copolímero de Estireno – butadieno – estireno
<b>SHRP</b>	Strategic Highway Research Program
<b>SUPERPAVE</b>	Superior Performance Asphalt Pavements
<b>Vv</b>	Volume de Vazios
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transição vítrea
<b>T<sub>máx</sub></b>	Temperatura máxima do pavimento
<b>T<sub>mín</sub></b>	Temperatura mínima do pavimento

# Capítulo I

---

## 1. INTRODUÇÃO

Uma crescente demanda pela melhoria do desempenho de pavimentos tem ocorrido em função do aumento do número de veículos em circulação e da carga por eixo em veículos pesados. O desempenho do pavimento está relacionado com as propriedades do Ligante Asfáltico (LA) que podem ser melhoradas pela adição de polímeros. O uso de LA modificado por polímeros reduz a incidência de deformação permanente, desagregação e trincamento térmico, aumentando a vida útil do revestimento. Além disso, promove uma maior resistência ao envelhecimento e à oxidação. Pesquisas conduzidas em campo indicam que a adição de polímeros pode resultar em acentuada diminuição (cerca de 90%) na emissão de derivados de benzeno (FRANZEN e TRUMBORE, 2000), reduzindo o impacto ambiental. A fase polimérica dispersa na superfície do asfalto atua como uma camada protetora, minimizando a emissão dessas substâncias.

Polímeros classificados como elastômeros e plastômeros são os mais utilizados na modificação de asfaltos. O copolímero de Estireno-Butadieno-Estireno (SBS) é provavelmente o elastômero polimérico mais utilizado para fins rodoviários (AIREY, 2003; POLACCO *et al.*, 2006). O uso deste polímero tem demonstrado uma redução dos efeitos causados pela umidade e baixas temperaturas, além de conferir ao asfalto uma maior resistência ao envelhecimento. Entretanto, asfaltos modificados por SBS estão sujeitos a separação de fases, devido à baixa compatibilidade entre o polímero e o ligante, dificultando a sua estabilidade coloidal e estocagem.

Pesquisas recentes (DANTAS *et al.*, 2003) constataram que o Líquido da Castanha de Caju (LCC), um subproduto das indústrias de beneficiamento da castanha, tem melhorado as propriedades de combustíveis e lubrificantes. Em função da natureza química de seus constituintes, que apresentam características surfactantes, o LCC mostra-se potencialmente útil para contribuir com a compatibilização da mistura LA/SBS.

Neste trabalho, um LA brasileiro foi modificado com o copolímero SBS e o LCC. Os efeitos causados pela incorporação destes aditivos foram investigados, tendo como foco principal a avaliação das propriedades reológicas dos ligantes modificados.

### ***1.1 Justificativa***

Há muitos polímeros que vem sendo utilizados na modificação de asfaltos, sendo que essa modificação aumenta o custo final do produto dificultando a sua utilização na pavimentação. Outro obstáculo para o uso de asfaltos modificados por polímeros é a tendência de separação de fases, devido a uma baixa compatibilidade entre o polímero e o LA, dificultando a estocagem do material, inviabilizando a sua aplicação e o seu desempenho. Neste caso, ocorre a necessidade de adição da incorporação de aditivos, geralmente de custos elevados, para compatibilizar o asfalto-polímero.

O LCC é uma matéria prima obtida de fonte renovável, de custo baixo, biodegradável e abundante na região Nordeste. Neste trabalho propõe-se a utilização do LCC como um agente compatibilizante em substituição aos aditivos atualmente disponíveis no mercado. Essa proposta também leva em conta que a adição do LCC pode reduzir as elevadas viscosidades dos ligantes quando modificados por polímeros e, portanto, pode contribuir para melhorar a trabalhabilidade do material.

O uso do LCC como aditivo na indústria de asfalto pode reduzir custos de produção, visto que os aditivos comerciais têm valor elevado. O cajueiro que fornece o fruto que é a castanha de onde se origina o LCC é resistente à seca e possui caráter social e econômico, credenciando a cultura do caju como uma espécie capaz de gerar riquezas e ser importante para fixar o homem no campo. O LCC é gerado como um subproduto da indústria do caju, durante o beneficiamento da castanha, sendo o Ceará o maior produtor e exportador do país. O uso do LCC na pavimentação beneficiaria diretamente a agroindústria do caju no Ceará, bem como as famílias que vivem da sua cultura.

## ***1.2 Objetivos***

Este trabalho tem por objetivo estudar as propriedades reológicas do Ligante Asfáltico (LA) com penetração 50/70 modificado pela incorporação do polímero SBS e avaliar o efeito da sua adição e da adição do LCC sobre a estabilidade à estocagem, propriedades reológicas e envelhecimento oxidativo dos LA modificados.

Com a finalidade de atingir o objetivo proposto, o trabalho foi delineado como se segue:

- I. Modificar o LA com SBS utilizando diferentes teores de polímero (3%, 4% e 4,5% em massa);
- II. Analisar a influência do teor de polímero na estabilidade a estocagem do ligante modificado;
- III. Adicionar o LCC aos ligantes modificados com SBS (3, 4 e 4,5% m/m) e avaliar os efeitos reológicos desta adição;
- IV. Estudar o comportamento de fluxo dos ligantes asfálticos, dos ligantes modificados por SBS e dos ligantes modificados por SBS e LCC utilizando o viscosímetro rotacional;
- V. Analisar o efeito do uso do misturador de alto cisalhamento na estabilidade à estocagem dos ligantes modificados;
- VI. Avaliar os parâmetros reológicos dos ligantes asfálticos obtidos no Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR), empregando as especificações Superpave;
- VII. Estudar o efeito do envelhecimento oxidativo simulado em estufa RTFOT, conforme estabelecido no Superpave;
- VIII. Dosar misturas asfálticas contendo o LA + 4% SBS (m/m) e o LA + 4% SBS + 1% LCC (m/m) e avaliar as propriedades mecânicas dessas misturas.

## ***1.3 Estrutura da Dissertação***

O trabalho foi dividido em cinco capítulos conforme descrito abaixo:

- **Capítulo I:** Apresenta as considerações iniciais do trabalho, bem como, os objetivos e a justificativa da pesquisa.

- **Capítulo II:** Apresenta uma revisão bibliográfica sobre ligantes asfálticos, asfaltos modificados por polímeros e sobre o aditivo LCC bem como sobre os parâmetros Superpave. Também relata considerações sobre os ensaios utilizados na pesquisa e sobre misturas asfálticas.

- **Capítulo III:** Este capítulo descreve a metodologia bem como os materiais e métodos experimentais empregados neste estudo.

- **Capítulo IV:** Mostra os resultados obtidos na pesquisa bem como sua discussão.

- **Capítulo V:** Apresenta as principais conclusões e os comentários finais, assim como, as sugestões para trabalhos futuros.

# Capítulo II

---

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### *2.1 Ligantes Asfálticos de Petróleo: Composição Química, Estrutura e Propriedades*

O asfalto é um constituinte natural do petróleo, este comumente chamado de óleo cru. O óleo pode ser inteiramente constituído de asfalto, contudo, existem alguns óleos crus que não o contêm. Usando como referência o conteúdo de asfalto, os óleos crus podem ser descritos ou classificados como: cru de base asfáltica, cru de base parafínica, crus de base mista (MANUAL DO ASFALTO, 1999).

Na pavimentação, o asfalto é chamado de cimento asfáltico de petróleo ou ligante asfáltico. Compõem-se principalmente de moléculas complexas de hidrocarbonetos, e, também átomos, como oxigênio, nitrogênio e enxofre (MANUAL DO ASFALTO, 1999).

A composição química do asfalto tem papel importante nas suas propriedades físicas e afeta diretamente o desempenho das misturas asfálticas. Pela complexidade dessa composição, alguns pesquisadores elaboraram métodos de separação dos seus componentes individuais segundo sua solubilidade em solventes específicos (CORBETT, 1969), por separação de componentes e caracterização baseada na reatividade e/ou polaridade dos vários tipos moleculares presentes (PETERSON, 1984). O conhecimento da composição química e da estrutura coloidal auxilia na explicação de alguns fenômenos do comportamento do ligante asfáltico (LEITE, 1999).

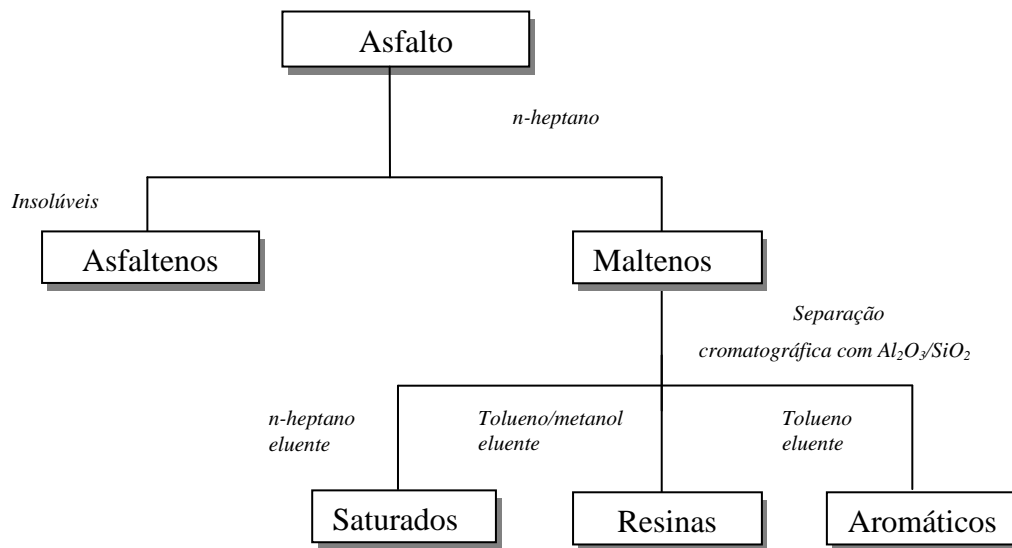
A metodologia mais utilizada, e também a mais citada na literatura, é a de Corbett (1969), que assume que o asfalto é um material formado basicamente por quatro famílias genéricas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, chamadas de frações SARA.

Os saturados têm influência negativa na susceptibilidade térmica e em maior concentração amolecem o produto; os aromáticos funcionam como plastificantes, contribuindo para a melhoria de suas propriedades físicas. Devido à baixa reatividade química, a fração de saturados é altamente resistente à oxidação do meio ambiente.

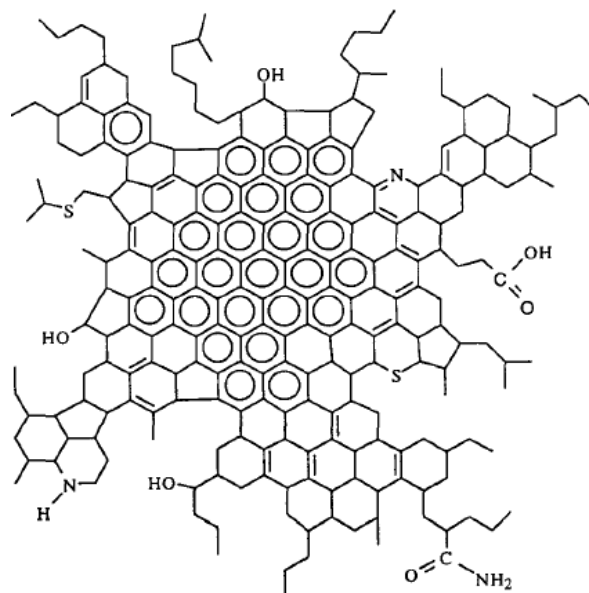
Os asfaltenos são compostos aromáticos com mais de cinco anéis benzênicos condensados, de grande polaridade, que possuem anéis cíclicos e grupos parafínicos ao redor dos anéis aromáticos. Estes compostos são extraídos por precipitação em solvente não-polar, como o n-heptano, e têm grande influência na estrutura do asfalto. Quanto maior a sua quantidade, mais viscoso e rígido será o asfalto. Os asfaltenos têm a tendência de se associar aumentando a viscosidade do LA.

As resinas são definidas como a fração não-volátil e polar que é solúvel em n-alcanos, como heptano e pentano, e solventes aromáticos, como o tolueno. Estas são estruturalmente similares aos asfaltenos, entretanto, a massa molar é menor. Quando as resinas são retiradas do petróleo bruto por cromatografia de adsorção, a fase de óleo remanescente não pode estabilizar os asfaltenos rompendo o equilíbrio coloidal (CORBETT e PETROSSI, 1978; LONG, 1981; EWANDOWSKI, 1994). Funcionam como agentes peptizantes e têm influência negativa na susceptibilidade térmica, mas contribuem para a melhoria da ductilidade. Durante a oxidação, as resinas transformam-se em asfaltenos, enquanto os óleos aromáticos transformam-se em moléculas de resinas ou asfaltenos. A Figura 2.1 apresenta o esquema da separação química segundo Corbett (1969).

A estruturação ou organização das frações químicas SARA foi estudada através da elaboração de alguns modelos. O modelo mais conhecido e utilizado é o de Yen proposto nos anos 60 após a visualização das moléculas de asfalto por difusão de raios X (YEN, 1961). Segundo o modelo de Yen, a molécula hipotética de asfalto é conforme apresentado na Figura 2.2.



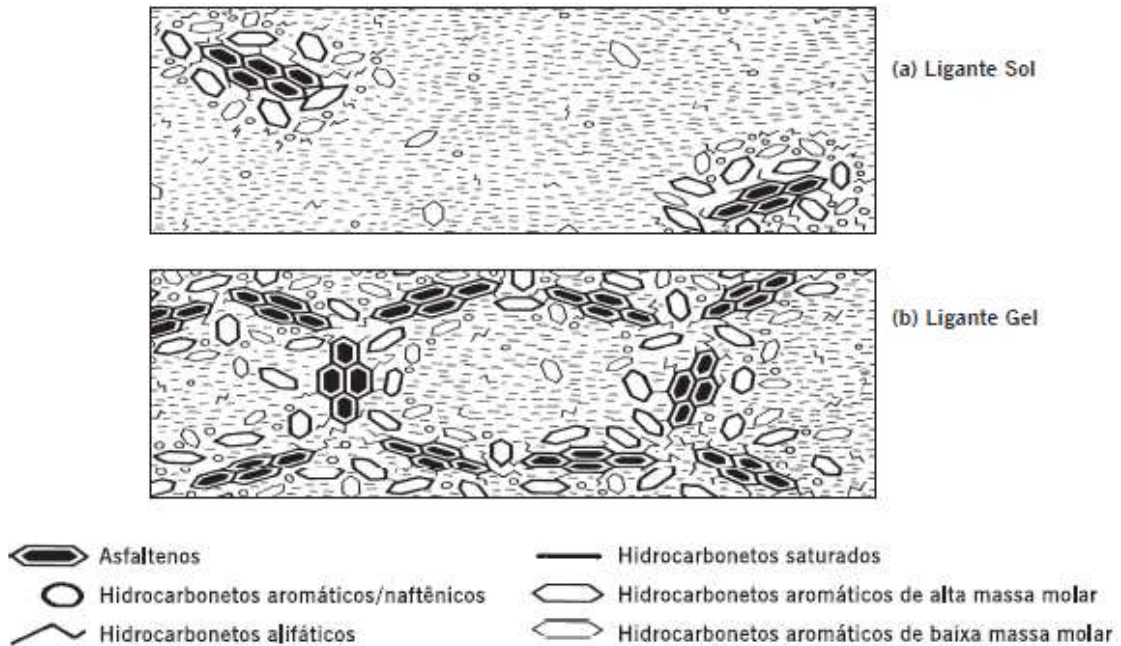
**Figura 2.1** Separação química do ligante asfáltico, segundo Corbett (1969).



**Figura 2.2** Estrutura de uma molécula de asfalto, segundo o modelo de Yen (MURGICH *et al.*, 1995).

Na presença de certa quantidade de resinas e aromáticos, os asfaltenos formam micelas e resultam em ligantes do tipo Sol. Quando as frações não estão balanceadas

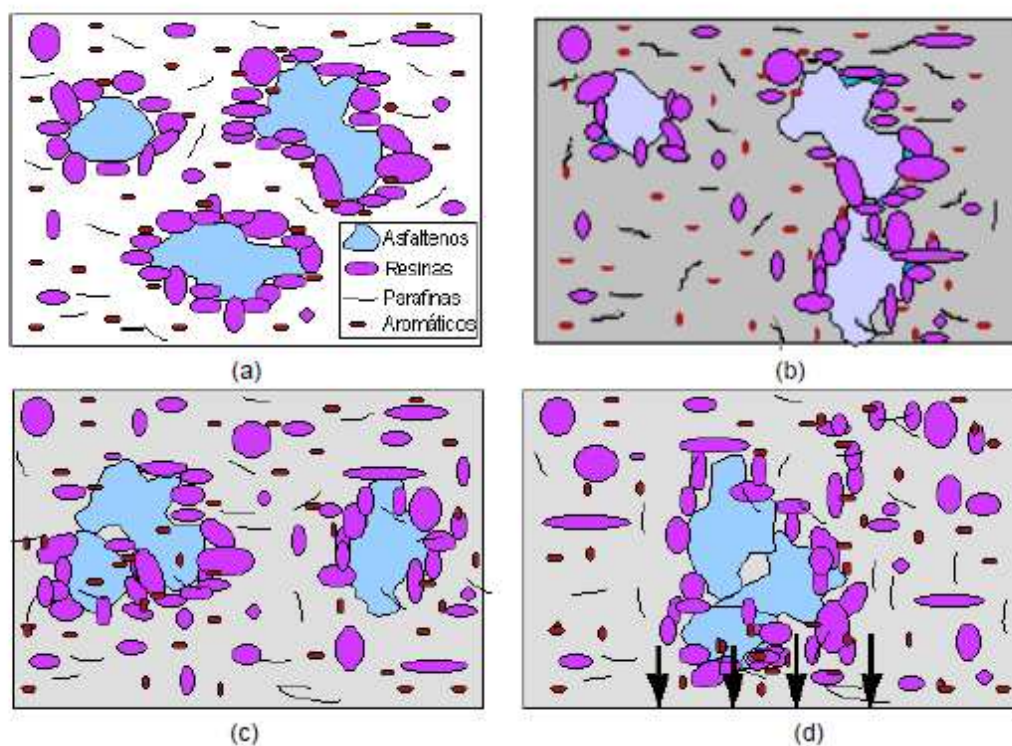
têm-se a formação de pacotes de micelas com vazios internos que resultam em ligantes asfálticos de comportamento do tipo Gel, como os ligantes asfálticos oxidados (Figura 2.3).



**Figura 2.3** Representação esquemática do ligante asfáltico de comportamento Sol e Gel (BERNUCCI *et al.*, 2007).

Presume-se que os asfaltenos, considerados como a fração pesada do asfalto encontra-se em suspensão coloidal (partículas asfálticas dispersas em uma fase contínua). O óleo e os asfaltenos se encontram totalmente rodeados por resinas em forma micelar. Tais asfaltenos se difundem seguindo um movimento aleatório conhecido como movimento Browniano (ver Figura 2.4a). As resinas são responsáveis por manter separados os asfaltenos dando estabilidade ao sistema, devido à força de repulsão eletrostática ser maior que a força de atração de van der Waals. Quando um sistema se encontra em equilíbrio coloidal e nele é acrescentado um solvente ionizador (como n-pentano, tolueno, etc.) ou ocorre alguma perturbação físico-química, algumas resinas abandonam a micela. O abandono causado pela resina altera a estabilidade das partículas asfálticas, suspensas no óleo, causando o enfraquecimento das forças repulsivas e provocando uma interação mútua entre asfaltenos. Por outro lado, quando

duas ou mais partículas de asfaltenos com movimento Browniano mantêm contato em áreas livres de resinas, elas formam agregados pelo acúmulo de asfaltenos. Este fenômeno é chamado de agregação. Conforme o processo de agregação transcorre no tempo, ocorre a precipitação das moléculas maiores e mais pesadas (ver Figura 2.4d)(ACEVEDO *et al.*, 1985; MOHAMMED *et al.*, 1994; ESLAVA, 2000; LI *et al.*, 2002).



**Figura 2.4** (a) Asfaltenos em estado coloidal peptizados pelas resinas; (b) por modificações físico-químicas as resinas começam a abandonar os asfaltenos; (c) agregação dos asfaltenos; e (d) precipitação dos asfaltenos (ESLAVA, 2000).

Uma forma possível de evitar a precipitação de asfaltenos é adicionando produtos químicos que agem de forma semelhante às resinas por dispersar os asfaltenos em solução. Auflem *et al.* (2002) mostraram que ácidos naftênicos naturais e sintéticos têm uma tendência para dispersar os asfaltenos, e reduzem o tamanho das suas partículas. Chang e Fogler (1994) utilizaram compostos anfifílicos derivados do alquil-benzeno para estudar a peptização de asfaltenos. A estabilização de asfaltenos é primariamente controlada pela polaridade do grupo “cabeça” do composto anfifílico e pelo “comprimento da cauda” hidrocarbônica ligada ao anel aromático. Um grupo lateral polar adicional pode aumentar a capacidade do composto anfifílico em estabilizar

asfaltenos e, neste caso, os compostos fenólicos e os sulfonados apresentam os melhores resultados.

Uma das principais funções do asfalto é agir como um ligante para unir partículas de agregados. Há casos em que esta função não é adequada e a durabilidade do material pode ficar comprometida (WHITEOAK, 1990). O asfalto apresenta-se na forma líquida em altas temperaturas e torna-se quebradiço em baixas temperaturas, o que pode causar defeitos no pavimento como deformação permanente, e trinca de origem térmica (YU *et al.*, 2007), respectivamente. Em temperaturas intermediárias a trinca por fadiga é o problema mais comum. Em função disso, é reconhecido que as propriedades do asfalto convencional podem ser modificadas pela adição de outras substâncias como polímeros, borracha e fíleres.

Outra característica do ligante é ser um material viscoelástico e a característica de termoviscoelasticidade desse material manifesta-se no comportamento mecânico, sendo suscetível à velocidade, ao tempo e a intensidade de carregamento, além da temperatura de serviço (BERNUCCI *et al.*, 2007). As propriedades viscoelásticas de um material fornecem informações relativas à sua resposta diante de uma carga, considerando temperatura e taxa de deformação. Por outro lado, a energia utilizada na deformação de fluidos viscosos é dissipada como calor (NADKRNI *et al.*, 2005).

Conhecer as características físicas do asfalto, antes da usinagem, não é suficiente para prever as alterações do seu comportamento ao longo de sua vida de serviço (MASTROFINI e SCARSELLA, 2000). Ensaios de caracterização química e reológica em ligantes asfálticos ajudam nesta previsão, sendo que a caracterização deve simular propriedades semelhantes às ocorridas em campo. Com isso, é 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). Ao longo da vida útil do pavimento, os ligantes asfálticos podem estar submetidos a temperaturas baixas, médias e altas, em ciclos alternados, o que gera modificações em suas propriedades reológicas. Além da temperatura, o efeito associado do carregamento torna ainda mais complexa a análise do comportamento reológico do material.

De acordo com Bahia e Anderson (1995), os ensaios que envolvem medidas empíricas, medidas de viscosidade e parâmetros de susceptibilidade, não podem ser considerados confiáveis para a caracterização das propriedades dos ligantes asfálticos que são críticas para o desempenho dos pavimentos. Isto devido ao empirismo

envolvido e às complicações práticas relacionadas à forma de interpretação das propriedades. Para os ligantes asfálticos, suas propriedades reológicas deveriam ser medidas dentro do regime completo de temperaturas e deformações que ocorrem em pista. Esta faixa de temperaturas deve englobar desde a temperatura de processamento e compactação das misturas até a temperatura de formação de trincas de origem térmica (KENNEDY *et al.*, 1983). Para isso foram criados, pelo Congresso dos Estados Unidos em 1987, novos conceitos na avaliação dos ligantes asfálticos e das misturas asfálticas pelo programa SHRP (*Strategic Highway Research Program*).

O programa SHRP com duração de cinco anos objetivou melhorar o desempenho, a durabilidade e a segurança das estradas. Um dos principais resultados desse programa foi a proposição de novos métodos de avaliação dos ligantes asfálticos para pavimentação. Essas novas especificações passaram a ser conhecidas como Superpave (*Superior Performing Asphalt Pavements*) e trouxeram várias mudanças nos métodos de avaliação dos ligantes e misturas asfálticas. Os novos parâmetros avaliam as propriedades reológicas através de ensaios de maior representatividade que os ensaios empíricos tradicionais de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade. A avaliação SHRP propõe que os ligantes passem a ser avaliados em uma ampla faixa de temperaturas, abrangendo as etapas do processo de mistura, espalhamento e compactação, e estejam associados a altas e baixas temperaturas do pavimento ao longo da vida útil do trecho onde aquele material será utilizado.

As especificações Superpave para ligantes asfálticos baseiam-se em ensaios reológicos onde seus parâmetros correlacionam as características do ligante ao desempenho das misturas asfálticas em serviço. Os equipamentos utilizados são: reômetro de cisalhamento dinâmico – DSR (*Dynamic Shear Rheometer*) viscosímetro rotacional – RV (*Rotational Viscometer*), reomêtro de fluência de viga – BBR (*Bedding Beam Rheometer*) ensaio de tração direta – DTT (*Direct Tension Test*), estufa de película delgada rotacional – RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*), vaso de pressão de envelhecimento – PAV (*Pressure Aging Vessel*) (BERNUCCI *et al.*, 2007).

## **2.2 Polímeros**

Um polímero é uma macromolécula formada pela união ou encadeamento de pequenas e simples unidades químicas, os monômeros, constituindo um padrão

repetitivo. A repetição pode ser de forma linear, ramificada ou até mesmo uma estrutura tridimensional. Os meros são as unidades repetitivas nas macromoléculas dos polímeros. Esses compostos podem ser orgânicos ou inorgânicos e aparecem no estado sólido, líquido ou gasoso. Dependendo da natureza química dos monômeros e da técnica empregada para a polimerização, os polímeros podem exibir diferentes tipos de arquiteturas moleculares. Homopolímero é um polímero resultante da polimerização de uma espécie monomérica, sendo a sua cadeia constituída por uma única unidade estrutural respectiva. Copolímero é obtido pela polimerização de duas ou mais espécies monoméricas e como consequência, a sua cadeia apresenta unidades estruturais repetidas (MANO, 1991).

### *2.2.1 Tipos de Polímeros*

De acordo com o comportamento que os polímeros respondem ao calor eles podem ser termoplásticos ou termorrígidos. Os termoplásticos são aqueles que após a fusão recuperam suas propriedades ao esfriar. Em geral são polímeros lineares, com baixo ponto de fusão e solúveis em solventes orgânicos. Os solventes adequados para a dissolução de um polímero termoplástico são aqueles que podem formar ligações secundárias (pontes de hidrogênio, dipolo-dipolo) com as cadeias de polímeros, substituindo as forças de atração entre suas moléculas. Assim, solventes polares tendem a dissolver polímeros polares, enquanto os polímeros não polares se dissolvem em solventes apolares. Os termorrígidos são aqueles que quando aquecidos se convertem em sólidos mais rígidos que os polímeros originais. Esta característica se deve normalmente a uma polimerização adicional ou intercruzamento. São geralmente insolúveis em solventes orgânicos e se decompõem a altas temperaturas (MANO, 1991). Os polímeros de acordo com sua aplicação em asfaltos podem ser classificados como plastômeros, elastômeros e reativos.

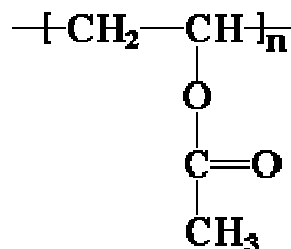
### **Plastômeros**

Dentre as vantagens de se utilizar um plastômero como modificador de asfalto está a baixa viscosidade desses na temperatura de usinagem e a possibilidade de uma boa compatibilidade entre ligante e agregado. Além de se obter uma mistura

homogênea, com boa adesividade, estabilidade química nas temperaturas de usinagem e a não toxicidade do polímero e de seus produtos de decomposição.

O polímero etileno e acetato de vinila (EVA) (Figura 2.5) é um termoplástico e apresenta segmentos de etileno, que são semi-cristalinos, enquanto os segmentos que contém os grupos acetato constituem a fase amorfa (BRULÉ e BOURLOT, 1993). Neste copolímero a redução do teor de acetato de vinila acarreta aumento da cristalinidade e, em consequência, no módulo de rigidez, nas temperaturas de amolecimento e de fusão, e de fragilidade (temperatura na qual plástico e elastômeros exibem falha frágil sob condições de impacto específicas). O EVA escoava irreversivelmente quando se aplica uma tensão cisalhante. As maiores vantagens de seu uso são as melhorias atribuídas à resistência à flexão e a estabilidade térmica (MARCILLA *et al.*, 2001).

Uma grande motivação para o estudo da incorporação do EVA ao ligante vem da possibilidade da utilização dos resíduos de EVA gerado pela indústria calçadista, responsável por 69% do mercado.



**Figura 2.5** Representação esquemática da molécula do polímero EVA.

## Elastômeros

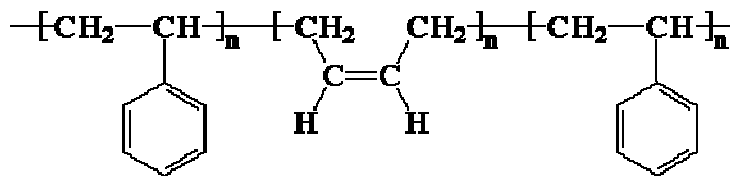
A característica física mais importante dos elastômeros é a sua capacidade de sofrer grandes deformações elásticas sob aplicação de forças relativamente baixas. Eles podem alcançar alongações cinco a dez vezes maiores que seu comprimento inicial, retornando espontaneamente à suas dimensões iniciais após remoção de força (PETZHOLD, 1989). Os elastômeros que possuem certo número de ligações cruzadas apresentam como característica principal elasticidade em temperatura ambiente. Possuem cadeias predominantes lineares com alguma reticulação. A grande capacidade

de deformação dos elastômeros está associada à configuração espiralada de suas cadeias poliméricas.

Um elastômero comumente utilizado na modificação de asfalto é o SBS. Por ser uma borracha resistente, o SBS é usado para fabricação de materiais cuja durabilidade seja um fator importante. Devido à composição e à estrutura do SBS, este também é muito utilizado em misturas poliméricas como agente compatibilizante entre polímeros imiscíveis e como tenacificador de algumas misturas (VERONESE, 2003). As Figuras 2.6 e 2.7 mostram as características físicas do copolímero SBS e o esquema da estrutura química da sua molécula, respectivamente.



**Figura 2.6** Copolímero SBS em *pellet*.

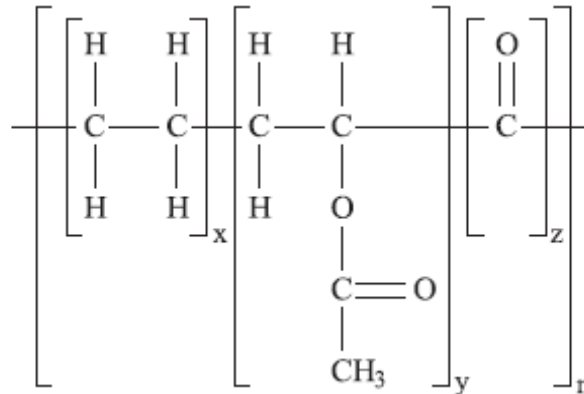


**Figura 2.7** Representação esquemática da molécula do copolímero SBS.

### Reativo

O polímero RET, que em português quer dizer Terpolímero Elastomérico Reativo, foi projetado especificamente para a modificação de ligantes. O desenvolvimento do polímero se deu a partir de 1988 quando se buscou um modificador que pudesse ser facilmente incorporado e cujas propriedades viscoelásticas fossem similares à de ligantes afálticos com outros modificadores utilizados, como por exemplo, os copolímeros de estireno butadieno (NEGRÃO, 2006).

O RET é um polímero cuja composição se diferencia dos elastômeros formados por blocos de estireno–butadieno. Ele é formado por três comonômeros, sendo estes, o etileno, o n-butilacrilato e o glicidil metacrilato. Sua estrutura química é apresentada esquematicamente na Figura 2.8.



**Figura 2.8** Representação esquemática da estrutura química do Polímero RET (MARTINS *et al.*, 2004).

### 2.2.2 Estado Físico dos Polímeros

Os polímeros, dependendo do empacotamento e da mobilidade de suas moléculas, podem existir nos seguintes estados físicos: *sólido cristalino*, caracterizado pelo ordenamento tridimensional de longa distância; *sólido amorfo*, ou *vítreo*, com ordenamento de curta distância, ambos com baixa mobilidade molecular; *líquido*, amorfo com alta mobilidade. Devido ao longo comprimento das cadeias poliméricas, somente as que conseguem se posicionar em um arranjo tridimensional formam regiões cristalinas. Isto resulta na formação de polímeros ou totalmente amorfos ou semicristalinos, sendo que nestes últimos, regiões cristalinas e regiões amorfas coexistem no estado sólido.

O comportamento mecânico dos polímeros depende, além da sua composição química e estrutura molecular, da temperatura e da frequência do esforço a que for submetido. Devido ao fato de serem materiais viscoelásticos, os polímeros apresentam propriedades combinadas entre as de um material elástico, que recupera instantaneamente suas dimensões e forma original após a deformação, e um material viscoso, o qual flui sob a ação de uma força externa (CALLISTER, 1997).

### 2.2.3 Temperatura de Transição Vítrea ( $T_g$ )

A temperatura de transição vítrea é aquela a partir da qual as regiões amorfas de um polímero adquirem a sua mobilidade ao elevar-se progressivamente a temperatura do polímero resfriado. Nos polímeros semi cristalinos, prosseguindo com o aquecimento, passa-se por uma transição de primeira ordem correspondente a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ). Acima dessa temperatura, o polímero estará no estado líquido viscoso adequado para a moldagem de artefatos. A transição vítrea na verdade não é uma transição de fase, porque não envolve uma transformação de fase. O estado de ordem no líquido permanece o mesmo que no vítreo. A transição vítrea é acompanhada de uma mudança brusca e intensa nas propriedades como volume, densidade, propriedades elétricas, mecânicas, etc. A determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) pode ser feita através do estudo da variação destas propriedades com a temperatura (CALLISTER, 1997). À medida que se diminui a  $T_g$  em um ligante asfáltico, aumenta-se a faixa de resistência da ocorrência de trincas térmicas.

### 2.3 Asfaltos Modificados por Polímeros

Asfalto modificado por polímero é uma mistura de ligante onde adiciona-se um ou mais polímeros, geralmente em percentuais que variam de 3 a 7% (m/m). O clima tropical brasileiro, que é caracterizado por temperaturas altas, potencializa o aparecimento das deformações permanentes nos revestimentos em consequência da redução de consistência dos ligantes asfálticos. A adição de polímeros ao asfalto pode reduzir a ocorrência de deformações permanentes e trincas por fadiga aumentando o desempenho dos pavimentos. Asfaltos modificados têm sido utilizados com sucesso em situação de tensões elevadas, como as intersecções de ruas movimentadas, aeroportos, estações de veículos pesados e pistas de corrida (KING *et al.*, 1999) e em situações onde são exigidos desempenho superior e durabilidade do revestimento (LU *et al.*, 2007; PARK *et al.*, 2008).

Os polímeros mais utilizados em asfaltos são: copolímeros de estireno – butadieno – estireno (SBS), estireno – (etileno-*co*-butileno) – estireno (SEBS), etilenovinilacetato (EVA) e etilenoglicidilacrilato (Elvaloy®). Diversos estudos demonstram que estes materiais promovem uma melhoria nas propriedades reológicas

do ligante, aumentando o desempenho durante a vida útil do pavimento (POLACCO *et al.*, 2006a; YILDIRIM, 2007; SENGOZ e ISIKYAKAR, 2008).

O SBS é um bom modificador de asfalto porque a sua estrutura química e a polaridade o tornam adequado para a mistura com um grande número de tipos de asfalto (POLLACO *et al.*, 2006b). Ele tem a habilidade para combinar propriedades elásticas, de força e de adesão. A melhoria das propriedades também inclui maior resistência ao envelhecimento e à oxidação (AIREY, 2003; POLACCO *et al.*, 2006b). As características viscoelásticas dos ligantes asfálticos são modificadas em regime de altas temperaturas, resultando em pavimentos mais resistentes à deformação permanente e ao envelhecimento (SENGOZ e ISIKYAKAR, 2008).

Este polímero comumente utilizado em pavimentação possui seu peso molecular variando entre 80.000 e 300.000. O teor de estireno presente na maioria das vezes é em torno de 20 a 30% m/m. Percentuais mais altos de estireno podem causar uma baixa compatibilidade com o ligante e acarretar problemas de dispersão e instabilidade no armazenamento. O arranjo morfológico existente entre o ligante e o elastômero faz com que se tenha um comportamento semelhante da borracha vulcanizada. Dessa forma, a resposta elástica é bastante superior a do ligante convencional, principalmente nas temperaturas de serviço (CORTÉ, 1998).

Ele é um elastômero com uma estrutura bifásica que inclui uma parte estirênica rígida dispersa dentro de uma matriz butadiênica elástica. Ele retira sua força e elasticidade do cruzamento das moléculas em uma rede tridimensional. O poliestireno concede a força, enquanto o polibutadieno dá ao material uma excepcional elasticidade. A eficácia destas ligações cruzadas diminui rapidamente a  $T_g$  do poliestireno (aproximadamente 100°C). Os compostos de estireno ao serem adicionados ao asfalto formam uma malha tridimensional que resulta em umaumento da viscosidade e da rigidez (HUNTER, 1994). A modificação é alcançada através da dispersão mecânica do SBS no asfalto fundido sob alto cisalhamento. Após esfriamento à temperatura ambiente, a agregação dos blocos estirênicos de SBS restaura os domínios da estrutura original do copolímero, na qual, entretanto, a fase butadiênica é intumescida por moléculas de asfalto. Assim, a característica elástica do polímero é conferida a toda massa de ligante modificado, alterando as suas propriedades físico-químicas.

A estrutura da rede de ligante asfáltico modificado e o seu comportamento elastomérico só é possível graças ao equilíbrio adequado de compatibilidade e

imiscibilidade termodinâmica de asfalto e polímero. Quando o SBS se mistura com o asfalto, a fase olefínica do copolímero SBS absorve o maltenos. No SBS, geralmente em concentrações de 5-7% m/m, ocorre a formação de uma rede polimérica contínua (fase) por todo o asfalto modificado, alterando significativamente as propriedades do asfalto. Como as moléculas das borrachas termoplásticas têm um peso molecular semelhante ou superior ao do asfaltenos, elas competem pelo poder de solvência da fase maltênica e a separação pode ocorrer se os maltenos disponíveis são insuficientes. Esta separação de fases é uma indicação da incompatibilidade do asfalto com o polímero e cuidados devem ser tomados quando asfaltos modificados são usados (AIREY, 2003).

A diferença de solubilidade e densidade entre o polímero e ligante asfáltico pode acarretar o acúmulo do polímero no topo da mistura dos dois, quando armazenado em altas temperaturas e em condições estáticas. Relata-se que a estabilidade do asfalto modificado por polímero pode ser melhorada através da adição de enxofre, frequentemente sob a forma de enxofre elementar. Wen *et al.*(2002) mostraram que a morfologia do ligante modificado contendo SBS e 5% de enxofre permanece inalterada durante o armazenamento por 48h a altas temperaturas, significando que a compatibilidade do SBS em asfaltos modificados tem sido melhorada significativamente com a adição de enxofre, e a mistura com o enxofre poderia ser armazenada em temperatura elevada.

O mecanismo pelo qual o enxofre promove a melhoria na estabilidade à estocagem não foi completamente elucidado. Acredita-se que seja por reticulação química das moléculas de polímero e devido a reação entre polímero e componentes do asfalto através de ligações sulfeto e polissulfeto. Já a adição do óleo extensor corrigiria a composição química do asfalto, favorecendo a reação entre o ligante e o polímero, melhorando a compatibilidade entre eles e levando a viscosidade destes ligantes aos níveis aceitáveis para o uso em serviços de pavimentação (FAXINA, 2002). No entanto, um alto teor de aromáticos na mistura vai dissolver os blocos de poliestireno e destruir os benefícios do copolímero SBS (AIREY, 2003).

#### ***2.4 Líquido da Castanha de Caju (LCC)***

O LCC, importante fonte de biomassa da região Nordeste, encontra-se no mesocarpo esponjoso localizado na casca da castanha de caju, podendo ser extraído a

quente (LCC técnico) ou a frio (LCC natural) (RIOS *et al.*, 2007). O principal componente do LCC natural é o ácido anacárdico, enquanto o cardol, o cardanol e o metilcardol estão presentes em menores quantidades.

O tratamento térmico do LCC durante a torragem das castanhas provoca a descarboxilação do ácido, que é completada por uma destilação para obtenção de 70 a 80% do produto puro, que contém, principalmente, cardanol. Este procedimento requer um processo de destilação rápido, para evitar sua polimerização. Após a descarboxilação, o LCC natural passa a ser denominado LCC técnico. O LCC técnico apresenta uma composição de 70 a 75% de cardanol, 15 a 20% de cardol, 10% de material polimérico e traços de 2-metilcardol.

Alguns estudos vêm mostrando que o cardanol e seus derivados podem ser utilizados como plastificante para a borracha natural, polimetilacrilato e poliestireno (MENON *et al.*, 1985).

O LCC e derivados do cardanol são também usados nas indústrias de lâminas para reduzir a fragilidade e melhorar a flexibilidade dos laminados. Estes produtos têm alta resistência a grandes impactos, boa aderência, boa flexibilidade e alta resistência ao calor (BLAZDELL *et al.*, 2000).

Em relação aos seus derivados o cardanol possui odor menos irritante, menor volatilidade e maior ponto de fusão que os outros derivados fenólicos, o que o torna menos tóxico tanto para o homem quanto para o meio ambiente (ATTANASI *et al.*, 1996).

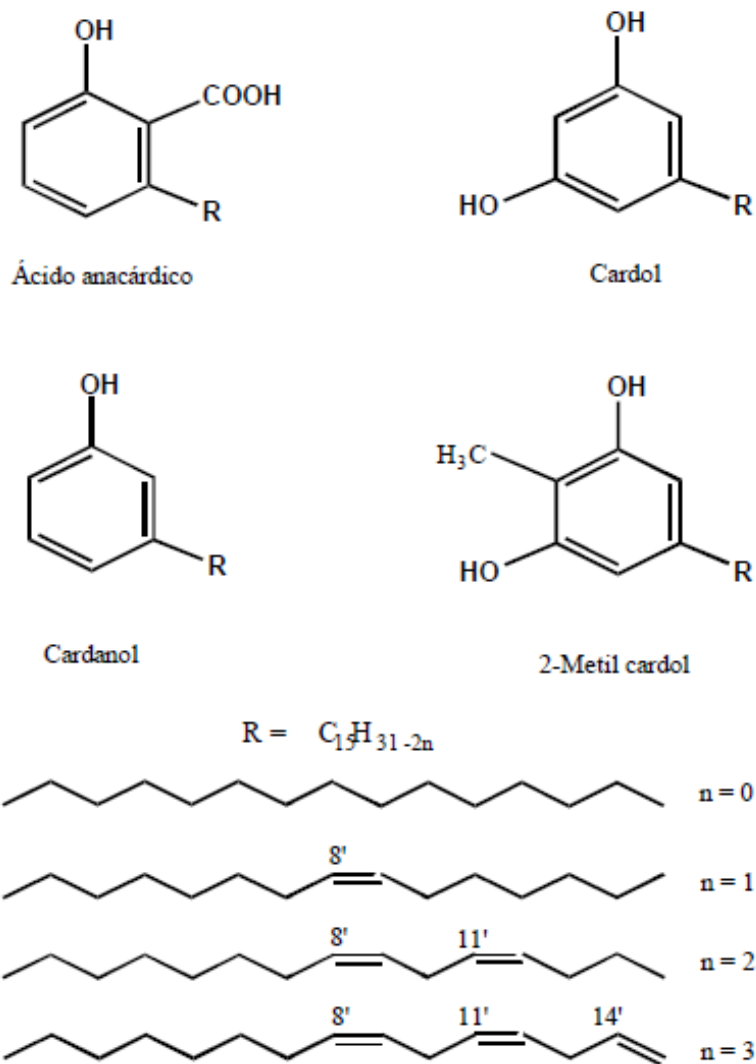
Os produtos da condensação do LCC ou cardanol são úteis em vernizes isolantes, tintas anticorrosivas, adesivos laminados, etc. Os derivados sulfonados do cardanol com resinas aldeídicas produzem excelentes resinas e membranas para troca iônica, além de pigmentos, corantes, materiais coloridos. Sais de quaternário de amônio, obtidos a partir do cardanol, já eram utilizados como desinfetantes, germicidas e agentes sanitários na indústria de alimentos e de limpeza por mais de meio século (WASSERMAN e DAWSON, 1945).

O LCC pode ser usado como inseticida natural, na forma de uma emulsão aquosa com um agente tensoativo. Esta emulsão é capaz de exercer forte ação inseticida, principalmente quando atuando no combate às formigas, cupins e outros insetos pequenos, ocasionando a morte dos mesmos rapidamente (Patente- PI9900889-0).

Algumas tintas e vernizes desenvolvidos a partir do LCC apresentam propriedades superiores às convencionais desenvolvidas a partir de óleos e resinas sintéticas (SELVARAJ *et al.*, 1989). Entretanto, devido a sua cor escura, o LCC é usado exclusivamente para a fabricação de tintas escuras e esmaltes pretos, incluindo a preparação para anticorrosão de esmaltes pretos e vernizes marinhos. Tem sido mostrado que a coloração escura formada durante a polimerização do LCC é atribuída à presença de fenóis polihídricos, principalmente o cardol que confere ao LCC alta toxicidade. Assim a aplicação do LCC em indústrias de produtos de limpeza tem apresentado limitações (CARIOCA *et al.*, 2005).

Atualmente, a busca por aditivos ecológicos é uma demanda crescente e está inserida no contexto da Química Verde, apresentando como vantagens o uso de matérias-primas renováveis, biodegradáveis e disponíveis no país em grandes quantidades. Nessa linha, o LCC tem se tornado uma valiosa matéria-prima para a indústria petroquímica, uma vez que um de seus principais componentes, o cardanol vem sendo testado como antioxidante para combustíveis e lubrificantes (DANTAS *et al.*, 2003; RODRIGUES, 2006). O LCC já foi utilizado em substituição aos solventes de petróleo para ser usado na imprimação com o intuito de baratear o serviço e reduzir os impactos ambientais associados ao uso de solventes agressivos como o querosene (RABELO, 2006). Além de ser mais viável economicamente do que os tradicionais solventes de petróleo, o LCC não é poluente e é bastante produzido no estado do Ceará.

A Figura 2.9 mostra esquematicamente as estruturas dos principais componentes do LCC (ATTANASI *et al.*, 1996; KATTIMUTTATHU e VALDI, 2005).



**Figura 2.9** Representação esquemática dos constituintes químicos presentes na composição do LCC (ATTANASI *et al.*, 1996).

Em função da natureza química de seus constituintes, o LCC apresenta também características surfactantes que podem contribuir potencialmente para a compatibilização de ligantes asfálticos modificados por polímeros. A Figura 2.10 mostra o LCC onde se observa sua coloração escura.



**Figura 2.10** Líquido da Castanha de Caju.

O LCC é solúvel tanto em solventes de polaridade mediana quanto nos apolares. Possui caráter anfifílico, podendo ser utilizado em misturas com o petróleo e seus derivados (LIDE, 1996). A estabilização de asfaltenos, por exemplo, pode ser controlada pela polaridade do grupo cabeça do composto anfifílico e pelo comprimento da cauda hidrocarbônica ligada ao anel aromático. O mecanismo de interação entre os agentes estabilizantes (GONZÁLEZ e MIDDEA, 1991; CHANG e FOGLER, 1994) e a molécula de asfalteno ainda não é bem conhecido. Sabe-se que a estabilização de asfalteno é regida principalmente pela polaridade da molécula estabilizadora, que deveser suficiente para permitir que esta se adsorva à partícula de asfalteno, e pela capacidade que esta molécula tem em manter o asfalteno peptizado no meio não-solvente.

Fernandes (2007) mostrou que o LCC apresentou bom desempenho no processo de solubilização de asfaltenos. O referido autor sugeriu que o LCC pode ser utilizado como aditivo na estabilização e/ou solubilização dos asfaltenos, provavelmente, com maior eficiência que alguns aditivos comerciais.

Moreira *et al.* (1998) estudaram o LCC e o cardanol como estabilizantes de asfaltenos, tendo o LCC e o cardanol desempenhos comparáveis ao do p-n-nonilfenol, composto com ação estabilizante reconhecida. Os autores concluíram que o LCC poderia ser usado como agente estabilizante de asfalteno com grande vantagem econômica sobre o p-n-nonilfenol, visto que é um produto de fonte vegetal renovável e de menor custo.

Na Tabela 2.1 encontra-se a quantidade em quilos exportada pelo Ceará e pelo Brasil, bem como o preço do quilo exportado entre os anos de 2002 a 2008 (SINDICAJU, 2009).

**Tabela 2.1** Exportação do Líquido da Castanha de Caju (LCC).

Ano	CEARÁ		BRASIL	
	kg Líquido	Preço Médio/kg (US\$)	kg Líquido	Preço Médio/kg (US\$)
2002	11.644.011	0,17	12.341.151	0,17
2003	14.809.548	0,15	18.147.840	0,15
2004	20.174.665	0,17	23.696.135	0,17
2005	34.176.817	0,15	35.986.847	0,15
2006	17.811.530	0,24	19.393.350	0,25
2007	16.545.504	0,25	19.464.904	0,25
2008	15.759.240	0,54	17.466.498	0,57

Fonte: <http://www.sindicaju.org.br/site/exportacao.html> (17/08/2009)

### **2.5 Parâmetros Reológicos e Especificações Superpave**

Conforme mencionado, o SHRP estabeleceu para os ligantes asfálticos as especificações Superpave (SHRP, 1994). Nas especificações Superpave o ligante asfáltico é classificado pela temperatura máxima e mínima a que o pavimento é submetido em serviço, calculadas a partir de parâmetros reológicos. A reologia é a ciência da deformação e do fluxo da matéria. Ela é um ramo da física relacionada com a mecânica dos corpos deformáveis e estuda como a matéria se deforma ou escoou quando submetida a esforços originados por forças externas.

A classificação por temperatura máxima é usada para se garantir a resistência à deformação permanente, enquanto que a mínima é utilizada na subclassificação do ligante e indica a resistência à formação de trincas térmicas. Neste programa foram introduzidas também especificações para ligantes modificados por polímeros.

Em uma análise dinâmica mecânica, uma tensão cisalhante senoidal ( $\tau$ ) é aplicada em uma amostra e a resposta é monitorada em função da frequência. A amplitude da tensão máxima de cisalhamento ( $\tau_{\max}$ ) e a da deformação máxima ( $\gamma_{\max}$ )

estão relacionadas pelo módulo complexo de cisalhamento, conforme a equação 2.1 (BARNES, 2000).

$$\tau_{\max} = |G^*| \gamma_{\max} \quad (2.1)$$

Quando a tensão  $\tau(t)$  é aplicada em um corpo ela é dependente do tempo de aplicação ( $t$ ) e da frequência angular ( $\omega$ ), conforme a equação 2.2.

$$\tau(t) = \tau_o \text{sen}\omega t \quad (2.2)$$

Onde  $\tau_o$  é a amplitude da tensão aplicada. A deformação correspondente é apresentada na equação 2.3 para materiais com comportamento elástico ideal.

$$\gamma(t) = \gamma_o \text{sen}\omega t \quad (2.3)$$

O módulo complexo ( $G^*$ ) pode ser definido pela equação 2.4 e 2.5 e está associado à resistência total de um material a uma deformação aplicada.

$$G^* = \tau_{\max}/\gamma_{\max} \quad (2.4)$$

$$G^* = G' + i \times G'' \quad (2.5)$$

$$G' = |G^*| \cos\delta \quad (2.6)$$

$$G'' = |G^*| \text{sen}\delta \quad (2.7)$$

Onde uma parte real e outra imaginária englobam as suas componentes viscosa e elástica,  $G'$  e  $G''$ , respectivamente. O módulo  $G'$  corresponde a parte elástica e é a parcela equivalente de energia proveniente da tensão aplicada, que é temporariamente armazenada durante o teste, e que pode ser recuperada, posteriormente.  $G''$  corresponde a parte viscosa e é definido por módulo de perda, indicando a parcela de energia que foi utilizada para iniciar o escoamento que é transformada irreversivelmente para a forma de calor (SHRP, 1994).

A rigidez é a principal propriedade reológica associada ao desempenho do ligante asfáltico ao longo da vida útil do pavimento. É quantificada de diversas formas em função da faixa de temperatura a que os pavimentos estão submetidos. Nos materiais asfálticos, se a tensão aplicada for mantida constante por um período de tempo qualquer, a deformação aumentará com o tempo e, conseqüentemente, ocorrerá uma redução do módulo de rigidez a uma velocidade que depende da temperatura (SHRP, 1994).

O ângulo de fase ( $\delta$ ) é importante na investigação do comportamento viscoelástico de um material. Os ângulos de mudança de fase dos materiais viscoelásticos estão dentro de um intervalo de  $0^\circ < \delta < 90^\circ$ . Para simplificar, seu resultado pode ser registrado sob a forma de tangente do ângulo de fase,  $\tan\delta$ , que é a razão entre a energia dissipada e a energia potencial armazenada por ciclo, cuja definição matemática é dada pela equação 2.8.

$$\tan\delta = G''/G' \quad (2.8)$$

Os resultados de  $G^*$  e  $\delta$ , dentro de um intervalo de frequência, fornecem curvas reológicas que informam a respeito da viscosidade do material. Uma diminuição na inclinação da curva do ângulo de fase *versus* frequência ou velocidade angular, dentro de um intervalo  $0^\circ < \delta < 90^\circ$  sugere uma diminuição na viscosidade e um aumento correspondente no comportamento elástico do material testado.

Os ligantes devem ser classificados em graus de temperatura, que indicam as temperaturas nas quais os mesmos apresentam determinadas propriedades. A classificação se dá em termos de “grau de desempenho” (PG - *performance grade* em inglês) por exemplo: PG 70-22, PG 76-22 etc, onde o primeiro número é a temperatura de campo a 20mm de profundidade no revestimento, mais alta durante os 7 dias consecutivos mais quentes do ano  $T_{\max 20\text{mm}}$ , e o segundo número  $T_{\min}$ , que inclui o sinal negativo, corresponde à menor temperatura no mesmo ponto do pavimento no dia mais frio do ano. Os intervalos de temperatura entre classes representativas do PG são de  $6^\circ\text{C}$ .

A especificação Superpave de ligantes mantém o valor do parâmetro de avaliação da característica física e verifica para qual temperatura (máxima e mínima) aquele material testado satisfaz o valor especificado.

## ***2.6 Estabilidade à Estocagem de Ligantes Modificados***

As propriedades físicas, mecânicas e reológicas do ligante dependem basicamente da sua estrutura coloidal e, em particular, da proporção de asfaltenos e maltenos. A presença de polímeros pode romper a estabilidade coloidal do ligante, formada de micelas (ou agregados) de asfaltenos estabilizados pelas resinas (da fase maltênica) adsorvidas na superfície (LOEBER *et al.*, 1996; FERNANDES, 2007).

A estabilidade de ligantes à estocagem é muito sensível a agentes externos. O tratamento térmico pode levar à separação de fases, ficando a fase polimérica no topo e a fase asfáltica no fundo. A separação de fases pode ser observada através de um ensaio simples de estabilidade à estocagem. Se a mistura asfalto-polímero não for totalmente estável à estocagem na temperatura de transporte, é necessário manter a mistura homogênea por agitação e/ou recirculação.

Muitos dos polímeros utilizados como modificadores possuem uma baixa compatibilidade com o ligante asfáltico, o que pode acarretar em separação de fases e diminuição da estabilidade durante o armazenamento em altas temperaturas (NAVARRO *et al.*, 2007). A compatibilidade depende da aromaticidade, dos teores de asfaltenos e óleos naftênicos no asfalto. Também depende do peso molecular, da estrutura química e do teor de butadieno e estireno, no caso do SBS, bem como da morfologia. As condições tempo e temperatura em que ocorreu a mistura do ligante-polímero também influenciam na compatibilidade.

Alguns fatores podem contribuir para a separação de fases, entre estes, o intumescimento do polímero pelas frações aromáticas mais leves do ligante e as diferenças no parâmetro de solubilidade e na densidade entre polímero e ligante asfáltico. Deste modo, as partículas do polímero podem se acumular no topo do ligante armazenado em altas temperaturas e condições estáticas. Esta é uma importante limitação técnica à aplicação de alguns polímeros, como o SBS, por exemplo, como modificador de ligantes asfálticos.

## 2.7 Viscosidades de Ligantes Asfálticos e Energia de Ativação de Fluxo

Segundo Lu e Isaccson (1997) o conceito de viscosidade foi usado primeiramente por Isaac Newton no seu PRINCIPIA, publicado em 1687. É sinônimo de atrito interno, que é a medida da resistência ao escoamento.

Um fluido é dito Newtoniano se a viscosidade não depende do gradiente de velocidade. O ligante asfáltico é essencialmente um fluido Newtoniano e apresenta um valor de viscosidade independente da taxa de aplicação de carga. Os asfaltos modificados por polímeros, entretanto, comportam-se, de maneira geral, como fluidos não-Newtonianos, apresentando características pseudoplásticas (LU e ISACSSON *et al.*, 1997).

A energia de ativação de fluxo ( $E_{af}$ ) determinada segundo Eying (1936) utiliza uma relação entre a viscosidade e a temperatura segundo a equação de Arrhenius (2.9), para calcular a susceptibilidade dos ligantes a variações de temperatura.

$$\log (\eta) = E_{af}/(RT) + \ln (A_t) \quad (2.9)$$

Onde

$\eta$ : viscosidade do material;

T: temperatura em graus Kelvin;

$A_t$ : fator pré-exponencial;

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

Ao se construir um gráfico de  $\ln\eta$  em função de  $1/T$ , tem-se os valores da inclinação  $E_{af}/R$  de acordo com a equação 2.10 então pode-se obter  $E_{af}$  por 2.11.

$$\alpha = E_{af} / R \quad (2.10)$$

$$E_{af} = \alpha R \quad (2.11)$$

Onde

$\alpha$ : Coeficiente angular da reta;

$E_{af}$ : Energia de ativação do fluxo;

R: Constante dos gases.

Uma energia de ativação de fluxo baixa indica que o ligante asfáltico é menos sensível a variação de temperatura. Uma energia de ativação de fluxo mais elevada mostra uma maior susceptibilidade térmica (COE e CUI, 2001).

## ***2.8 Envelhecimento Oxidativo Simulado em Estufa de Filme Fino Rotativo (RollingThin-FilmOven Test, RTFOT)***

O ensaio no RTFOT simula o envelhecimento sofrido durante a usinagem, no qual uma película fina de ligante é exposta a altas temperaturas. O ensaio de RTFOT indica, aproximadamente, as mudanças nas propriedades do asfalto que podem ocorrer durante a usinagem a 150°C indicadas por variações nas medidas reológicas. Duas reações ocorrem paralelamente durante a oxidação de asfaltos modificados: (i) oxidação do ligante asfáltico aumentando o teor de asfaltenos, e (ii) degradação do polímero, reduzindo a massa molecular dos polímeros.

Um dos grandes desafios da pavimentação rodoviária é prevenir o envelhecimento precoce que pode ocorrer durante o processo de usinagem e aplicação das misturas asfálticas (TONIAL, 2001; MORILHA, 2004). O envelhecimento é um fator crucial na tarefa de especificar ligantes asfálticos adequados para a configuração de clima e de tráfego da região de implantação de uma rodovia (ANDERSON e BRIDI, 1991).

## ***2.9 Ensaios Físico-Químicos***

### ***2.9.1 Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)***

Os eventos térmicos que causam modificações em curvas de DSC podem ser de primeira e segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia (endotérmica e exotérmica) e dão origem à formação de picos. Os eventos endotérmicos observados nos materiais são: fusão, perda de massa, dessorção ou reações de redução. Os eventos exotérmicos observados em polímeros são: cristalização, polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção, etc. As transições de segunda ordem são caracterizadas pela variação de capacidade calorífica sem variações de entalpia, não gerando picos nas curvas. Essas transições apresentam-se

como um deslocamento da linha de base na forma de S, como exemplo a transição vítrea (CANAVEROLO JR, 2003).

### *2.9.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e Determinação da Massa Molar*

O GPC é uma técnica de fracionamento das cadeias poliméricas de um material, com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma ocupa em solução. O princípio do método é a separação do polímero analisado em um número muito grande de frações com diferentes massas molares. Esta separação é feita quando uma solução do material é bombeada através de uma coluna com gel poroso. Este gel possui uma porosidade de dimensões conhecidas, permitindo que as cadeias poliméricas entrem nos poros excluindo as cadeias maiores que contornam o caminho da coluna. Ao penetrarem nos poros, as cadeias menores percorrem um caminho maior que as maiores. Ao final da coluna as cadeias de massa molecular maior serão eluídas primeiro, sendo seguidas pelas cadeias menores (CANEVAROLO JR, 2003). Esta técnica apresenta uma vantagem sobre as demais formas de cromatografia, pois possui recursos para ser utilizado como um método de fracionamento, como também, meios de se obter informações sobre a distribuição de massa molar em uma fração polimérica (CHURMS, 1996; YAO e LENHOFF, 2004). A estimativa da massa molar de polímeros é feita pelo volume necessário para a eluição dos mesmos (IRVINE, 1997). Este método envolve (i) calibração da coluna por determinados volumes de eluição por uma a própria da série de polímeros padrões, com massa molar ( $M_w$ ) conhecida, (ii) estimativa do volume de eluição para o polímero investigado e (iii) conversão do volume de eluição para massa molar através de uma curva padrão do volume de eluição *versus* log da massa molar, obtida com um soluto padrão (WINZOR, 2003).

## **2.10 Ensaio Empírico**

### *2.10.1 Penetração*

A penetração é a profundidade, em décimos de milímetro, que uma agulha de massa 100g penetra numa amostra de volume padronizado de ligante asfáltico, por 5

segundos, à temperatura de 25°C. Quanto mais rígido for o asfalto, menor será a penetração da agulha. A norma brasileira para este ensaio é a ABNT NBR 6576/98.

### *2.10.2 Ponto de Amolecimento*

O ponto de amolecimento é uma medida empírica que correlaciona a temperatura na qual o asfalto amolece quando aquecido sob certas condições particulares e atinge uma determinada condição de escoamento. O ensaio de anel e bola visa medir a evolução da consistência da amostra em função da temperatura, podendo ser correlacionado com a dureza do material (BERNUCCI *et al.*, 2007) (ABNT NBR 6560/2000).

### *2.10.3 Recuperação Elástica ou Retorno Elástico*

A recuperação elástica ou retorno elástico consta da medida em percentagem da deformação recuperável após alongamento de 10 ou 20cm de um corpo de prova num dutilômetro. As normas deste ensaio são ASTM D 6084 e ABNT NBR 14756/2004 (BERNUCCI *et al.*, 2007).

## ***2.11 Dosagens de Misturas Asfálticas***

As misturas usinadas a quente, conhecidas mais frequentemente como CBUQ (Concreto Betuminoso Usinado a Quente), são bastante utilizadas no Brasil e a granulometria que se usa no estado do Ceará é a definida pela faixa C do DNIT. As misturas enquadradas nesta faixa C caracterizam-se por apresentarem uma textura bastante fechada, típica de misturas asfálticas com graduação contínua, com valores para o volume de vazios entre 3,0% e 5,0%.

A dosagem de uma mistura asfáltica consiste na escolha, através de procedimentos experimentais, de um teor dito “ótimo” de ligante, a partir de uma faixa granulométrica pré definida. No caso das misturas asfálticas, são vários os aspectos a serem considerados, e o teor “ótimo” varia conforme o critério de avaliação. Portanto, o mais conveniente é se nomear o teor de ligante dosado como teor de projeto.

O teor de projeto de ligante asfáltico varia de acordo com o método de dosagem, e é função de parâmetros como energia de compactação, tipo de mistura, temperatura a qual o pavimento estará submetido, entre outros. O método de dosagem mais usado mundialmente faz uso da compactação por impacto e é denominado método Marshall em referência ao engenheiro Bruce Marshall que o desenvolveu na década de 1940.

O método Superpave também foi definido para as misturas asfálticas pois muitos engenheiros acreditavam que a compactação por impacto das misturas durante a dosagem produzia corpos-de-prova (CP) com densidades que não condiziam com as do pavimento em campo. O Superpave adotou um novo procedimento de dosagem por amassamento que ainda não é de uso corrente no Brasil.

A maior diferença entre este novo procedimento e o Marshall é a forma de compactação. A outra diferença entre os dois processos é a forma de escolha da granulometria da mistura de agregados. A metodologia Superpave incluiu os conceitos de pontos de controle e zona de restrição. Aceitava-se que a melhor graduação para os agregados nas misturas asfálticas fosse aquela que fornecesse a graduação mais densa. A graduação com maior densidade acarreta uma estabilidade superior devido ao maior contato entre as partículas e diminuição dos espaços vazios no agregado mineral. Porém, é necessária a existência de espaços vazios para que se permita um volume suficiente de ligante incorporado. Isto garante durabilidade e ainda permite algum volume de vazios na mistura para evitar exsudação.

O procedimento Superpave consiste na escolha de três composições granulométricas com os materiais à disposição. Ocorre a compactação de corpos-de-prova com um teor para cada mistura, obtido por meio de estimativas usando-se a massa específica efetiva dos agregados. Dessas misturas experimentais se obtêm os parâmetros volumétricos (Volume de Vazios –  $V_v$ , Vazios nos Agregados Minerais – VAM, e Relação Betume – Vazios – RBV) após a compactação dos corpos-de-prova no compactador giratório com o número de giros de projeto. Há também a necessidade de verificar a proporção fíler/asfalto, que corresponde à razão entre o teor de material passante na peneira N°200 e o teor de ligante. Este parâmetro deve estar entre 0,6 e 1,2. O efeito do mesmo é discutido em Motta e Leite (2000).

O foco do projeto de misturas Superpave é que a quantidade de ligante usada deve ser tal que a mistura atinja 4% de vazios no número de giros de projeto ( $N_{projeto}$ ). Caso isto não ocorra nesta mistura experimental, faz-se uma estimativa por meio de

fórmulas empíricas para saber qual teor de ligante deve ser usado para se atingir os 4% de vazios. Este teor calculado será o teor de ligante estimado para cada mistura. O Superpave faculta ao projetista escolher qual das misturas testadas, entre as três composições granulométricas, melhor atende às exigências volumétricas especificadas para o projeto.

A etapa seguinte consiste da seleção do teor de ligante asfáltico de projeto. Para isto são confeccionados corpos-de-prova no teor de ligante estimado. Outros corpos-de-prova são confeccionados para outros três teores: o teor estimado  $\pm 0,5\%$  e  $+1\%$ . Os corpos-de-prova são novamente compactados no  $N_{projeto}$  e para as propriedades volumétricas correspondentes obtidas. O teor final de projeto é aquele que corresponde a um  $V_v$  igual a 4% (BERNUCCI *et al.*, 2007).

## Capítulo III

---

### 3. METODOLOGIA

O capítulo III mostra os materiais utilizados na pesquisa e suas respectivas origens. Mostra a metodologia empregada para a preparação dos ligantes modificados e os ensaios utilizados.

#### 3.1 *Materiais*

- Ligante asfáltico com penetração 50/70 oriundo do campo Fazenda Alegre, no estado do Espírito Santo e processado pela Petrobras/Lubnor em Fortaleza.
- Copolímero SBS com 30% de estireno, cedido pela Petroflex.
- Líquido da Castanha de Caju (LCC), cedido pela fábrica de castanha CIONE (Fortaleza/CE).
- Agregados: Os agregados naturais utilizados na pesquisa são de origem granítica, provenientes da Pedreira de Itaitinga, situada a 30km de Fortaleza-Ce. Foram utilizados como agregado graúdo as britas 3/4'' e 3/8'', como agregado miúdo um pó-de-pedra da mesma pedreira e como material de enchimento utilizou-se um fíler natural.

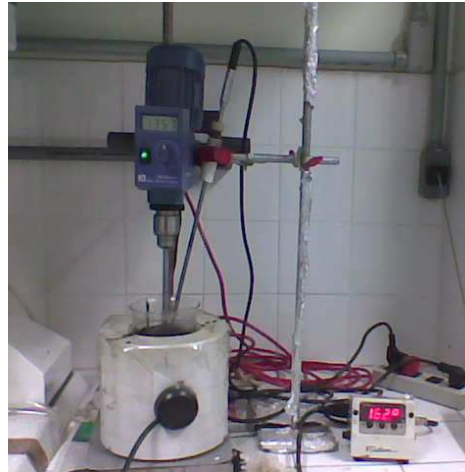
#### 3.2 *Métodos*

O método para modificação dos ligantes é descrito adiante. Utilizou-se um misturador de baixo cisalhamento em todos os teores. Para observar o efeito do cisalhamento na estabilidade à estocagem foi usado para um único teor um misturador de alto cisalhamento. O teor foi escolhido após os ensaios de estabilidade à estocagem.

##### 3.2.1 *Preparação de Ligantes Asfálticos Modificados*

Os ligantes asfálticos modificados com SBS e SBS+LCC foram preparados utilizando-se um misturador IKA-20 com uma rotação cisalhante de 1300rpm, na temperatura de  $160^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e permitindo-se 2h de agitação. O polímero SBS foi usado nas concentrações de 3%, 4%, 4,5% (m/m) e o aditivo LCC foi usado na concentração

de 1% (m/m). O teor de LCC utilizado definido a partir de trabalhos anteriores do grupo com LCC e óleo extensor. O teor de óleo utilizado em Bringel (2007) foi de 1,5% (m/m). Já Alencar (2009) utilizou 2% (m/m) de LCC. A princípio foi usado o menor teor possível de aditivo e averiguado se o efeito foi positivo ou não. A Figura 3.1 mostra o equipamento de baixo cisalhamento usado para misturas de asfalto-polímero.



**Figura 3.1** Misturador utilizado nas misturas asfalto-polímero (LMP/UFC).

#### *Modificação em Misturador de Alto Cisalhamento (4% SBS)*

Para o estudo do efeito do cisalhamento na estocagem, foi realizada uma modificação com 4% de SBS em misturador de alto cisalhamento. O misturador utilizado foi um Silverson L4R com rotação de 1800rpm por 2h. A amostra modificada neste misturador apresentou aparência homogênea não sendo observados grumos em toda a sua extensão. A Figura 3.2 mostra o misturador usado para esta modificação.



**Figura 3.2** Misturador de alto cisalhamento usado para modificação de ligante (LMP/UFC).

### ***3.3 Ensaios***

O item 3.3 trata da metodologia dos ensaios empíricos, reológico e físico-químicos realizados com o ligante puro e modificado, bem como com os aditivos.

#### ***3.3.1 Ensaios Empíricos***

##### ***3.3.1.1 Penetração***

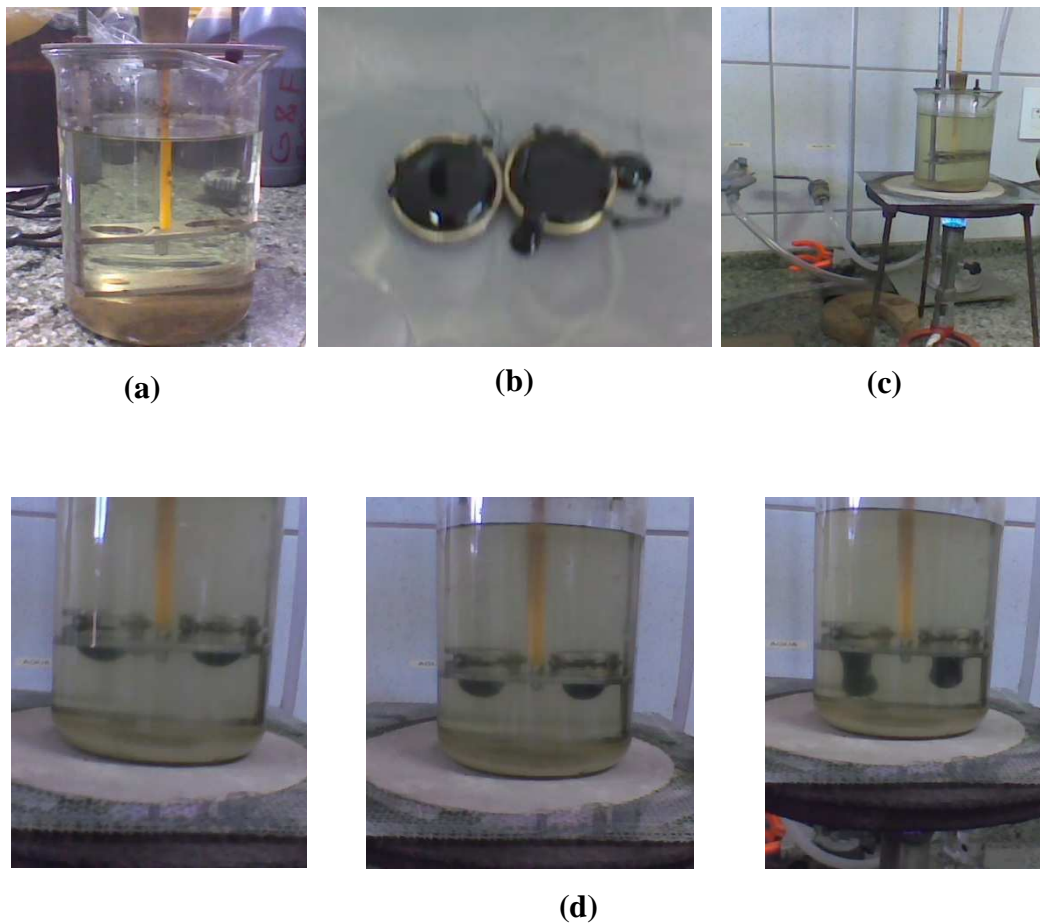
Em cada ensaio de penetração três medidas individuais são realizadas. A média dos três valores é anotada e aceita se tiver repetitividade (até 2 unidades de diferença). A consistência do LA é tanto maior quanto menor for a penetração. A norma brasileira para este ensaio é a ABNT NBR 6576/98. Algumas etapas do ensaio de penetração são apresentadas na Figura 3.3.



**Figura 3.3** Ensaio de penetração (realizados na empresa Asfaltos Nordeste/Fortaleza-Ce).

#### *3.3.1.2 Ponto de Amolecimento*

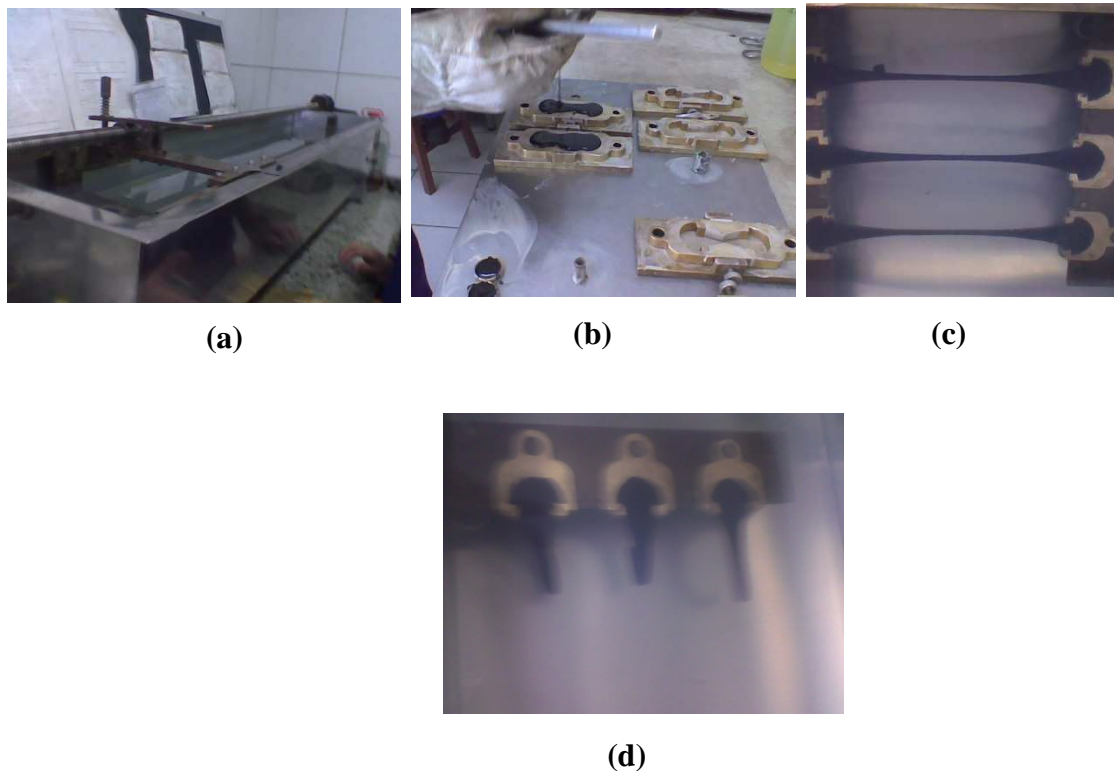
Uma bola de aço de dimensões e peso especificados é colocada no centro de uma amostra de asfalto que está confinada dentro de um anel metálico padronizado. Todo o conjunto é colocado dentro de um banho de glicerina num béquer. O banho é aquecido a uma taxa controlada de 5°C/minuto. Quando o asfalto amolece o suficiente para não mais suportar o peso da bola, a bola e o asfalto deslocam-se em direção ao fundo do béquer. A temperatura é marcada no instante em que a mistura amolecida toca a placa do fundo do conjunto padrão de ensaio. O teste é conduzido com duas amostras do mesmo material. Se a diferença de temperatura entre as duas amostras exceder 2°C, o ensaio deve ser refeito. A Figura 3.4d mostra as fases do ensaio de ponto de amolecimento (ABNT NBR 6560/2000).



**Figura 3.4** Ensaio de ponto de amolecimento: (a) becker com conjunto anel, termômetro e glicerina, (b) anel com amostra, (c) início do ensaio, (d) evolução do ensaio de ponto de amolecimento.

### 3.3.1.3 Retorno Elástico

O retorno elástico é um ensaio que utiliza o dutilômetro com molde modificado. O ensaio é realizado a 25°C e a velocidade de estiramento é de 5cm/min para distinguir materiais modificados com elastômeros dos demais. Interrompe-se o ensaio após atingir-se 200mm de estiramento e secciona-se o fio de ligante, em seu ponto médio, observando-se o retorno das partes ao tamanho original ao final de 60 minutos. Após a junção das extremidades seccionadas, mede-se novamente o comprimento atingido. Este valor é comparado com o especificado. As normas deste ensaio são ASTM D 6084 e ABNT NBR 14756/2004. A Figura 3.5 mostra as etapas do ensaio de retorno elástico.



**Figura 3.5** Ensaio de retorno elástico: (a) dutilômetro, (b) preparando os moldes para ensaio de retorno elástico, (c) alongação, (d) após ruptura da amostra.

Para a realização deste ensaio é necessário verificar a densidade da água com a adição de uma pequena quantidade da amostra utilizada no experimento. Observado isso há a necessidade de aumentar ou diminuir a densidade da água com a adição de açúcar ou álcool. Neste experimento foi adicionado álcool para esta correção e devido a isto a água ficou turva no final do experimento.

### 3.3.2 Ensaio Reológicos

#### 3.3.2.1 Obtenção dos Parâmetros Reológicos

Nos ensaios reológicos da presente pesquisa utilizou-se um reômetro de cisalhamento dinâmico da TA Instruments modelo AR 2000. Em um molde de silicone foi preparado um corpo de prova de aproximadamente 1mm de espessura e 25mm de diâmetro e testado em geometrias de placas paralelas com diâmetro de 25mm. Ensaio de varredura de frequência foram realizados (faixa de 0,01 a 100Hz) num intervalo de

temperatura de 45°C a 85°C para amostra antes e após o RTFOT. Os valores de  $G^*$ ,  $G'$  e  $\delta$  foram dispostos horizontalmente em uma escala log-log para se originar a curva mestra, tendo 60°C como temperatura de referência (POLACCO *et al.*, 2003). Este procedimento é possível devido ao chamado de princípio da superposição tempo-temperatura (PFEIFFER e VAN DOORMAL, 1936) e permite prever as características do ligante para faixas de frequências específicas, que são de interesse técnico, porém, experimentalmente, difíceis de serem alcançadas.

#### *Fator de Deslocamento*

A Equação 3.1, fórmula de Arrhenius, pode ser utilizada para calcular o fator de deslocamento.

$$\log[a(T)] = 2,303 \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \quad (3.1)$$

Onde

- a) T: Temperatura experimental (K);
- b) Tr: Temperatura de referência (K);
- c)  $E_a$ : Energia de ativação (J/mol);
- d) R: Constante gás ideal (8,314 J/mol.K);
- e) O valor 2,303:Corresponde ao logaritmo natural do número 10;
- f) a(T): Fator de deslocamento.

Estas constantes dependem das propriedades de cada material e da Tr. A Equação 3.2, expressa por Williams – Landel – Ferry (WLF), também pode ser aplicada para calcular o fator de deslocamento.

$$\log[a(T)] = \frac{-c_1(T - T_r)}{c_2 + (T - T_r)} \quad (3.2)$$

Onde

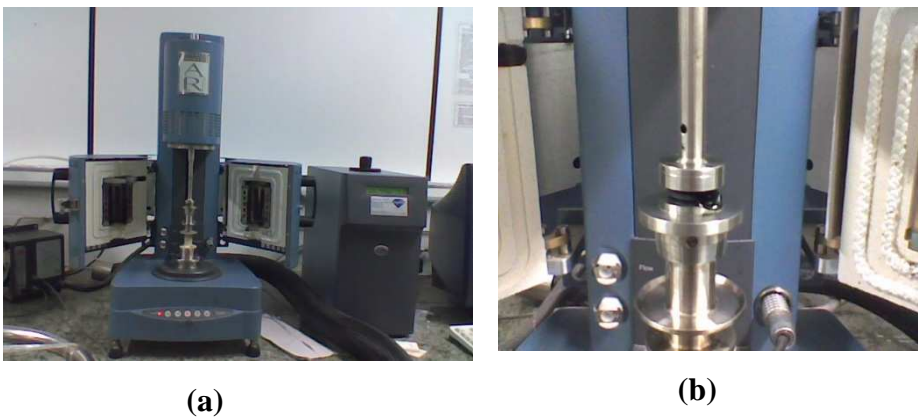
- a)  $c_1$ : Constante adimensional;

- b)  $c_2$ : Constante com unidade de temperatura (K);
- c)  $T_r$ : Temperatura referência (K).

O fator de deslocamento é obtido a partir da geração de uma curva mestra. Ele representa, tipicamente, o efeito com o qual as curvas parciais se deslocam de tal modo que superposições completas sejam alcançadas na temperatura de referência. A interpretação de uma curva de fator de deslocamento é imediata, pois representa o efeito direto da temperatura sobre as propriedades reológicas do material. A dificuldade neste tipo de análise está relacionada à complexidade do conceito de dependência de temperatura, já que a escala horizontal da curva  $\log [a(T)]$  versus  $T$  é a própria temperatura (BECHARA *et al.*, 2008).

#### *Obtenção do PG*

Utilizou-se o DSR com varredura de frequência de 0,01 a 100Hz no intervalo de 46°C a 88°C. A temperatura definida para o PG é aquela em que  $G^*/\sin\delta > 1\text{kPa}$  para amostra antes do RTFOT e  $G^*/\sin\delta > 2,2\text{kPa}$  para amostra após o RTFOT. A Figuras 3.6 mostra o DSR e a amostra a ser ensaiada.



**Figura 3.6** Ensaio reológico:(a) DSR, (b) placas paralelas com corpo de prova.

### 3.3.2.2 Estabilidade à Estocagem

O índice de separação ( $I_s$ ) é calculado através da equação 3.3, tendo com referência o trabalho de Lu *et al.* (1999):

$$I_s = \log [G^*_{(fundo)} / G^*_{(topo)}] \quad (3.3)$$

Onde

$G^*_{(fundo)}$ : Módulo complexo da parte inferior da amostra estocada;

$G^*_{(topo)}$ : Módulo complexo da parte superior.

Valores de  $I_s$  iguais ou próximos de zero indicam que as amostras não apresentam (ou apresentam uma pequena tendência) à separação de fases durante a estocagem.

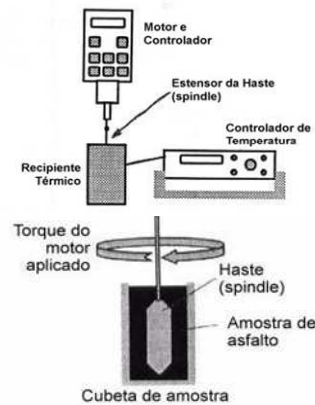
As amostras modificadas com SBS e SBS + LCC foram colocadas em tubos de alumínio com 21,25mm de diâmetro e 123,18mm de altura. Estes tubos foram armazenados verticalmente a uma temperatura de 180°C durante 48 horas. Em seguida foram retiradas porções da parte superior e da parte inferior do tubo e realizados os ensaios reológicos por varredura de frequência na faixa de 0,06-700rad/s a 25°C. Utilizou-se a equação 3.3 para o cálculo do  $I_s$ , onde o valor de  $G^*$  utilizado é o obtido à frequência de 10rad/s. Esta frequência está relacionada a uma velocidade de automóvelde aproximadamente 90km/h, enquanto uma frequência de 1rad/s simula a velocidade de um automóvel a 8km/h (SPETCH *et al.*, 2002).

### 3.3.2.3 Determinação da Viscosidade

As viscosidades nos ligantes puros e modificados antes e após RTFOT foram determinadas conforme a ASTM D 4402 (2002) nas seguintes temperaturas: 135°C, 150°C e 175°C a diferentes taxas de cisalhamento, utilizando-se o viscosímetro Brookfield modelo DVII<sup>+</sup> acoplado a um controlador de temperatura THERMOSEL. Os dados de viscosidade obtidos foram utilizados para o cálculo de temperatura de compactação e usinagem pela ASTM D2493 (2001). A Figura 3.7 mostra o viscosímetro utilizado na pesquisa e que pertencente ao Laboratório de Mecânica de Pavimentos da UFC.



(a)



(b)

Figura 3.7 (a)Viscosímetro Brookfield modelo DVII<sup>+</sup> ; (b) Figura esquemática de um viscosímetro (BERNUCCI *et al.*, 2007).

### 3.3.2.4 Energia de Ativação de Fluxo ( $E_{af}$ )

A energia de ativação de fluxo pode ser correlacionada com a viscosidade como mostrado na equação de Arrhenius modificada (equação 3.4), onde:  $\eta$  é a viscosidade dinâmica do líquido em cP,  $E_{af}$  é a energia de ativação de fluxo em J/mol,  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$ ) e  $A$  é uma constante que depende da natureza de cada fluido (WARD e HADLEY,1993; PAINTER e COLEMAN, 1997).

$$\ln\eta = \ln A + E_{af}/RT \quad (3.4)$$

O gráfico de  $\ln \eta$  *versus*  $1/T(K)$  gera uma reta com um coeficiente angular  $\alpha = E_{af}/R$  e, por fim, se obtém a energia de ativação de fluxo por meio da equação 3.5:

$$E_{af} = \alpha R \quad (3.5)$$

### Temperatura de Compactação e Usinagem (TCU)

A seleção de um intervalo apropriado de temperatura de compactação é importante na preparação de corpos-de-prova em laboratório em misturas asfálticas. A temperatura afeta o teor ótimo de asfalto, o grau de envelhecimento e a absorção do asfalto, a estrutura do agregado e a densidade da mistura compactada, que por sua vez

afetam o desempenho da mistura asfáltica (AZARI *et al.*, 2003). A viscosidade do asfalto tem grande influência na compactação. Altas viscosidades tendem a segurar o movimento das partículas dos agregados durante a rolagem. Se a viscosidade é muito baixa, as partículas movem-se facilmente durante a compactação, mas não ocorre coesão suficiente para manter as partículas na posição, uma vez completada a compactação (ASPHALT INSTITUTE, 1980).

### 3.4 Estudo do Envelhecimento Oxidativo

No ensaio de RTFOT, que simula o envelhecimento, são fixados em uma prateleira vertical rotativa oito recipientes cilíndricos de vidro contendo 35g de ligante. Durante o ensaio, o ligante flui continuamente em volta da superfície interna de cada recipiente, como uma película relativamente fina com ar pré-aquecido periodicamente soprado dentro de cada vidro. Em recipientes de vidros foram pesadas aproximadamente 35g de amostra. As amostras foram aquecidas a 163°C durante 85 minutos conforme a norma ASTM D 2872-04. Utilizou-se uma estufa RTFOT DESPATCH para o envelhecimento oxidativo das amostras. A Figura 3.8 mostra a estufa RTFOT utilizada para o envelhecimento oxidativo das amostras.



**Figura 3.8** Estufa para RTFOT (LMP/UFC).

### 3.5 Ensaios Físico-Químicos

#### 3.5.1 Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras foram analisadas utilizando-se um sistema Shimadzu DSC-50 sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Aproximadamente 10mg destas amostras, foram pesadas em uma balança Mettler e aquecidas em um forno à razão de 5°C/min, em uma faixa de temperatura que variou de -100°C até 400°C.

#### 3.5.2 Determinação da Massa Molar por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O sistema é constituído de uma bomba modelo LC-10AD com um detector de índice de refração. Foi empregada uma coluna do tipo Phenogel 5U com 300 × 7,8 mm, empacotada com o copolímero estireno-divinilbenzeno (SDVB). A amostra foi injetada em alíquotas de 50µL e a fase móvel empregada foi o tolueno com o fluxo de 1mL/min. A curva de calibração para a determinação da massa molar ( $M_w$ ) dos picos foi construída utilizando padrões de poliestireno.

A Figura 3.9 mostra as fotografias do equipamento de cromatografia utilizado na pesquisa.



**Figura 3.9** Equipamento de Cromatografia de Permeação em Gel (Laboratório de Polímeros da UFC).

### 3.5.3 Cromatografia de Camada Fina com Detecção por Ionização de Chama-IATROSCAN (TLC-FID)

#### *Índice de Estabilidade Coloidal ( $I_c$ )*

As frações SARA foram determinadas em equipamento IATROSCAN MK-6, com fluxos de  $H_2$  e ar de 160mL/min e 2mL/min, respectivamente, sensibilidade de 50mV e velocidade de varredura de 30s/rod. As determinações foram feitas em triplicata.

Foram preparadas soluções 1% m/v das amostras de ligantes asfálticos puros e modificados em diclorometano e alíquotas de 1 $\mu$ L foram aplicadas em “rods” de quartzo revestidos por fina camada de sílica, por meio de seringa. Em seguida, o suporte contendo os “rods” foi colocado sequencialmente em cubas contendo fases móveis de polaridades crescentes, a saber: n-hexano, tolueno e diclorometano: metanol (57:3). Os tempos de eluição em cada cuba foram 40, 15 e 3min, respectivamente. Depois de cada eluição, o suporte contendo os “rods” foi colocado em forno por 2min a 150°C para completa evaporação dos solventes. A Figura 3.10 mostra a fotografia do IATROSCAN.

O percentual final das quatro frações componentes do ligante asfáltico (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) determinado por TLC-FID foi utilizado no cálculo do índice de instabilidade coloidal, ou  $I_c$ , através da equação 3.6 definida por Gaestel *et al.* (1971) que permite avaliar a estabilidade do sistema coloidal asfáltico. A Figura 3.10 apresenta o equipamento IATROSCAN utilizado na análise.

$$I_c = (S + A_s)/(R + A_r) \quad (3.6)$$

Onde

S= Saturados, A=Asfaltenos, R= Resinas, Ar =Aromáticos



**Figura 3.10** Equipamento IATROSCAN/LMP-UFC.

### 3.6 Dosagens de Misturas Afálticas

#### *Massa Específica Máxima Medida ( $G_{mm}$ )*

A  $G_{mm}$  é usada no cálculo dos seguintes parâmetros: percentual de vazios de misturas asfálticas compactadas, absorção de ligante pelos agregados, massa específica efetiva do agregado, teor de asfalto efetivo da mistura asfáltica e ainda para fornecer valores alvo para a compactação de misturas asfálticas através do compactador giratório. A  $G_{mm}$  também é chamada de densidade específica Rice (James Rice desenvolveu esse procedimento de teste). Esse parâmetro pode ser determinado em laboratório seguindo a ASTM 2041 (2000). A  $G_{mm}$  é determinada pela equação 3.7.

$$G_{mm} = \frac{A}{A+B+C} \times 0,9971 \quad (3.7)$$

Onde

A : Massa da amostra seca em ar, g;

B : Massa do recipiente com volume completo com água, g;

C : Massa do recipiente + amostra submersa em água, g.

#### *Vazios*

Os vazios na mistura total (VTM) no Brasil comumente chamado simplesmente de volume de vazios ( $V_v$ ), e o volume de vazios nos agregados minerais (VAM), que representa o que não é agregado numa mistura, ou seja, vazios com ar e asfalto, efetivo (descontado o asfalto que foi absorvido pelo agregado).

Para caracterização dos agregados naturais realizou-se os ensaios de granulometria por peneiramento (DNER-ME 083-98); absorção e densidade do agregado graúdo (DNER-ME 081-98); abrasão Los Angeles (DNER-ME 035-98); índice de forma (DNER-ME 086/94) e densidade real do agregado miúdo (DNER-ME 084-95).

## **Ensaio Mecânicos**

### *Módulo de Resiliência (MR)*

O ensaio de módulo de resiliência (MR) surgiu em 1930 com Francis Hveem, que foi o primeiro a relacionar as deformações recuperáveis (resiliência) com as fissuras surgidas nos revestimentos asfálticos. Hveem também adotou o termo “resiliência”, que é definido classicamentecomo “energia armazenada num corpo deformado elasticamente, a qual é devolvidaquando cessam as tensões causadoras das deformações”. O ensaio MR em misturas asfálticas é padronizado no paíspela DNER-ME 133/94 (DNER, 1994). É realizado aplicando-se uma carga repetidamente no plano diametral vertical de um corpo-de-prova cilíndrico regular. Essa carga gera uma tensão de tração transversalmente ao plano de aplicação da carga. Mede-se então o deslocamento diametral recuperável na direção horizontal correspondente à tensa de tração. A Figura 3.11 apresenta o ensaio de módulo de resiliência.



**Figura 3.11** Ensaio de módulo de resiliência (LMP/UFC).

O MR de misturas asfálticas a quente varia com: o tipo de mistura, a faixa granulométrica, o tipo de ligante asfáltico, as propriedades volumétricas, a energia de compactação, com a temperatura de compactação e com a temperatura de ensaio, entre outras variáveis (BERNUCCI *et al.*, 2007).

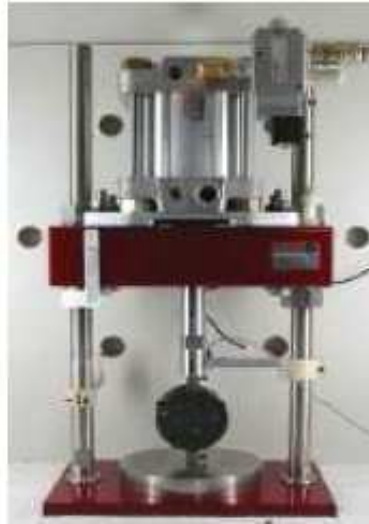
#### *Resistência à Tração Estática (RT)*

A resistência à tração (RT) tem se mostrado um importante parâmetro para a caracterização de materiais como misturas asfálticas. O ensaio brasileiro de compressão diametral para determinação indireta da RT foi desenvolvido pelo professor Lobo Carneiro no Rio de Janeiro para concreto de cimento Portland. A configuração desse ensaio considera a aplicação de duas forças concentradas e diametralmente opostas de compressão em um cilindro que geram, ao longo do diâmetro solicitado, tensões de tração uniformes perpendiculares a esse diâmetro. O ensaio tem sido adotado desde 1972 para a caracterização de misturas asfálticas, porém com a aplicação das forças através de frisos de carga no corpo-de-prova cilíndrico Marshall convencional, visto que eles apresentam superfície lateral irregular e são bem mais deformáveis. À medida que as misturas asfálticas envelhecem na pista, a RT aumenta, onde nem sempre isso é vantajoso, pois ela também perde sua flexibilidade, ou seja, aumenta seu módulo de resiliência (BERNUCCI *et al.*, 2007).

#### *Vida de fadiga*

Enquanto cargas monotônicas (caso do ensaio de compressão diametral) produzem um dano (trincas) continuamente crescente nos materiais, cargas cíclicas produzem danos intermitentes, ou seja, na fase de carregamento o dano cresce, enquanto na fase de descarregamento o dano mantém-se constante, desconsiderando o fenômeno de “reselagem” das trincas. Assim sendo, cargas cíclicas produzem falhas nos materiais para valores de tensão mais baixos do que aqueles obtidos na ruptura em ensaios estáticos. Porém a mesma carga é aplicada diversas vezes. Esse fenômeno é chamado fadiga e é definido como o processo da mudança estrutural permanente, progressiva e localizada que ocorre em um ponto do material sujeito a tensões de amplitudes variáveis que produzem as fissuras que conduzem para totalizar a falha após um determinado

númerode ciclos. A fadiga ocorre por meio de ações mecânicas e/ou térmicas que não parecem críticas por si, se comparadas à resistência sob carregamento monotônico, mas na verdade são decisivas para a vida útil do material (BERNUCCI *et al.*, 2007). A Figura 3.12 apresenta o ensaio de fadiga á compressão diametral.



**Figura 3.12** Ensaio de vida de fadiga (LMP/UFC).

## Capítulo IV

---

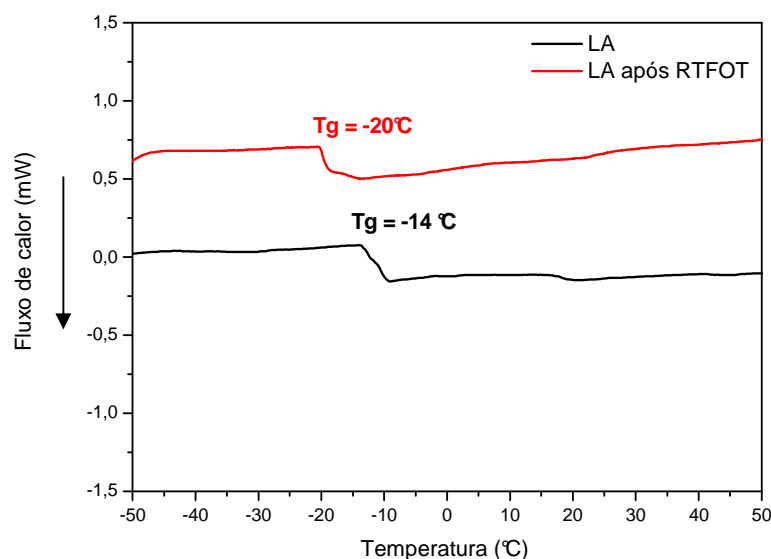
### 4. Resultados e Discussão

#### 4.1 Ensaio Físico-Químicos de Caracterização do Ligante Asfáltico

Os ensaios físico-químicos foram iniciados com a caracterização do LA puro e LA + 4% (m/m) de SBS e LA + 4% (m/m) SBS + 1% (m/m) LCC antes e após RTFOT. As amostras foram avaliadas quanto ao envelhecimento oxidativo e ao efeito da presença dos aditivos. SBS.

##### 4.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial dos Ligantes Antes e Após RTFOT

A Figura 4.1 mostra as transições vítreas ( $T_g$ ) observadas para o LA puro antes e após RTFOT por meio das curvas DSC. Na curva DSC, a  $T_g$  foi caracterizada pela mudança de calor específico ( $C_p$ , dado em  $J/g^\circ C$ ), o que provocou uma mudança da linha de base do DSC. As curvas DSC do ligante antes e após o RTFOT parecem indicar mais de uma  $T_g$ . A  $T_g$  do ligante antes do RTFOT foi avaliada em  $-11,5^\circ C$ , sendo este valor “centrado” na sobreposição dos eventos ( $-15^\circ C$  e  $-9^\circ C$ ). Após o ensaio RTFOT, a  $T_g$  sofreu uma diminuição e foi avaliada em torno de  $-19^\circ C$  (sobreposição  $-22^\circ C$  e  $-15^\circ C$ ). A diminuição deste parâmetro é o resultado da formação de moléculas de asfaltenos e de outros produtos de oxidação que surgem com o processo de aquecimento ou envelhecimento do ligante. Esses dados são condizentes com os obtidos por Masson *et al.* (2001). A presença de múltiplas  $T_g$  nos ligantes reflete a variedade e composição das fases (microestrutura) das quais se origina e é uma clara indicação da separação de fases no ligante. Espera-se que a  $T_g$  seja elevada conforme a rigidez e a complexidade das frações betuminosas: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA).

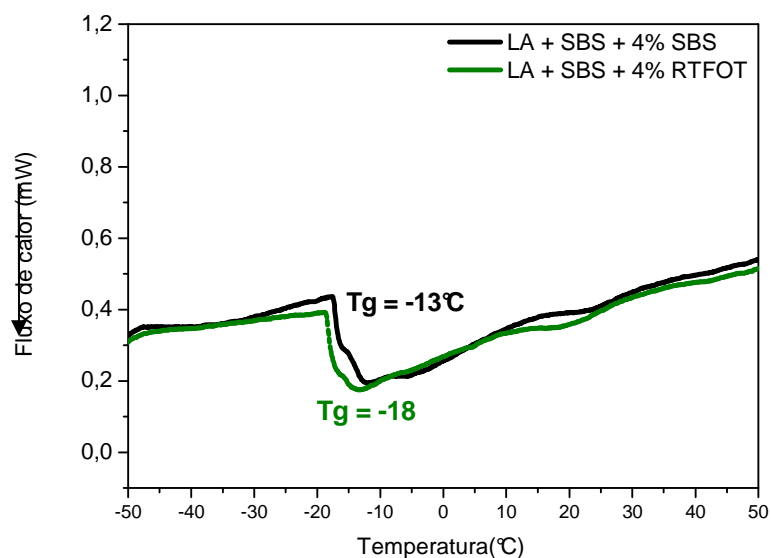


**Figura 4.1** Curva DSC do LA puro antes e após RTFOT, razão de aquecimento: 5°C/min. Fluxo de gás: 50mL/min.

Massone Polomark (2001) estudaram as Tg de ligantes asfálticos utilizando o equipamento de DSC convencional e modulado – MDSC para uma avaliação mais criteriosa dessas transições. Segundo os autores os valores de Tg atribuídos aos saturados seriam em torno de -60°C; dos aromáticos -20°C; das resinas 20°C e asfaltenos entre 60 e 70°C. Dados divergentes podem ser encontrados na literatura, pois a “história térmica” do ligante deve ser rigorosamente a mesma, quando comparações são estabelecidas. De acordo com os experimentos realizados no presente estudo e comparando-se com os realizados por Masson e Polomark pode-se dizer que as Tg observadas (-20e -14°C) são referentes aos maltenos/fração aromática do ligante. Pode-se observar que após o RTFOT a Tg foi diminuída aumentando a faixa de trabalhabilidade da amostra em baixas temperaturas.

A Tg da fração asfáltica não pôde ser avaliada nas condições do experimento. Tendo como base a interpretação de CLAUDY *et al.*, (1990, 1991), o evento em torno que insinua-se a 20°C pode também ser atribuído a fusão dos saturados. Diferente do que menciona Masson e Polomark que considera que este evento em torno de 20°C é atribuído à transição vítrea das resinas.

A Figura 4.2 mostra as curvas de DSC para o LA modificado com SBS antes e após RTFOT. Para o LA modificado com SBS observa-se que praticamente não ocorreu mudança na temperatura de transição vítrea em comparação ao LA puro.



**Figura 4.2** DSC do LA + 4% SBS antes e após RTFOT. Razão de aquecimento 5°C/min. Fluxo de gás: 50mL/min.

#### 4.1.2 Caracterização do asfalto modificado por TCL-FID e Índice de Estabilidade Coloidal ( $I_c$ )

O efeito da adição do polímero SBS e do LCC sobre o envelhecimento e a composição química do ligante puro foi estudado por TLC-FID. O valor do  $I_c$  pode ser utilizado como critério para avaliar a característica sol ( $I_c < 0,1$ ), gel ( $I_c > 0,5$ ) ou sol-gel ( $I_c$  entre 0,1 a 0,5) dos ligantes (SILVA, 2005). A Tabela 4.1 apresenta os valores do parâmetro em questão. Considera-se que quanto mais elevado este índice, mais instável é o colóide.

O LA puro e o LA + 4% SBS + 1% LCC apresentaram um comportamento tipo gel ( $I_c$  superior a 0,5). É provável que o aquecimento sofrido pelo LA tenha causado a polimerização do LCC tornando assim mais rígido. O LA + 4% SBS apresentou um comportamento tipo sol com valor de  $I_c$  no intervalo entre 0,1 a 0,5. Após o RTFOT, as amostras apresentaram um comportamento tipo gel, ou seja, de ligantes considerados estruturados (SILVA, 2005). Os LAs tipo gel são geralmente considerados mais adequados para países de clima quente por serem mais rígidos e menos susceptíveis à deformação permanente. A adição de LCC favoreceu o comportamento mais estruturado do LA.

**Tabela 4.1** Evolução do  $I_c$  para o LA puro e modificado antes e após RTFOT.

<b>Ligante Asfáltico</b>	<b>Condição</b>	<b><math>I_c</math></b>	<b>Comportamento</b>
LA puro	Original	1,20	Gel
	RTFOT	0,96	Gel
LA + 4% SBS	Original	0,46	Sol-gel
	RTFOT	1,09	Gel
LA + 4% SBS + 1% LCC	Original	0,70	Gel
	RTFOT	0,67	Gel

#### 4.1.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Os cromatogramas obtidos para as amostras de LA modificado e puro são apresentados na Figura 4.3. As massas molares foram calculadas utilizando-se a equação 4.1, obtida através da curva estabelecida com padrões de poliestireno. Os valores de massa molar das frações I (asfaltenos) e II (maltenos) para o LA puro e modificado antes e após RTFOT estão apresentados na Tabela 4.2.

$$\log MpK = - 0,58 (Te) + 8,99 \quad (4.1)$$

Onde

MpK : Massa molar de pico

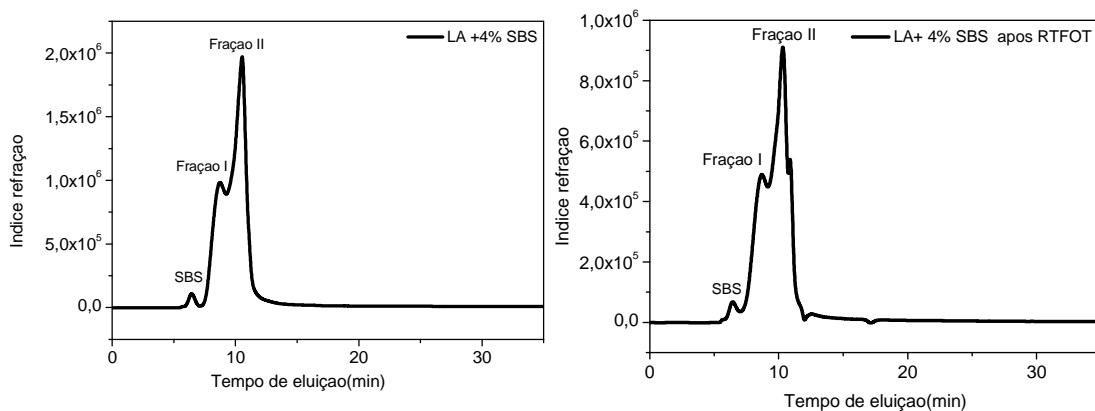
Te: Tempo de eluição (em min).

Os resultados mostraram um aumento da massa molar da fração asfáltica após RTFOT e uma redução da fração maltênica em relação ao LA puro. O aumento da fração asfáltica se deve à oxidação de diversas espécies presentes no ligante para gerar asfaltenos. Segundo Leuseur (2009) a redução da fração maltênica pode ser atribuída à absorção de parte dos aromáticos contidos nesta fração pelo polímero.

Os valores de massa molar apresentados para os ligantes modificados por polímeros, no entanto, foram menores em relação àqueles apresentados para o LA após RTFOT, sugerindo, dessa forma, que os LAs modificados apresentam uma maior resistência ao envelhecimento oxidativo.

**Tabela 4.2** Massa molar das frações do LA obtidas por GPC.

Amostra	Fração I	Fração II
	Asfaltenos(g/mol)	Maltenos(g/mol)
LA Puro	6185	1065
LA Puro após RTFOT	8790	1139
LA + 4% SBS	8222	753
LA + 4% SBS após RTFOT	8790	1003



**Figura 4.3** Cromatogramas do LA puro e LA + 4% SBS antes e após RTFOT.

## 4.2 Caracterização Reológica

### 4.2.1 Determinação da Viscosidade: LA, LA+SBS e LA +SBS +LCC

Na Tabela 4.3 podem ser observadas as viscosidades do LA puro e modificados, antes e após o RTFOT. A adição de um copolímero de alta massa molar contribui para um aumento da viscosidade e consistência do ligante, o que pode torná-lo menos susceptível a variações de temperatura e ao envelhecimento. Percebe-se claramente um aumento da viscosidade quando da adição do polímero SBS ao ligante asfáltico, um comportamento que era esperado. Verifica-se também que a incorporação do LCC reduziu os valores de viscosidade dos ligantes asfálticos modificados pelo polímero. Este efeito é particularmente importante, pois o ligante asfáltico modificado, por vezes, apresenta valores muito elevados de viscosidade.

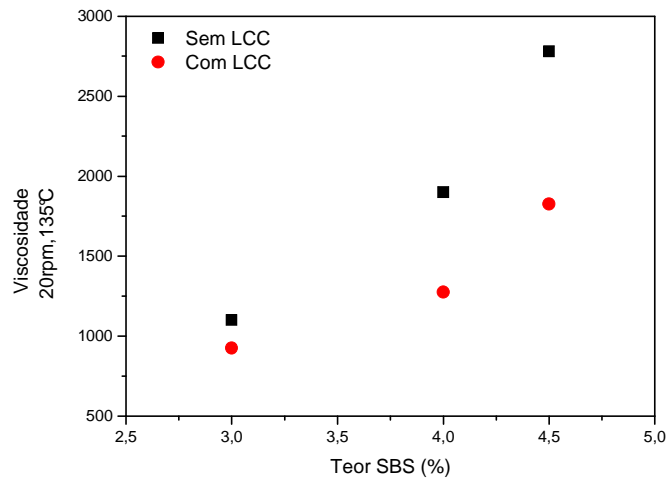
Pode-se observar que a adição de SBS ao ligante puro duplicou o valor da viscosidade no LA + 3% SBS. Os ligantes modificados com SBS têm suas viscosidades

elevadas em todas as temperaturas e teores. Os dados da Tabela 4.3 mostram que as viscosidades dos LAs modificados com SBS são reduzidas de modo significativo quando da adição de LCC. A incorporação de LCC, portanto, pode ser um recurso útil para reduzir a viscosidade e assim minimizar os gastos de energia com o processamento do asfalto.

**Tabela 4.3** Viscosidade do LA puro e modificado antes e após o RTFOT.

Amostra	Viscosidade (cP) 20 rpm antes/após RTFOT		
	135°C	150°C	175°C
LA 50/70 puro	523/ 910	253/ 405	095/ 138
LA + 3% SBS	1100/ 2088	519/ 850	200/ 288
LA + 3% SBS + 1% LCC	925/ 1838	450/ 825	175/ 263
LA + 4% SBS	1900/ 2338	863/ 1075	325/ 363
LA + 4% SBS + 1% LCC	1275/ 2263	625/ 1038	250/ 350
LA + 4,5% SBS	2780/ 4413	1206/ 1788	413/ 575
LA + 4,5% SBS + 1% LCC	1825/ 2800	875/ 1013	344/ 463

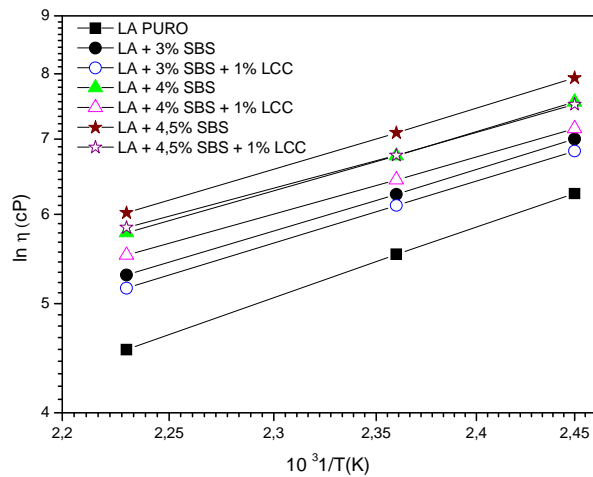
A Figura 4.4 mostra a variação da viscosidade com o teor de SBS no LA. O LA + 4% SBS obteve uma redução de 67% no valor de sua viscosidade com a adição do aditivo e observa-se que a adição de 4,5% de SBS aumentou a viscosidade de modo considerável aproximando-se do limite permitido para asfalto modificado que é de 3000 cP a 135°C (SHRP, 1994). A redução de 66% no valor da viscosidade é uma diferença considerável em relação ao ligante modificado com o polímero sem a presença do aditivo. Esse resultado sugere que o LCC pode melhorar a trabalhabilidade da mistura ligante-polímero e pode ser útil, em substituição aos óleos extensores disponíveis, como aditivo alternativo para melhorar a viscosidade.



**Figura 4.4** Comportamento da viscosidade com relação ao teor de SBS adicionado ao LA com e sem a presença do aditivo LCC.

#### 4.2.2 Energia de Ativação de Fluxo

Na Figura 4.5 observam-se os valores das viscosidades obtidas através de viscosímetro de Brookfield em função do inverso da temperatura, considerados deste modo para avaliação da energia de ativação de fluxo das amostras.



**Figura 4.5** Gráfico de Arrhenius para LA puro e modificado com SBS e SBS + LCC.

A energia de ativação de fluxo ( $E_{af}$ ) foi calculada multiplicando-se os valores da inclinação da reta pela constante universal dos gases ( $R$ ). A Tabela 4.4 indica os valores da  $E_{af}$  encontrados para o LA puro e modificado.

**Tabela 4.4** Valores da energia de ativação de fluxo para as temperaturas de 135°C, 150°C e 175°C, antes e após o RTFOT.

Amostra	$E_{af}$ (kJ/mol)	
	Antes do RTFOT	Após o RTFOT
LA Puro	64	71
LA+ 3% SBS	64	78
LA + 3% SBS + 1% LCC	63	63
LA +4% SBS	67	72
LA + 4% SBS + 1% LCC	61	69
LA + 4,5% SBS	72	77
LA + 4,5% SBS + 1% LCC	63	71

Observou-se que os LAs + SBS apresentaram valores de  $E_{af}$  maiores do que os LAs + SBS + LCC em todas as concentrações estudadas. Para os LAs modificados por SBS os valores de  $E_{af}$  foram maiores do que para o LA puro, exceto para o LA + 3% SBS. Uma energia de ativação de fluxo mais baixa indica que o ligante asfáltico é menos sensível a variação de temperatura (COE e CUI, 2001), contudo, como observado neste trabalho e exposto nas Figuras 4.29 e 4.32 o LA + 4,5% SBS possui a maior  $E_{af}$  e varia menos com a temperatura. Observa-se que o uso do LCC, além de compatibilizar a mistura asfalto-polímero também pode ser útil para diminuir a  $E_{af}$  de ligantes modificados com SBS e, deste modo, melhorar a susceptibilidade térmica do ligante modificado. Na Tabela 4.4 também estão presentes os valores da  $E_{af}$  antes e após o RTFOT. Observa-se que a  $E_{af}$  dos ligantes após o RTFOT foram mais elevadas. No entanto, a presença do LCC diminuiu os valores da  $E_{af}$  quando comparada com os valores dos ligantes modificados por SBS sem o aditivo.

#### 4.2.3 Grau de Desempenho (PG)

Os valores obtidos para o grau de desempenho das amostras LA 50/70 puro e LA modificado relativos à classificação Superpave estão listados na Tabela 4.5. Apenas o limite superior de temperatura foi obtido, dado que no Brasil, principalmente no Nordeste não há baixas temperaturas. Os valores indicam que os ligantes puro e modificados apresentam bom desempenho no pavimento até o valor do PG.

O LA 50/70 puro foi classificado como PG 70, enquanto o LA modificado com SBS e SBS + LCC foi classificado com o PG 82. Portanto, os ligantes modificados por SBS e SBS + LCC apresentaram melhor desempenho quando comparados ao LA puro. A presença do LCC parece não causar mudanças no grau de desempenho do ligante modificado com SBS.

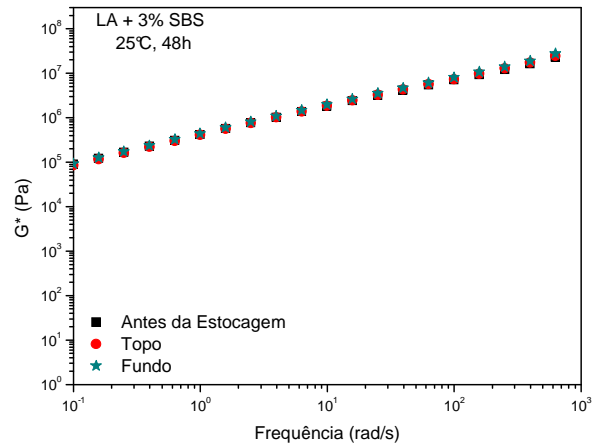
**Tabela 4.5** Classificação das amostras por grau de desempenho do ligante em temperaturas elevadas.

<b>Amostra</b>	<b>T(°C) em que G*/senδ&gt;1kPa (antes RTFOT)</b>	<b>T(°C) em que G*/senδ&gt; 2,2 kPa (após RTFOT)</b>	<b>PG</b>
LA 50/70 puro	70	70	70
LA + 3% SBS	82	82	82
LA + 3% SBS + 1% LCC	82	>88	82
LA + 4% SBS	82	88	82
LA + 4% SBS + 1% LCC	82	82	82
LA + 4,5% SBS	82	>88	82
LA + 4,5% SBS + 1% LCC	82	>88	82

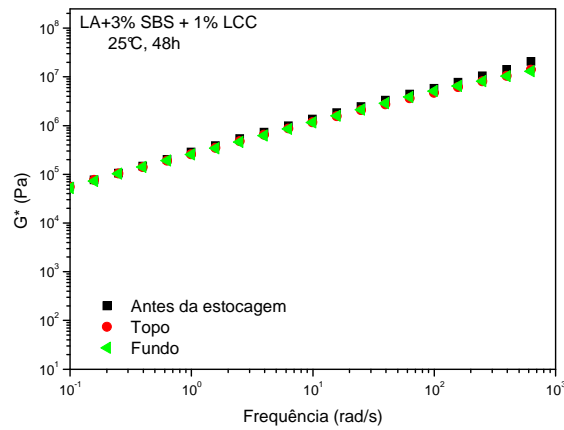
#### 4.2.4 Estabilidade à Estocagem por 48h

A estabilidade à estocagem feita por 48h para todos os teores utilizados é mostrada graficamente nas Figuras de 4.6 a 4.12. O equipamento utilizado na análise foi o DSR onde foi feita uma varredura de frequência a 25°C. O resultado do cálculo do valor do  $I_s$  encontra-se na Tabela 4.6.

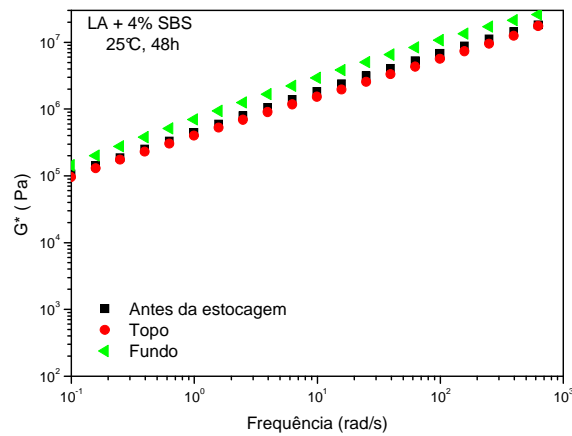
Os resultados encontrados para o LA + 3% SBS mostraram que para este teor de polímero a mistura ligante-polímero é compatível e não ocorreu a separação de fases (asfalto e polímero), não sendo necessária a incorporação de aditivos compatibilizantes, nas condições trabalhadas no ensaio.



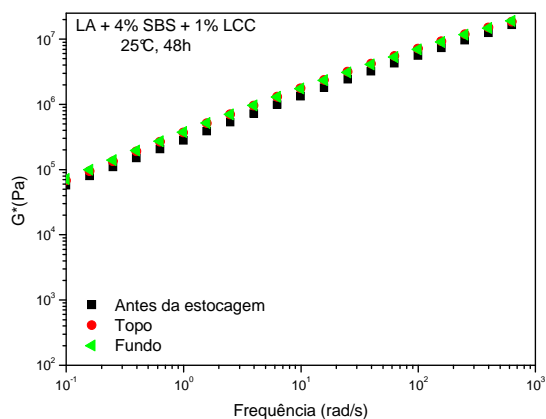
**Figura 4.6** Comportamento do módulo complexo com a frequência em rad/s após ensaio de estabilidade à estocagem por 48h para LA + 3% SBS.



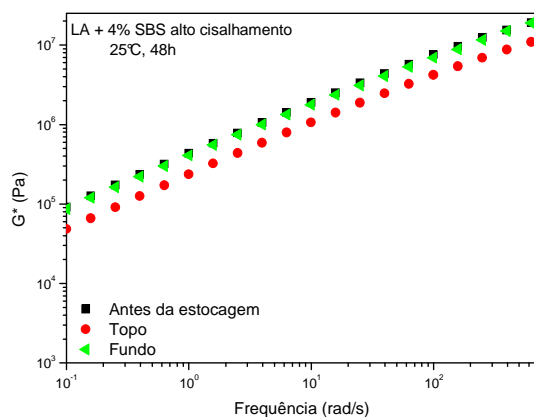
**Figura 4.7** Comportamento do módulo complexo com a frequência em rad/s após ensaio de estabilidade à estocagem por 48h para LA + 3% SBS + 1% LCC.



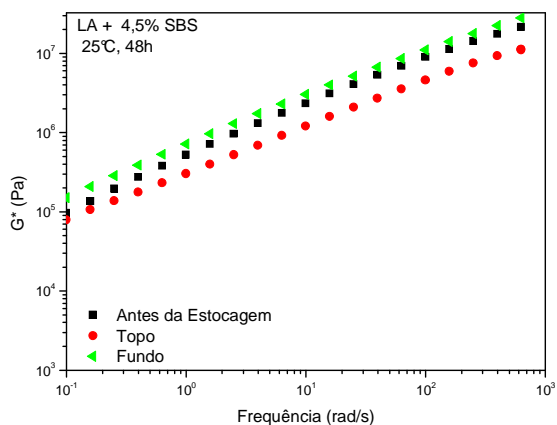
**Figura 4.8** Comportamento do módulo complexo com a frequência em rad/s após ensaio de estabilidade à estocagem por 48h para LA + 4% SBS.



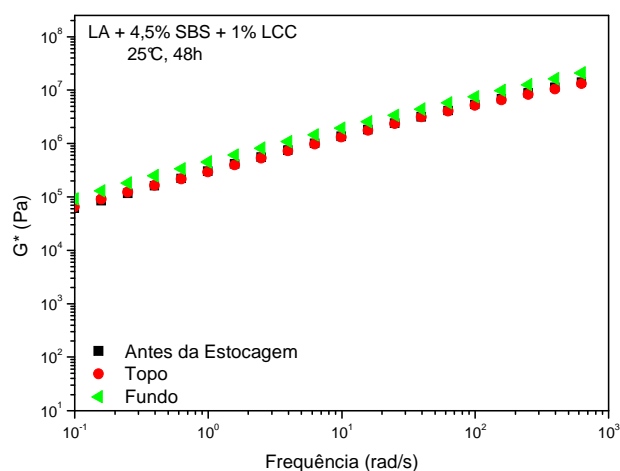
**Figura 4.9** Comportamento do módulo complexo com a frequência em rad/s após ensaio de estabilidade à estocagem por 48h para LA + 4% SBS + 1% LCC.



**Figura 4.10** Comportamento do módulo complexo com a frequência em rad/s após ensaio de estabilidade à estocagem por 48h para LA + 4% SBS (alto cisalhamento).



**Figura 4.11** Comportamento do módulo complexo com a frequência em rad/s após ensaio de estabilidade à estocagem por 48h para LA + 4,5% SBS.



**Figura 4.12** Comportamento do módulo complexo com a frequência em rad/s após ensaio de estabilidade à estocagem por 48h para LA + 4,5% SBS + 1% LCC.

A estabilidade à estocagem evidenciou que o módulo complexo do fundo é superior ao do topo para os teores de 4 e 4,5% SBS. As partículas intumescidas foram ao fundo do tubo e por toda a frequência trabalhada o resultado do módulo complexo foi superior.

A Tabela 4.6 mostra o valor de  $I_s$  para os ligantes modificados com e sem adição de LCC quando estocado por 48h a 180°C. Com a finalidade de se observar o efeito do cisalhamento, foi também avaliado uma mistura (4% de SBS) preparada em misturador de alto cisalhamento. Para o LA + 4% SBS em alto cisalhamento observou-se que independente do cisalhamento ocorre à separação do ligante-polímero. É uma indicação que a estabilidade não pode ser associada ao fato de se usar um misturador de baixo ou alto cisalhamento.

Observou-se que a amostra LA + 4,5% de SBS apresentou  $I_s$  de 0,40 e o LA + 4,5% SBS + LCC um  $I_s$  igual a 0,15 à temperatura de 25°C. Isso mostra que a adição do LCC não foi suficiente para evitar a separação de fases no ensaio de estabilidade à estocagem por 48h para este teor, apenas diminuindo o valor de  $I_s$ , mas ainda causando separação das fases conforme é observado na Figura 4.12. Para LA + 4% SBS + 1% LCC o resultado obtido foi positivo para uma estocagem por 48h, tendo o LCC evitado a separação neste teor de polímero.

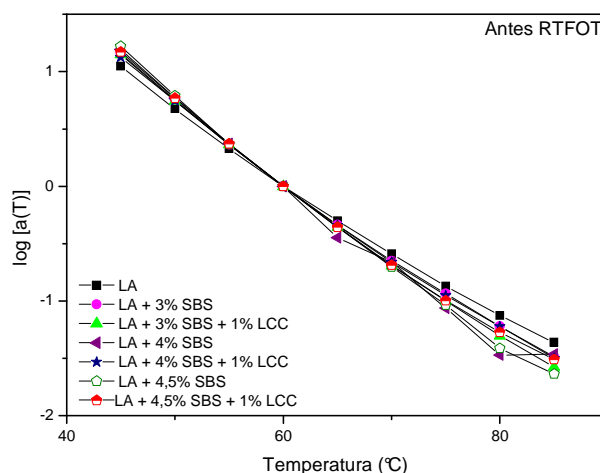
**Tabela 4.6** Valores de  $G^*$  e  $I_s$  a 25°C para as amostras depois da estabilidade à estocagem por 48h.

Amostra	$G^*(Pa)$ em 10 rad/s e 25° C		$I_s$
	48h		
	Topo	Fundo	
LA + 3% SBS	1.840.000	1.983.000	0,03
LA + 3% SBS + 1 % LCC	1.160.000	1.170.000	0,00
LA + 4% SBS	1.520.000	2.930.000	0,30
LA + 4% SBS Alto Cisalhamento	1.060.000	1.780.000	0,23
LA + 4% SBS + 1% LCC	1.750.000	1.745.000	0,00
LA +4,5% SBS	1.210.000	3.030.000	0,40
LA +4,5% SBS + 1% LCC	1.950.000	2.770.000	0,15

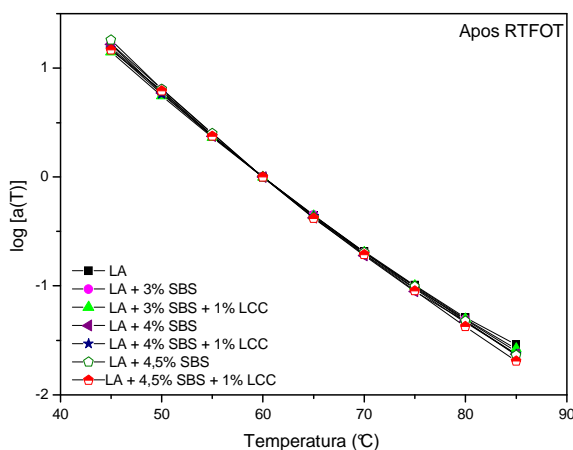
#### 4.5 Curvas Mestras e os Parâmetros Reológicos

Neste ensaio, os dados de rigidez e  $\tan\delta$  foram plotados em função da frequência em várias temperaturas. Uma temperatura de referência foi escolhida (60°C) e todas as outras temperaturas foram transportadas horizontalmente até se ajustarem na curva de referência. A temperatura de 60°C foi utilizada em virtude dos ensaios terem sido feitos apenas em altas temperaturas.

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram os fatores de deslocamento horizontal *versus* temperatura para o LA puro e LAs modificados antes e após RTFOT. Estes valores foram obtidos a partir da construção das curvas mestras a 60°C. Em termos de dependência da temperatura, os ligantes apresentam curvas de  $\log[a(T)] \times T$  diferenciadas a partir de 60°C antes do RTFOT e 75°C após RTFOT. Em termos de dependência da temperatura, após envelhecimento RTFOT, os ligantes apresentaram curvas mais sobrepostas, destacando que a resposta reológica dos materiais ao envelhecimento é mais equivalente.



**Figura 4.13** Curvas dos fatores de deslocamento horizontal *versus* temperatura para o LA puro e LAs modificados antes do RTFOT.

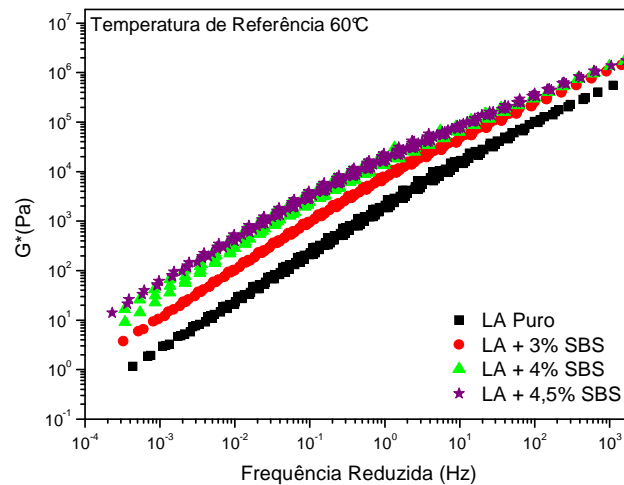


**Figura 4.14** Curvas dos fatores de deslocamento horizontal *versus* temperatura para o LA puro e LAs modificados após o RTFOT.

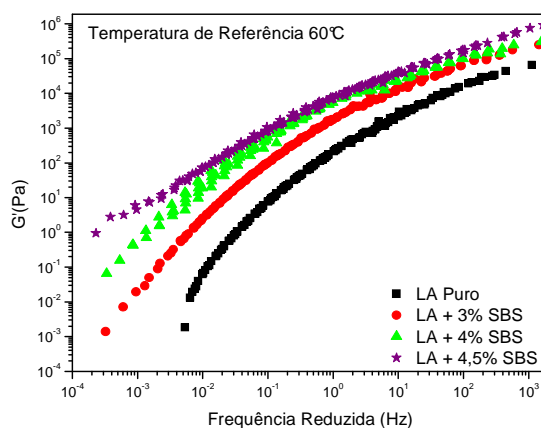
O efeito da adição de polímero foi observado avaliando-se o comportamento dos parâmetros  $G^*$ ,  $G'$  e  $\delta$  nas curvas mestras dos ligantes. O módulo complexo ( $G^*$ ) está relacionado à rigidez do material em diferentes velocidades de cisalhamento e o ângulo de fase ( $\delta$ ) fornece informações sobre a razão entre a resposta elástica e viscosa durante o processo de cisalhamento. O módulo de armazenamento ( $G'$ ) pode ser comparado com o retorno elástico, quanto maior for o  $G'$  maior a elasticidade do material em uma dada frequência. Um alto valor do módulo complexo representará maior rigidez. Um maior valor de  $G'$  representa um material mais elástico, assim como um menor ângulo de fase representa uma maior resposta elástica.

A Figura 4.15 mostra as curvas mestras dos módulos complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para as amostras LA puro e LAs + SBS. Para o ligante asfáltico modificado há um aumento significativo no  $G^*$  em baixas frequências (altas temperaturas), onde a rede do polímero SBS é dominante, e uma diminuição no módulo complexo em frequências mais altas (baixas temperaturas). Segundo Lu e Isaccson (1999) a rigidez aumenta continuamente na medida em que o teor de polímero aumenta.

A Figura 4.16 evidencia a maior elasticidade do LA + 4,5% SBS em altas temperaturas, como esperado. Observa-se nesta figura que ocorre um aumento no  $G'$  com o aumento da concentração de SBS. O  $G'$  também aumenta com a temperatura para todas as concentrações de polímero.



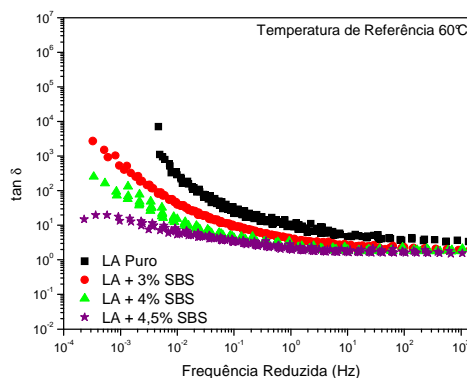
**Figura 4.15** Curva mestra apresentando a variação do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS, LA + 4% SBS e LA + 4,5% SBS à temperatura de referência 60°C.



**Figura 4.16** Curva mestra apresentando a variação do módulo elástico ( $G'$ ) em função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS, LA + 4% SBS e LA + 4,5% SBS à temperatura de referência 60°C.

A adição de polímero ao asfalto criou uma tendência à formação de um platô na curva mestra da  $\tan\delta$  na faixa intermediária de frequência. A diferença mais significativa entre o LA puro e modificado por SBS ocorre em baixas frequências, onde a natureza da rede polimérica é dependente das propriedades do asfalto (composição maltênica) e da compatibilidade do sistema asfalto-polímero (AIREY, 2003).

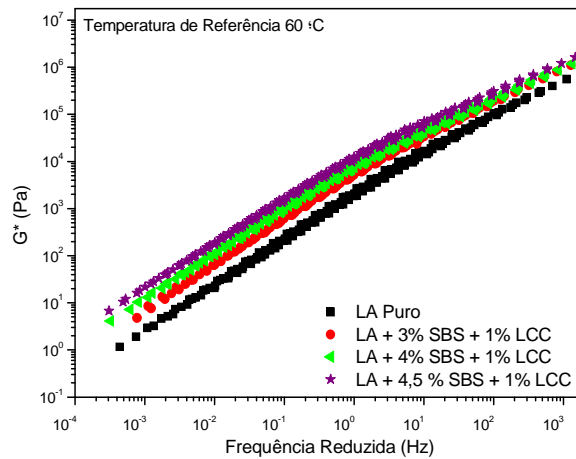
A amostra com concentração de 4,5% SBS apresentou maior elasticidade em comparação às outras amostras. No entanto, apresentou pouca variação da  $\tan\delta$  em função da frequência, comparativamente às outras misturas, com uma tendência à formação de um platô em temperaturas intermediárias até temperaturas mais baixas. Observa-se também que a concentração de 4,5% SBS, por possuir uma menor variação da  $\tan\delta$ , deve possuir uma menor variação da elasticidade com a temperatura.



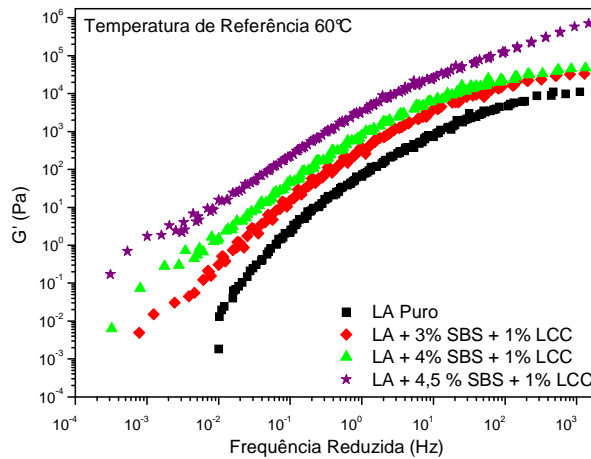
**Figura 4.17** Curva mestra apresentando a variação de  $\tan\delta$  em função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS, LA + 4% SBS e LA + 4,5% SBS à temperatura de referência 60°C.

### Efeito da Adição do LCC

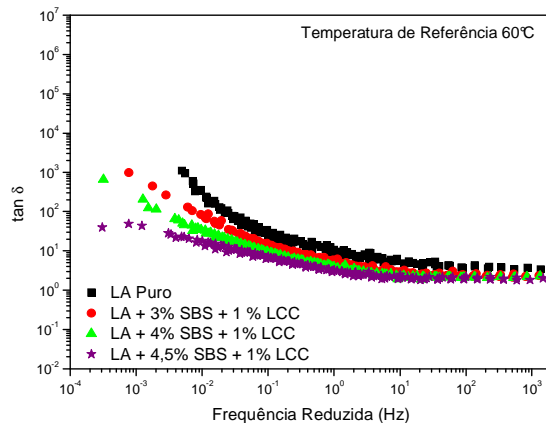
Observa-se nas amostras modificadas com SBS + LCC (Figura 4.18) que o valor do módulo complexo ( $G^*$ ) e módulo elástico ( $G'$ ) continua a aumentar com o teor do polímero. A redução do módulo complexo foi menor em altas temperaturas (baixas frequências).



**Figura 4.18** Curva mestra apresentando a variação do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS+1% LCC, LA + 4% SBS+ 1% LCC e LA + 4,5% SBS + 1%LCC à temperatura de referência 60°C.



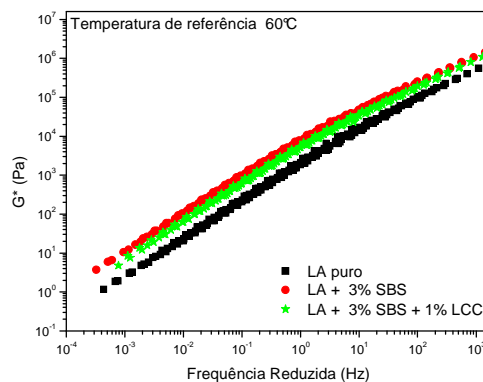
**Figura 4.19** Curva mestra apresentando a variação do módulo elástico ( $G'$ ) função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS + 1% LCC, LA + 4% SBS + 1% LCC e LA + 4,5% SBS + 1% LCC à temperatura de referência 60°C.



**Figura 4.20** Curva mestra apresentando a variação de  $\tan \delta$  em função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS+1% LCC, LA + 4% SBS+ 1% LCC e LA + 4,5% SBS+ 1% LCC à temperatura de referência 60°C.

As Figuras 4.21 a 4.26 mostram o efeito da adição do LCC no asfalto modificado com o polímero SBS, comparando-se o efeito da adição do LCC para cada teor de SBS utilizado. O valor do módulo complexo ( $G^*$ ) foi inferior ao das amostras LA + SBS, resultado já esperado visto que a adição do LCC promove a solubilização de parte da porção asfáltica (FERNANDES, 2007) e a diminuição da viscosidade (Tabela 4.3), alternando as características reológicas dos ligantes modificados.

Ocorre também a diminuição da  $\tan \delta$  em todos os teores, sendo esta diferença menor para temperaturas mais baixas, ou seja, o efeito da adição do LCC nos parâmetros reológicos ( $G^*$  e  $\delta$ ) mais pronunciado em temperaturas mais elevadas.

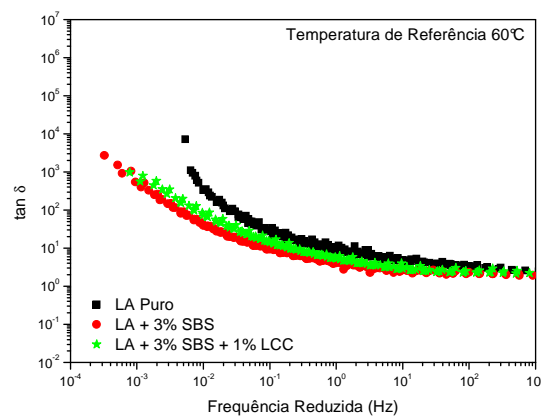


**Figura 4.21** Curva mestra apresentando a variação do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS, LA + 3% SBS + 1% LCC antes do RTFOT à temperatura de referência 60°C.

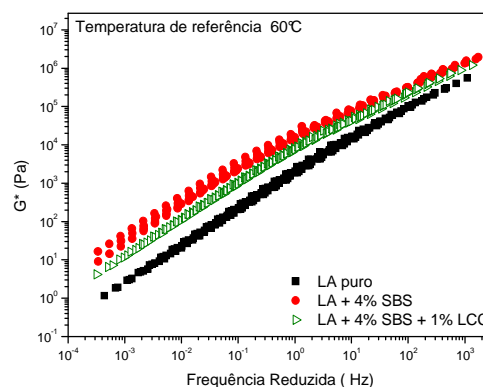
Observa-se que o efeito do LCC em reduzir a  $\tan \delta$  é mais acentuado em temperaturas mais altas. Em temperaturas mais baixas assume-se uma tendência a

formação de um platô. Em temperaturas mais baixas as duas curvas se sobrepõem. Exceto para a região de frequências altas (temperaturas menores), a adição de polímeros ao asfalto diminui o valor da  $\tan\delta$  indicando uma melhoria da resposta elástica com a adição dos polímeros, conforme relatado anteriormente (LU e ISAACSON, 2001; BRINGEL, 2007).

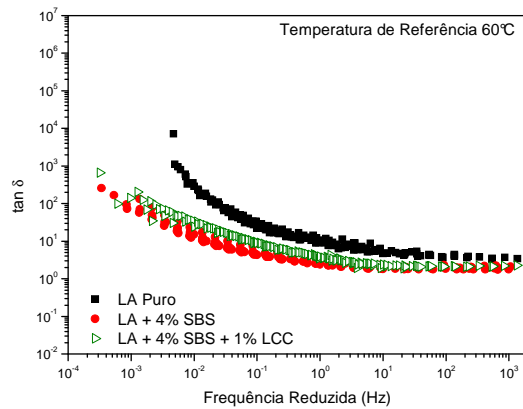
Os LA + 4% SBS e LA + 4,5% SBS apresentaram uma diminuição mais acentuada nos valores de  $\tan\delta$  que LA+ 4% SBS + 1% LCC e LA + 4,5% SBS + 1% LCC indicando uma melhor resposta elástica.



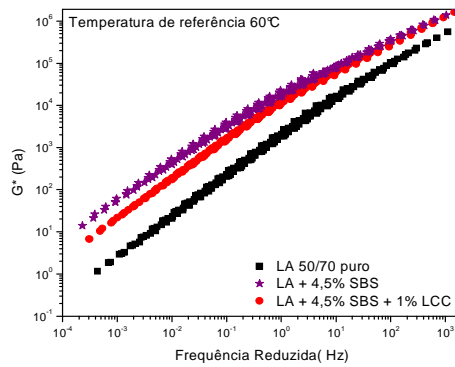
**Figura 4.22** Curva mestra apresentando a variação de  $\tan\delta$  em função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS, LA + 3% SBS + 1% LCC para temperatura de referência 60 °C.



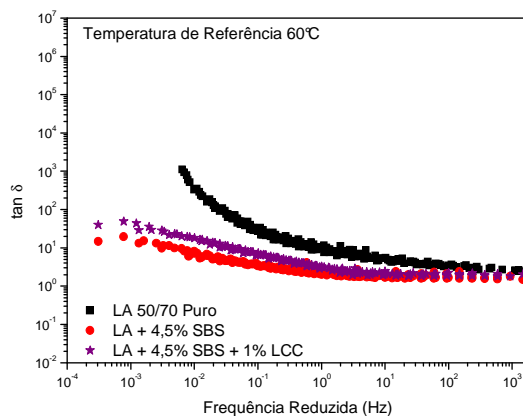
**Figura 4.23** Curva mestra apresentando a variação do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para o LA puro, LA + 4% SBS, LA + 4% SBS + 1% LCC à temperatura de referência 60°C.



**Figura 4.24** Curva mestra apresentando a variação de  $\tan\delta$  em função da frequência para o LA puro, LA + 4% SBS, LA + 4% SBS + 1% LCC à temperatura de referência 60 °C.



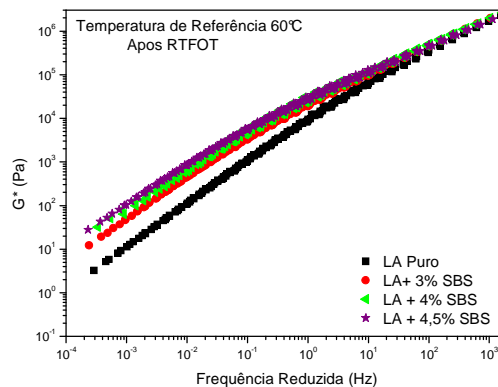
**Figura 4.25** Curva mestra apresentando a variação do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para o LA puro, LA + 4,5% SBS, LA + 4,5% SBS + 1% LCC à temperatura de referência 60°C.



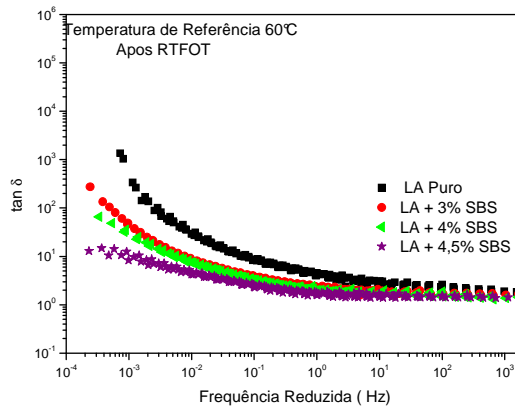
**Figura 4.26** Curva mestra apresentando a variação de  $\tan\delta$  em função da frequência reduzida para o LA puro, LA + 4,5% SBS, LA + 4,5% SBS + 1% LCC à temperatura de referência 60°C.

#### 4.5.1 Envelhecimento Oxidativo

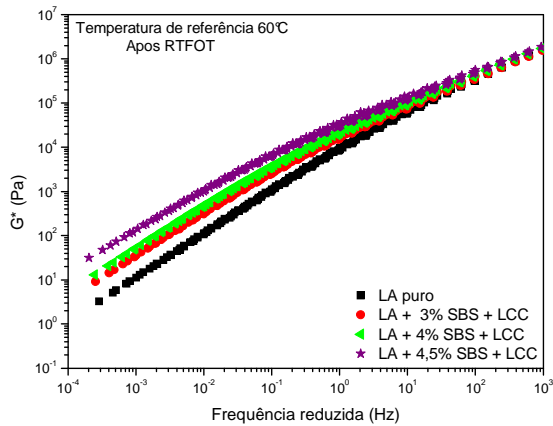
Nas Figuras 4.27 a 4.31 observa-se que para as amostras modificadas com SBS e SBS + LCC após RTFOT ocorre uma superposição de todas as curvas em temperaturas mais baixas. Para as amostras modificadas, a diferença entre as concentrações 3% e 4% SBS praticamente inexistente. É claro que em relação ao LA puro houve uma melhora dos parâmetros representativos da elasticidade e da rigidez para todos os teores de polímeros praticados. Entretanto, para a amostra com maior teor (4,5% SBS) estes parâmetros foram mais significativos, certamente, em função da maior concentração de aditivo elastomérico, como é o caso do SBS. Em temperaturas intermediárias essa diferença é menor. No que diz respeito à  $\tan\delta$ , observa-se que na amostra com 4,5% SBS ocorre rapidamente a formação de um platô, sugerindo a formação de uma rede tridimensional uniforme. Observa-se também que esta concentração é a que possui menor variação da  $\tan\delta$ , sugerindo uma menor variação da elasticidade com a temperatura.



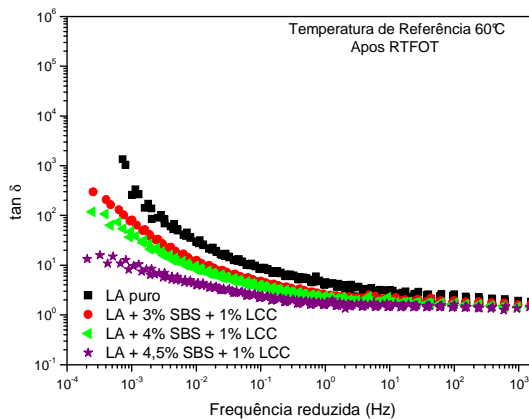
**Figura 4.27** Curva mestra apresentando a variação do módulo complexo ( $G^*$ ) função da frequência reduzida para o LA puro, LA + 3% SBS, LA + 4% SBS e LA + 4,5% SBS após RTFOT à temperatura de referência 60°C.



**Figura 4.28** Curva mestra apresentando a variação a variação de  $\tan\delta$  em função da frequência reduzida para o LA puro, LA + 3% SBS, LA + 4% SBS e LA + 4,5% SBS após RTFOT à temperatura de referência 60°C.

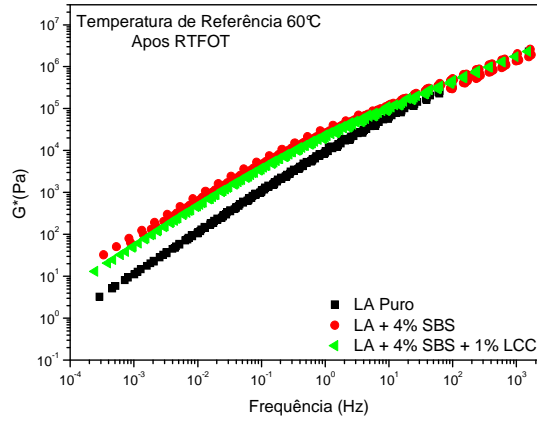


**Figura 4.29** Curva mestra apresentando a variação a variação do módulo complexo em função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS + 1% LCC, LA + 4% SBS + 1% LCC e LA + 4,5% SBS + 1% LCC após RTFOT à temperatura de referência 60°C.

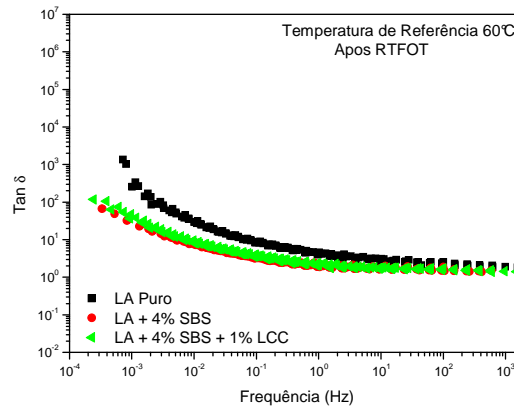


**Figura 4.30** Curva mestra apresentando a variação de  $\tan\delta$  em função da frequência para o LA puro, LA + 3% SBS + 1% LCC, LA + 4% SBS + 1% LCC e LA + 4,5% SBS + 1% LCC após RTFOT à temperatura de referência 60°C.

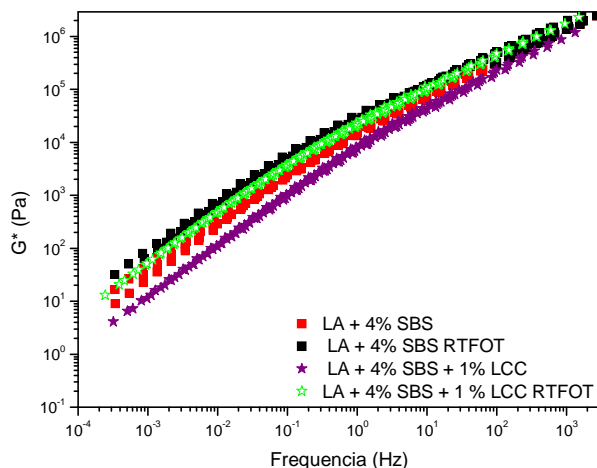
Nas Figuras 4.31 a 4.34 evidenciam que após o RTFOT a diferença no parâmetro de módulo complexo e  $\tan\delta$  entre as amostras com e sem LCC não são significativas.



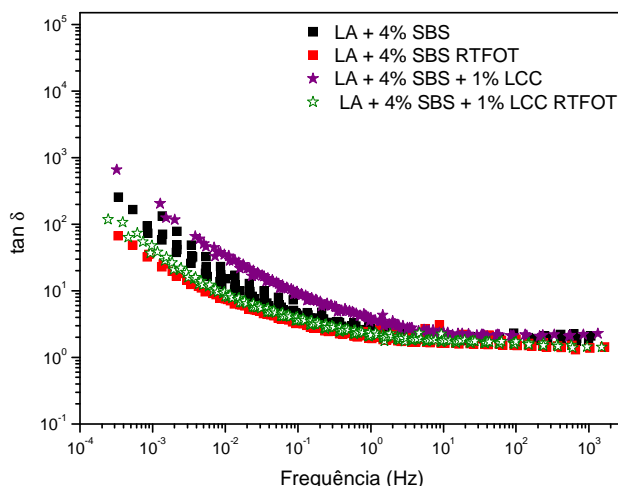
**Figura 4.31** Curva mestra apresentando a variação do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para o LA puro, LA + 4% SBS, LA + 4% SBS + 1% LCC e LA após RTFOT a temperatura de referência 60 °C.



**Figura 4.32** Curva mestra apresentando a variação de  $\tan\delta$  em função da frequência para o LA puro, LA + 4% SBS, LA + 4% SBS + 1% LCC após RTFOT à temperatura de referência 60 °C.



**Figura 4.33** Curva mestra apresentando a variação do módulo complexo em função da frequência para o LA puro, LA + 4% SBS, LA + 4% SBS + 1% LCC antes e após RTFOT à temperatura de referência 60 °C.



**Figura 4.34** Curva mestra apresentando a variação da  $\tan \delta$  em função da frequência para o LA puro, LA + 4% SBS, LA + 4% SBS + 1% LCC antes e após RTFOT à temperatura de referência 60°C.

#### 4.6 Ensaios Empíricos

Foram realizados com as amostras de LA puro e modificado com 4% de SBS com e sem LCC os ensaios empíricos de penetração, ponto de amolecimento e retorno elástico para verificar se estão dentro das especificações para LA modificado e avaliar os efeitos da adição do LCC nessas medidas.

O aumento do ponto de amolecimento do material é importante por permitir uma aplicação das misturas em condições de serviço em temperaturas mais elevadas, sem perda das propriedades mecânicas. O aumento do ponto de amolecimento que foi observado (Tabela 4.7) para os ligantes modificados por SBS, e mostra que a adição de polímero pode contribuir para a melhoria do desempenho do asfalto. Quanto mais alto o ponto de amolecimento, menor será a penetração. O aumento do ponto de amolecimento indica que o asfalto modificado é mais resistente à deformação permanente. Com a adição de LCC ocorreu uma pequena diminuição da resistência à deformação permanente, no entanto, a presença do LCC não causou efeito sobre o retorno elástico do LA modificado com SBS. A adição de LCC alterou o valor da penetração, provavelmente, devido à polimerização (e aumento da rigidez) do mesmo que pode ocorrer com o aquecimento. A Tabela 4.7 mostra os resultados dos ensaios empíricos. As amostras de LA + 4% SBS e LA + 4% SBS + LCC foram escolhidas para realização destes ensaios.

**Tabela 4.7** Resultados dos ensaios empíricos.

<b>Amostra</b>	<b>Ponto de Amolecimento (°C)</b>	<b>Retorno elástico (%)</b>	<b>Penetração (dmm)</b>
LA Puro	59	-	52
LA+ 4% SBS	64	80	47
LA + 4% SBS + 1% LCC	61	80	35

#### **4.7 Misturas Asfálticas**

##### **4.7.1 Temperatura de Usinagem (TU) e Compactação (TC)**

As temperaturas de usinagem e compactação para os LAs puro e modificados encontram-se na Tabela 4.8. A partir dos resultados dispostos é possível verificar que para o LA puro a TC e a TU são menores se comparadas com aquelas encontradas para as amostras de LA modificado.

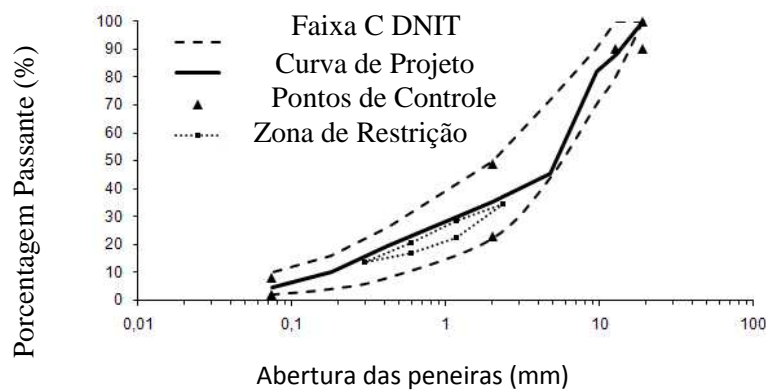
**Tabela 4.8** Valores de Temperatura de Usinagem e Compactação para as amostras estudadas.

<b>Amostra</b>	<b>TU (°C)</b>	<b>TC (°C)</b>
LA Puro	160 – 166	147 – 150
LA + 4% SBS	186 – 193	175 – 181
LA + 4% SBS + 1% LCC	181 – 186	168– 174

#### 4.7.2 Dosagem das Misturas Asfálticas

##### *Preparação das misturas asfálticas*

Para a execução deste trabalho foram dosadas três misturas asfálticas seguindo a metodologia Superpave, quais sejam: (i) mistura I: LA 50/70, (ii) mistura II: LA 50/70 modificado por 4% de SBS e (iii) mistura III: LA 50/70 modificado por 4% de SBS e 1% de LCC, sendo as três misturas compostas também por agregados graníticos naturais com a mesma curva de projeto. Definiu-se, primeiramente, uma curva granulométrica que se enquadrasse na faixa C do DNIT (DNIT 031/2006-ES), contendo 20% de brita 3/4”, 35% de brita 3/8” e 45% de pó de pedra. A curva granulométrica utilizada para as três misturas, assim como os limites da faixa C do DNIT e os requisitos Superpave para o tamanho máximo nominal de 19,1mm, estão na Figura 4.35.



**Figura 4.35** Curva de projeto utilizada.

## *Dosagem Superpave das Misturas e Obtenção das Curvas Granulométricas*

Após a definição da granulometria, foi encontrado o teor de projeto de ligante (teor de projeto) puro e modificado com 4% SBS e 4% SBS + 1% LCC. Para cada teor de ligante estimado, determinaram-se a massa específica máxima medida ( $G_{mm}$ ) e o teor de ligante na mistura asfáltica.

Foram moldados oito corpos de prova (CPs), sendo dois no teor de ligante estimado menos 0,5%, dois no teor estimado, dois no teor estimado mais 0,5% e dois no teor estimado mais 1%. Para cada teor de ligante, determinaram-se a  $G_{mm}$  e o  $V_v$  da mistura para um N de projeto de 100 giros (tráfego médio a pesado). As misturas foram dosadas de forma que os  $V_v$  para as amostras no teor de projeto estivessem dentro do intervalo de  $4\% \pm 0,4\%$ . Para confecção dos CPs das três misturas, foram utilizadas as seguintes TCs: o LA puro foi aquecido à temperatura de  $148^\circ\text{C}$  e os agregados a  $163^\circ\text{C}$ ; o LA + 4% SBS foi aquecido a temperatura de  $178^\circ\text{C}$  e os agregados a  $193^\circ\text{C}$ ; e o LA + 4% SBS + 1% LCC foi aquecido a temperatura de  $171^\circ\text{C}$  e os agregados a  $186^\circ\text{C}$ . As misturas I, II e III foram envelhecidas por 2h em estufa de acordo com suas TUs (temperatura de usinagem), respectivamente a  $163^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $183^\circ\text{C}$ .

A porcentagem do fíler das misturas foi de 4,37% e a relação fíler-betume e as  $G_{mm}$  são dadas na Tabela 4.9.

**Tabela 4.9** Teor de LA, relação fíler/asfalto,  $G_{mm}$ .

Misturas	% LA	Proporção Fíler/LA	$G_{mm}$
LA Puro	5,9	0,70	2,420
LA + 4% SBS	5,7	0,74	2,435
LA + 4% SBS + LCC	6,0	0,72	2,416

Os resultados dos ensaios de caracterização dos agregados são apresentados na Tabela 4.10.

**Tabela 4.10** Caracterização dos Agregados.

Característica	Agregados		
	Brita 3/4"	Brita 3/8"	Pó-de-Pedra
Abrasão Los Angeles (%)	42,18		-
Absorção – graúdo (%)	0,62	1,20	-
Densidade real	2,66	2,64	2,65
Densidade aparente	2,61	2,58	-
Adesividade	Satisfatória		-
Índice de Forma	0,66		-

Após a definição da granulometria, encontrou-se o teor de ligante (teor de projeto). Para cada teor de ligante estimado, foram determinados a massa específica máxima medida  $G_{mm}$  e o  $V_v$  da mistura para um  $N$  de projeto de 100 giros de acordo com a metodologia de dosagem Superpave. As misturas foram dosadas de forma que os volumes de vazios estivessem dentro do intervalo de  $4\% \pm 0,4\%$ .

Para a caracterização mecânica das misturas asfálticas foram realizados os ensaios de Resistência à Tração (RT, DNER-ME 138/94), Módulode Resiliência (MR, DNER-ME 133/94), e vida de fadiga. Os ensaios de RT foram realizados em três CPs à 25°C. O MR foi determinado em CPs moldados em laboratório com diâmetro de  $10,15 \pm 0,02$ cm e altura de  $6,65 \pm 0,02$ cm. Três CPs foram colocados em uma câmara com temperatura controlada à 25°C durante 2h. Em seguida foram dispostos na posição diametral e submetidos à aplicação de golpes com 0,1s de aplicação de carga e 0,9s de repouso. A Tabela 4.11 apresenta a média dos valores encontrados para as três misturas e para os dois ensaios (RT e MR). O valor de MR da mistura I (LA puro) apresentou-se aproximadamente 68% maior do que o da mistura II (LA + 4% SBS) e aproximadamente 19% maior que o da mistura III (LA + 4% SBS + 1% LCC). Já o parâmetro RT apresentou valores aproximadamente iguais para as três misturas. A Tabela 4.11 apresenta também os valores da relação MR/RT. Por possuírem valores menores deste parâmetro que combina rigidez e resistência, as misturas II e III têm

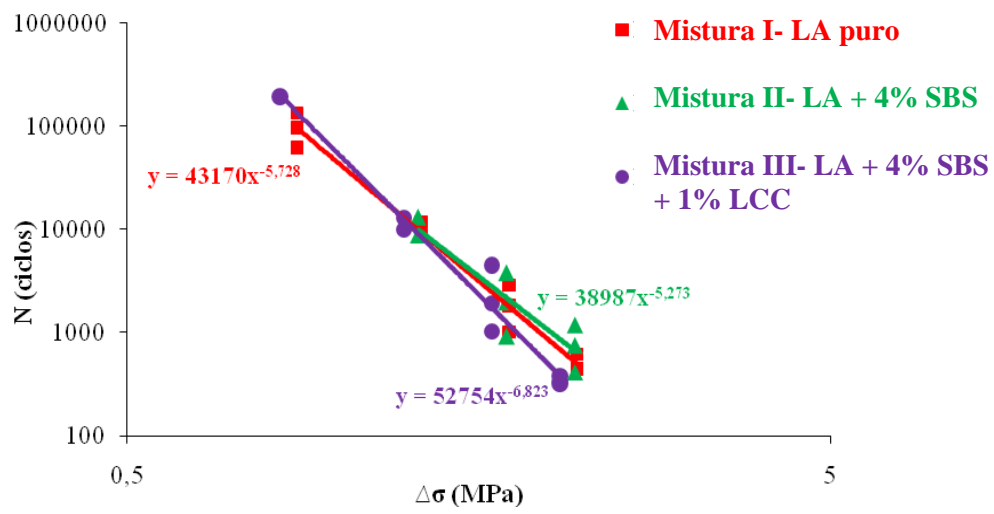
uma tendência a apresentar uma vida de fadiga mais elevada, devido a uma possível maior flexibilidade das misturas.

**Tabela 4.11** Valores dos Ensaio de MR e RT.

<b>Parâmetro</b>	<b>Mistura I (Referência, 5,9%)</b>	<b>Mistura II (4% SBS, 5,7%)</b>	<b>Mistura III (4% SBS + 1%LCC, 6,0%)</b>
MR (MPa)	4710	2793	3975
RT (MPa)	1,09	1,08	1,03
MR/RT	4321	2586	3859

A fadiga é um processo de mudança estrutural permanente, progressiva e localizada que ocorre em um ponto do material sujeito a tensões de amplitudes variáveis, que produzem as fissuras que conduzem para totalizar a falha após um determinado número de ciclos. Mesmo não sendo ainda normatizado, o ensaio de fadiga é muito utilizado no Brasil e é geralmente executado a compressão diametral sob tensão e temperatura controladas. Utiliza-se uma frequência de 60 aplicações por minuto com 0,10s de duração do carregamento repetido (BERNUCCI *et al.*, 2007).

Para o ensaio de vida de fadiga realizado neste trabalho, foram adotados cinco valores de tensão: 10, 20, 30, 40 e 50% da RT, embora para a mistura II (LA + 4% SBS) não se tenha conseguido realizar o ensaio para as tensões equivalentes a 10 e 20% de RT. Para cada valor de tensão utilizado foram confeccionados três CPs, que foram submetidos a sucessivos carregamentos até chegarem à ruptura. O ensaio foi realizado a 25°C. A Figura 4.36 apresenta as curvas de fadiga das misturas I, II e III. Observa-se que as vidas de fadiga ( $N$ ) das três misturas se apresentaram aproximadamente iguais, principalmente para tensões inferiores.



**Figura 4.36** Gráfico relacionado com a vida de fadiga.

## Capítulo V

---

### 5. Conclusões

As conclusões desta dissertação estão apresentadas a seguir em função dos objetivos apresentados no Capítulo I e a partir dos resultados encontrados ao longo do trabalho e apresentados em detalhe no Capítulo IV. Foram relacionadas as principais conclusões de modo a destacar o que se julga serem as maiores contribuições do presente estudo.

Os ligantes modificados por adição de SBS e SBS + LCC apresentaram melhor desempenho que o ligante não modificado em relação aos parâmetros reológicos representativos do grau de desempenho, rigidez (deformação permanente) e elasticidade.

Entre os efeitos da adição do LCC aos ligantes modificados por SBS, um dos mais importantes diz respeito à diminuição da viscosidade, geralmente muito elevada para ligantes modificados por polímeros: o LCC mostrou-se potencialmente útil para reduzir a viscosidade e assim minimizar os gastos de energia com o processamento do ligante, sem prejuízo das suas propriedades.

A presença do LCC diminuiu a susceptibilidade térmica dos ligantes modificados por SBS nas várias concentrações utilizadas. O LCC parece atuar como aditivo compatibilizante de ligantes modificados por SBS, quando maiores teores de polímero (> 4%) são utilizados. As características “surfactantes” do LCC contribuíram para melhorar a compatibilidade da mistura ligante-SBS.

Nas condições trabalhadas neste estudo, a presença de 1% de LCC favoreceu a estabilidade à estocagem da mistura LA com teores de 4 e 4,5% de SBS, que apresentaram separação de fases nos ensaios de estabilidade a estocagem. Entende-se que o LCC supriu a fração aromática do ligante, que foi adsorvida pelo polímero SBS e, deste modo, restabeleceu à estabilidade coloidal da mistura LA + 4% SBS e LA + 4,5% SBS, mostrando resultados promissores em relação à estabilidade à estocagem de LAs modificados por SBS.

Não foi estabelecida uma relação entre os ensaios empíricos de penetração e retorno elástico e as propriedades reológicas dos LAs modificados com e sem LCC. Notadamente houve aumento no ponto de amolecimento do LA + SBS 4% indicando

que o asfalto modificado tende a ser mais resistente à deformação permanente e foi observado que a adição de LCC diminuiu essa resistência.

Os ensaios de MR e RT nas misturas asfálticas (faixa C) sugerem que o uso de ligante com adição de SBS pode tornar a mistura menos susceptível à fadiga do que misturas com o LA puro. A adição de SBS + LCC causou uma maior rigidez do que o SBS sem o aditivo, provavelmente devido à polimerização do LCC.

Os resultados deste estudo sugerem que o LCC pode ser utilizado como aditivo alternativo em ligantes asfálticos modificados por SBS em substituição aos aditivos comerciais disponíveis e pode ser útil como: agente compatibilizante, aditivo redutor de viscosidade e melhorador de susceptibilidade térmica. Além disso, pode atuar como agente estabilizante de misturas susceptíveis a separação de fases - como os ligantes modificados por SBS - favorecendo a estabilidade à estocagem dessas misturas.

### ***5.1 Sugestões para trabalhos futuros***

Sugere-se para trabalhos futuros:

- Comparar o efeito do LCC com o óleo extensor nas amostras modificadas com SBS.
- Observar o efeito do LCC com outros modificadores: EVAR, SEBS, borracha de pneu.
- Realizar modificações em ligantes diversificando o cisalhamento para observar o efeito do cisalhamento na reologia e na estabilidade a estocagem das amostras.
- Testar outras concentrações de LCC para o teor de 4,5% SBS e observar o efeito na reologia.
- Testar LCC com o resíduo do EVA e comparar com o óleo.
- Fazer ensaios de dosagens com EVAR e EVAR+ LCC, EVAR + óleo extensor.
- Investigar em maior detalhe misturas asfálticas com os ligantes estudadas de modo a obter uma caracterização mecânica mais ampla, com ensaios além de MR e RT, como deformação permanente, resistência ao dano por umidade, entre outros.
- Realizar e monitorar trechos experimentais com os ligantes de modo a ver o desempenho dos mesmos em campo.

## ***Referências Bibliográficas***

- AASHTO T 209 – Theoretical Maximum Specific Gravity and Density of Bituminous Paving Mixtures, 1999.
- ABNT NBR 6560, Materiais betuminosos: determinação do ponto de amolecimento: método do anel e bola. Rio de Janeiro, 2000.
- ABNTNBR 6576, Materiais Betuminosos: Determinação da Penetração. Rio de Janeiro, 1998.
- ABNT NBR 14756, Materiais Betuminosos: Determinação da Viscosidade Cinemática. Rio de Janeiro, 2001.
- ACEVEDO, S. MENDÉZ, B.; ROJAS, A.; LAYRISSE, I.; RIVAS, H. Asphaltenes and Resins from the Orinoco Basin. *Fuel*, V. 64, 1985.
- AIREY, G. Rheological Properties of Styrene Butadiene Styrene Polymer Modified Road Bitumens. *Fuel*, V.82, 2003.
- AIREY, G.D. e BROWN, S.F. Rheological Performance of Aged Polymer Modified Bitumens Proceedings. *Association of Asphalt Paving Technologists*, V. 67, 1998.
- ALENCAR, A.E.V. Avaliação do Uso de Polímero EVA, Resíduo da Indústria de Caçados (EVAR) e Aditivos no Desempenho Reológico de Ligante Asfáltico de Petróleo. Tese de Doutorado. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.
- ANDERSON, S.I. e BIRDI, K.S. Aggregation of Asphaltenes as Determined by Calorimetry. *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 142, 1991.
- ASTM D6373, Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder American Society for Testing and Materials, 1999.

ASTM D4402, Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer, 2002.

ASTM D2041, Standard Test Method for Theoretical Maximum Specific Gravity and Density of Bituminous Paving Mixtures. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995.

ASTM D2493, Standard Viscosity-Temperature Chart for Asphalts. American Society for Testing and Materials, 2001.

ASTM D2872, Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test). American Society for Testing and Materials, 2004.

ASTM D6084, Annual Book of Standard Test Method for Elastic Recovery of Bituminous Material by Ductilometer. American Society for Testing and Materials, 2004.

ASTM D2041, Standard Test Method for Theoretical Maximum Specific Gravity and Density of Bituminous Paving Mixtures, 2003.

ATTANASI, O.A.; BURATI, S.; FILIPPONE, P. Cardanol: a versatile natural fine chemical largely available today. *La Chimica e l'Industria*, V.78, 1996.

AUFLEM, I.H.; HAVRE, T.E.; SJOBLUM, J. Near Infrared Study on the Dispersive Effects of Amphiphiles and Naphthenic Acids on Asphaltenes in Model Heptane-Toluene Mixtures. *Colloid and Polymer Science*, In Press, 2002 (DOI 10.1007/s00396-002-0660-9).

AZARI, H.; Mc CUEN, R.H.; STUART, K.D. Optimum compaction temperature for modified binders. *Journal of Transportation Engineering*, V.129, 2003.

- BAHIA, H.U. e ANDERSON, D.A. Strategic Highway Research Program Binder Rheological Parameters: Background and Comparison With Conventional Properties. *Transportation Research Record*, Washington DC, n.1488, 1995.
- BARNES, H. A.; HUTTON J.F.; WALTERS K. An Introduction to Rheology. *Elsevier*, 1989.
- BARNES, H.A. A Handbook of Elementary Rheology, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics. University of Wales. 2000.
- BECHARA, M.F.; FAXINA, A.L.; FABRI, G.T.P.; SOARES, J.B.; SOARES, S.A. Avaliação dos Efeitos dos Envelhecimentos a Curto e Longo Prazos por Meio de Curvas Mestras. 19º Encontro de Asfalto, Rio de Janeiro/RJ, CD-ROM, 2008.
- BERNUCCI, L.B.; MOTTA, L. M.G.; CERATTI, J.A.P.; SOARES, J.B. Pavimentação Asfálticas: formação básica para engenheiros, Petrobras, Abeda, Rio de Janeiro, 2007.
- BRINGEL, R.M. Estudo Químico e Reológico de Ligantes Asfálticos Modificados por Polímeros e Aditivos. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- BRULÉ, B. e BOURLLOT, F. Choix d'un bitume pour liant modifié EVA. *Revue Générale des routes et des aéroports*. Dossier. *Bitumes modifiés*, V. 711, 1993.
- BLAZDELL, P. The Mighty Cashew. *Interdisciplinary Science Reviews*, V. 25, 2000.
- CLAUDY, P.; LÉTOFFÉ, J.M.; KING, G.N.; BRÛLÉ, B.; PLANCHE, J.-P. Characterization of road Bitumens by Differential Calorimetric Analysis. *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, V. 165, 1990.

- CLAUDY, P.; LÉTOFFÉ, J.M.; KING, G.N.; BRÛLÉ, B.; PLANCHE, J.P. Characterization of Paving Asphalts by Differential Scanning Calorimetry. *Fuel Science and Technology International*, V.9, 1991.
- CALLISTER, W.D. Jr; Material Science and Engineering - An Introduction, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
- CANAVEROLO JR., S.V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo, Artliber, 2003.
- CARIOCA, J.O.B.; VASCONCELOS, G.F.C.; ABREU, R.F. de A.; MONTEIRO, C.T.F. In: Processo de Purificação do Líquido da Castanha do Caju (LCC) para Isolamento do Cardanol. Anais do 3º PDPETRO, Salvador, 2005.
- CHANG, C. e FOGLER, H.S. Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. *Langmuir*, V.10, 1994.
- CHURMS, S.C. Recent Progress in Carbohydrate Separation by High-Performance Liquid Chromatography Based on Size Exclusion. *Journal of Chromatography. A*, V.720, 1996.
- COE, D.S. e CUI, H.Z. Determinacion de La Energia de Activacion de Flujo en Ligantes Asfálticos. Idaho Asphalt Supply, Inc. Nampa, Idaho, USA, 2001.
- CORTÉ, J.F. Use of Modified Bituminous Binders, Special Bitumens and Bitumens Additives in Pavement Applications—Permanent International Association of Road Congresses 103 (PIARC) Technical Committee on Flexible Roads – Italy, 1998.
- CORBETT, L.W. e PETROSSI, U. Differences in Distillation and Solvent Asphalt. *Industrial Engineers Chemical Production, Research & Development*, V. 17, 1978.

- CORBETT L.W. Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation Using Solvent Deasphalting, Elution – Adsorption chromatography and densimetric characterization. *Analytical Chemistry*, V. 41, 1969.
- CRAVEIRO, A.A.; SILVA, A.M.; COSTA, O. Inseticida Natural à Base de Líquido da Castanha de Cajú (LCC), Solúvel em Água. 1999. Patente: Privilégio de Inovação. n. 9900889-0, 03 maio 1999 (Depósito).
- DANTAS, T.N.C.; DANTAS, M.S.G.; DANTAS, N.A.A.; D'ORNELLAS, C.V.; QUEIROZ, L. R. Novel Antioxidants from Cashew Nut Shell Liquid Applied to Gasoline Stabilization. *Fuel*, V. 82, 2003.
- DNER-ME 133/94, Misturas Betuminosas - Determinação do Módulo de Resiliência, 1994.
- DNER-ME 138/94, Misturas Betuminosas - Determinação da Resistência a Tração por Compressão Diametral, 1994.
- DNIT 031/2004-ES, Pavimentos Flexíveis- Concreto Asfáltico-Especificação de Serviço, 2004.
- ESLAVA, G. Análisis de la Fractalidad de Agregados Asfálticos Vía Simulación por Computadora en Ambientes Paralelo. Dissertação de Mestrado, Instituto Politécnico Nacional, México, 2000.
- FAXINA, A.L. 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. 2002.
- FAXINA, A.L.; SÓRIA, M.H.A.; LEITE, L.F.M.; TAHARA, C.S. 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, 2004.

- FERNANDES, P.R.N. Caracterização de Ligante Asfáltico Brasileiro e Avaliação da Presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). Dissertação de Mestrado. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- FRANZEN M.R. e TRUMBORE, D.C. Reduction of Asphalt Fumes in Roofing Kettles, *Environment Science Technology*. V. 34, 2000.
- GAESTEL C., SMADJA R., LAMMINAN K.A. Contribution à la Connaissance des Propriétés des Bitumes Routiers. Bull. *Laboratoire des Ponts e Chaussées*. V. 466, 1971.
- GONZALEZ, G. e MIDDEA, A. Peptization of Asphaltene by Various oil Soluble Amphiphiles. *Colloids and Surfaces*, V. 52, 1991.
- HARRISON, I.R.; WANG, G.; HSU, T.C. A Differential Scanning Calorimetry Study of Asphalt Binders, Report SHRPA/URF-92-612, Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington DC, 1992.
- HUNTER, R.N. Bituminous Mixtures in Road Construction. Thomas Telford Services Ltd. London, 1994.
- IRVINE, G.B. Size-Exclusion High-Performance Liquid Chromatography of Peptides: a Review. *Analytica Chimica Acta*, V.352, 1997.
- KATTIMUTTATHU, S.I. e VADI, K.S. Synthesis, Structure, and Properties of Novel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, V.44, 2005.
- KENNEDY, T.W.; WHITE, T.D.; EPPS, J. Use of Materials Tests and Pavement Design Procedures to Evaluate New Paving Binders. In: EMERY, J.J. (Ed.). *Properties of Flexible Pavement Materials: a Symposium*. Philadelphia: ASTM. 1983 (ASTM - Special Technical Publication, 807).

- KING, G.N.; MUNCY, H.W.; PRUDHOMME, J.B. Polymer Modification: Binder's Effect on Mix Properties. *Journal of Association of Asphalt Paving Technologists*, V. 68, 1999.
- LEITE, L.F.M. Estudos de Preparo e Caracterização de Asfaltos Modificados por Polímero. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.
- LEUSEUR, D. The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms of Bitumen Modification. *Advances in Colloid and Interface Science*, V. 145, 2009.
- LEWANDOWSKI, H., Polymer Modification of Paving Asphalt Binder. In: *Rubber. Chemistry and Technology*, V. 67, 1994.
- LI, M.; XU, M.; MA, Y.; WU, Z.; CHRISTY, A.A. The Effect of Molecular Parameters on the Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions Studied by IR and UV Spectroscopy. *Colloids and Surfaces A*, V. 197, 2002.
- LIDE, D. R. Handbook of Chemistry and Physics, John-Wiley, 76th edition, New York, 1996.
- LONG, B.R. The Concept of Asphaltenes, in *Chemistry of Asphaltenes*, J.W. Bunger and N.C. Li, Editors. *American Chemical Society: Washington DC*, 1981.
- LOEBER, L.; SUTTON, O.; MOREL, J.; VALLENTON, J.M.; MULLER, G. Bitumen Morphologies by Phase detection Atomic Force Microscopy. *Journal of Microscopy*, V. 182, 1996.
- LU, X.; ISACSSON, U.; EKBLAD, J. Rheological Properties of SEBS, EVA and EBA Polymer Modified Bitumens. *Materials and Structures*, V. 32, 1999.

- LU, X. e ISACSSON, U. Influence of Styrene-Butadiene-Styrene and Polymer Modification on Bitumen Viscosity. *Fuel*, V. 76, 1997.
- LU, X. e ISACSSON, U. Modification of Road Bitumens With Thermoplastic Polymers. *Polymer Testing*, V. 20, 2001.
- MANO, E.B. Polímeros como Materiais de Engenharia, Edgard Blucher Ltda. São Paulo, 1991.
- MANUAL DO ASFALTO - Instituto do Asfalto, 4º Edição, 1989.
- MARCILLA, A.; REYES-LABARTA, J.A.; SENPERE, F. J. *Polymer*, V. 42, 2001.
- MARTINS, G.S.; LOZZI, M.A.; MARTINS, M.A.; MATOSO, L.H.C. MATTOSO; FERREIRA, F.C. Caracterização Mecânica e Térmica de Compósitos de Poli (Cloreto de Vinila) Reforçados com Fibras de Sisal. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 14, 2004.
- MASSON J.F. e POLOMARK, G.M. Bitumen Microstructure by Modulate Differential Scanning Calorimetry. *Thermochimica Acta*, V. 374, 2001.
- MASTROFINI, D. e SCARSELLA, M. The application of Rheology to the Evaluation of Bitumen Ageing. *Fuel*, V. 79, 2000.
- MENON, A. R.R.; PILLAI, C. K. S.; SUDHA, J. D.; MATHEW, A. G. Cashewnut Shell Liquid-Its Polymeric and Other Industrial Products. *Journal of Scientific and Industrial Research*, V. 44, 1985.
- MOHAMMED, R.A.; BAILEY, A.I.; LUCKHAM, P.F.; TAYLOR, S.E. The Effect of Demulsifiers on the Interfacial Rheology and Emulsion Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions. *Colloids and Surfaces*, V. 91, 1994.

- MOREIRA, L.F.B.; GONZALEZ, G.; LUCAS, E.F. Estudo da Interatividade entre Macromoléculas Asfálticas e Compostos Estabilizantes: LCC e Cardanol. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, V. 8, 1998.
- MORILHA, A.J. Estudo sobre a ação de Modificadores no Envelhecimento dos Ligantes Asfálticos e nas Propriedades Mecânicas e de Fadiga das Misturas Asfálticas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2004.
- MOTTA, L.M.G.; LEITE, L.M.F. Efeito do Fíler nas Características Mecânicas das Misturas Asfálticas. XI PANAM; Brasil, 2000.
- MURGICH, J.; RODRIGUEZ, L. e ARAY, Y. - "Molecular Recognition in Model Asphaltene and Resin 53 Micelles", in: Proceedings Of the 1st International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production: Asphaltene and Wax Deposition, Rio de Janeiro, 1995.
- NADKARNI, V.M.; SHENOY, V.A.; MATHEW, J. Thermomechanical Behavior of Modified Asphalts. *Industrial Engineering Chemistry Production Research*, V. 24, 2005.
- NAVARRO, F.J.; PARTAL, P.; GARCÍA-MORALES, M. MARTÍNEZ-BOZA, F.; GALLEGOS, C. Bitumen Modification With a Low-Molecular-Weight Reactive Isocyanate-Terminated. *Fuel*, V. 86, 2007.
- NEGRÃO, D. P. Estudo de Asfaltos Modificados por Polímeros do tipo RET para Aplicações em Pavimentos. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- PAINTER, P.C.; COLEMAN, M.M. Fundamentals of Polymer Science – An Introductory Text. *Technomic Publishing Company Inc.*, Lancaster, PA, 1997.

- PARK, H.M.; CHOI, J.Y.; LEE, J.H.; HWANG, E.Y. Performance Evaluation of a High Durability Asphalt Binder and a High Durability Asphalt 154 Mixture for Bridge Deck Pavements. *Construction and Building Materials*, V. 23, 2008.
- PFEIFFER, J.P.; VAN DOORMAL, P.M. The Rheological Properties of Asphaltic Bitumens. *Journal Institute of Petroleum*, V. 22, 1936.
- PETERSON, J.C. Chemical Composition of Asphalt as Related to Asphalt Durability: State of the Art. In *Transportation Research Record 999*, TRB, National Research Council, Washington, DC, 1984.
- PETZOLD, C.L. Influência de Ligações de Hidrogênio Sobre as Propriedades de Elastômeros e Ligas Elastoméricas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 1989.
- PI9900889-0 Inseticida Natural à Base de Líquido da Castanha de Cajú (LCC), Solúvel em Água. CRAVEIRO, A.C.; SILVA, A.M.; COSTA, O. depósito INPI.03/05/1999.
- POLLACO, G.; MUSCENTE, A.; BIONDI, D.; SANTINI, S. Effect of Composition on the Properties of SEBS Modified Asphalts. *European Polymer Journal*, V. 42, 2006a.
- POLLACO, G.; MUSCENTE, A.; BIONDI, D.; STASTNA, J.; ZANZOTTO, L. Relation Between Polymer Architecture and Nonlinear Viscoelastic Behavior of Modified Asphalts., *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, V. 11, 2006b.
- RABELO, A.N. Contribuição ao Estudo da Imprimação Betuminosa das Bases Rodoviárias do Estado do Ceará. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.
- RIOS, M.A.S.; LEITE, F.; SANTIAGO, S.N.; LOPES, A.A.S.; ABREU, K.V.; CARIOCA, J.O.B.; MAZZETTO, S. E. Avaliação da Estabilidade Térmica de

- Compostos Fenólicos Derivados do 3-n-PDF por TG/DTG. *Química no Brasil*, V. 1, 2007.
- RODRIGUES, F. H. Ação Antioxidante de Derivados do Líquido da Castanha de Caju (LCC) Sobre a Degradação Termooxidativa do Poli (1,4- Cis-Isopreno). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.
- SELVARAJ, S., GURUVIAH, B., CNSL Dased Protective Coating For Concrete In Chemical Environments. *Eletrochemistry*, V.5, 1989.
- SENGOZ, B.; ISIKYAKAR, G. Evaluation of the Properties and Microstructure of SBS and EVA Polymer Modified Bitumen. *Construction and Building Materials*, V. 22, 2008.
- SHRP Superior Performing Asphalt Pavements (SUPERPAVE): the Product of SHRP Asphalt Research Program, Strategic Highway Research Program A-410, National Research Council, Washington, DC, 1994.
- SILVA, L. S. Contribuição ao Estudo do Envelhecimento de Ligantes Asfálticos. Influência da Adição de Polímeros e Comportamento Frente à Radiação UV. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- SINDICAJU [Fonte: <http://www.sindicaju.org.br/site/exportacao.html> (17/08/2009)].
- SPECHT, L. P.; SILVA, L. S.; FORTES, M.; CERATTI, J. A. P. Polímeros como Modificadores Asfálticos. *Transportes*, V. 10, Rio de Janeiro, 2002.
- TONIAL, I.A. Influência do Envelhecimento do Revestimento Asfáltico na Vida de Fadiga de Pavimentos. Dissertação de Mestrado, COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.
- VERONESE, V. B. Desenvolvimento e Avaliação de Propriedades de Misturas de Poliestireno (PS) e Copolímeros em Bloco Estireno-Butadieno-Estireno (SBS).

- Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- WARD, L.M.Y; HADLEY, D.W. An Introduction to the mechanical Properties of Solid Polymers, Wiley, New York, 1993.
- WASSERMAN, D., DAWSON, C.R. Cashew NutShel: Liquid Comparison of the Monophenol Isolated from Commercial Raw Liquid and from Commercial Cardanol. *Industrial & Engineering Chemistry*, V.37, 1945.
- WEN, G.; ZHANG, Y.; SUN, K.; FAN, Y. Rheological Characterization of Storage-Stable SBS Modified Asphalts. *Polymer Testing*, V. 21, 2002.
- WHITEOAK, D. SHELL Bitumen Handbook, SHELL, Inglaterra, 1990.
- WINZOR, D.J. Analytical Exclusion Chromatography – Review. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, V.56, 2003.
- WILT, B.K.; WELCH, W.T.; RANKIN, J.G. Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels*.V. 12, 1998.
- YAO, Y.; LENHOFF, A.M. Determination of Pore Size Distributions of Porous Chromatographic Adsorbents by Inverse Size-Exclusion Chromatography – Review. *Journal of Chromatography A*, V.1037, 2004.
- YEN, T.F.; EDERMAN J.G; POLLACK, S. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-ray Diffraction. *Analytical Chemistry*, V.33, 1961.
- YILDIRIM, Y. Polymer Modified Asphalt Binders. *Construction and Building Materials*, V. 21, 2007.

YU, J.; ZENG, X.; WU, S.; WANG, L. e LIU, G.; Preparation and Properties of Montmorillonite Modified Asphalts. *Materials Science and Engineering A*: V. 447, 2007.