



ANÁLISE DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS ATRAVÉS DAS CURVAS MESTRAS DO LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO POR SBS E EVA

Raquel M. Bringel¹, Ana E. V. de Alencar², Flávia de M. L. L Costa³,
Jorge B. Soares⁴, Sandra de A. Soares⁵

Copyright 2008, Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação no 19º Encontro de Asfalto, realizado no período de 9 a 11 de junho de 2008, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Organizador do Evento, seguindo as informações contidas no trabalho completo submetidos pelo(s) autor(es). Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais do 19º Encontro de Asfalto.

Resumo

O ligante asfáltico brasileiro oriundo de petróleo do Campo Fazenda Alegre, no estado do Espírito Santo, foi modificado por polímeros (SBS e EVA) e aditivo (cal hidratada). Os efeitos reológicos resultantes desta modificação foram avaliados, utilizando-se de ensaios baseados em especificações Superpave. O envelhecimento oxidativo RTFOT foi avaliado a partir da variação de parâmetros reológicos. O efeito mais significativo da incorporação de polímeros ao asfalto é a melhoria da elasticidade. Para o ligante asfáltico modificado verificou-se um aumento significativo no G^* em baixas frequências, onde a rede dos polímeros SBS e EVA é particularmente dominante, e um pequeno decréscimo no G^* em frequências mais altas. Observou-se também uma diminuição na $\tan \delta$ e isto indica que ocorreu a formação de uma rede polimérica que proporciona ao ligante uma estabilidade elástica em temperaturas mais elevadas. Dentre as misturas asfálticas produzidas, observou-se que o ligante modificado por EVA e cal hidratada apresentou a maior rigidez e elasticidade, antes e após o envelhecimento. A susceptibilidade relativa à temperatura das misturas asfálticas medida através da energia de ativação de fluxo, mostrou que a mistura contendo EVA se degrada menos do que a que contém SBS.

Abstract

The Brazilian asphalt binder from Fazenda Alegre oil reserve in the state of Espírito Santo, was modified by polymers (SBS and EVA) and additives (oil extensor and hydrated lime). The resulting rheological effects of this modification were evaluated, using rheological assays based on the Superpave specifications. The oxidative ageing of the asphalt was evaluated from the variations of the rheological parameters. The most significant effect of the polymer incorporation to the asphalt was the improvement of the elasticity. For the modified asphalt binder, a significant increase was noted in the G^* in lower frequencies, where a network of the polymers SBS and EVA are particularly dominant, and a small decrease on the G^* in higher frequencies. It was also observed a decrease in the $\tan \delta$ and this indicates that the formation of a polymeric network, which gives the binder an elastic stability at higher temperatures, has occurred. Among the asphaltic mixtures produced, it was observed that the binder modified by the EVA and the hydrated lime, demonstrated a higher rigidity and elasticity before and after the ageing. The susceptibility relative to the temperature of the asphalt mixtures measured through the flow activation energy, demonstrated that the mixture containing EVA degrade less than that contain SBS.

1. Introdução

Pavimentos modificados por polímeros exibem melhor resistência ao craqueamento térmico, e uma diminuição dos danos por fadiga, desgaste e susceptibilidade térmica (Yildirim, 2007), causados pela alta frequência de cargas e tráfego, aumentando assim, a vida útil dos pavimentos em serviços (Cortizo *et al.*, 2004). A incorporação de polímeros ao ligante asfáltico reduz o envelhecimento oxidativo (Ouyang *et al.*, 2006a).

¹ Mestre, Química Inorgânica - UFC

² Doutoranda, Química Inorgânica - UFC

^{3,5} DSc., Química Inorgânica – UFC

⁴ Ph.D., Engenharia Civil - UFC

Reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria por meio da análise das respostas (na forma de deformações ou tensões) de um material à aplicação de uma tensão ou de uma deformação (Bretas e D'Ávila, 2005). A deformação de um corpo pode ser dividida em dois tipos: (1) deformação espontânea e reversível, conhecida também como elasticidade; e (2) deformação irreversível, conhecida como fluxo ou escoamento.

Os polímeros podem modificar a reologia do asfalto em virtude de seus altos pesos moleculares, emaranhado de cadeias e interações de polímero-asfalto (físicas ou químicas) (Jin *et al.*, 2002). Esta modificação pode ser demonstrada por análises dinâmicas mecânicas. A adição de polímeros ao cimento asfáltico de petróleo (CAP) tende a melhorar suas propriedades viscoelásticas proporcionando maior estabilidade ao material do revestimento (Gonzalez *et al.*, 2004). A capacidade de melhorar o desempenho do asfalto depende da quantidade e do tipo do polímero, além da compatibilidade da mistura asfalto-polímero. Entre os polímeros mais utilizados estão: SBS (copolímero de estireno e butadieno) e EVA (copolímero de etileno e acetato de vinila).

As especificações Superpave (*Superior Performance Pavements*) (Motta *et al.*, 1996) são baseadas, principalmente, em propriedades fundamentais de engenharia, que se relacionam diretamente com o desempenho do pavimento quando submetido às cargas do tráfego e aos agentes climáticos. O reômetro de cisalhamento dinâmico (*dinamical shear rheometer – DSR*) é utilizado no método Superpave. O DSR avalia a rigidez do ligante asfáltico (módulo complexo – G^* ; e ângulo de fase - δ), submetendo o ligante a tensões de cisalhamento oscilatórias, entre duas placas paralelas, sob condições de temperaturas máximas em serviço e a taxas de carregamento compatíveis com o tráfego.

Diversos autores (Zanzotto *et al.*, 1996; Stastna *et al.*, 1994) confirmaram a validade do princípio da superposição tempo-temperatura (Lesueur *et al.*, 1996; Ferry, 1980), que usa a equivalência entre frequência e temperatura, para o comportamento viscoelástico linear de asfaltos puros e modificados por polímeros. O método da superposição tempo-temperatura permite que se obtenham as curvas mestras das funções viscoelásticas linear (Partal *et al.*, 1999). Os resultados de G^* e δ , a uma dada temperatura, podem ser dispostos horizontalmente em uma escala log-log para se originar uma curva mestra (Polacco *et al.*, 2003). O efeito nos parâmetros reológicos (módulo complexo e ângulo de fase) após a incorporação de polímeros ao asfalto é também evidenciado sob a forma de curvas *Black's*, que são construídas plotando-se G^* em função de δ .

A dependência do fator do deslocamento (A_T) com a temperatura para o ligante asfáltico pode ser descrita pelas equações de Arrhenius ou Williams-Landel-Ferry (WLF) (Dongré *et al.*, 1996). Os fatores do deslocamento podem ser relacionados aos valores dos parâmetros reológicos tais como viscosidade zero-shear e o tempo médio de relaxação. A energia de ativação de fluxo determinada desta maneira é utilizada para calcular a susceptibilidade dos ligantes à temperatura. Este arranjo dos ligantes asfálticos usando a energia de ativação de fluxo pode ser usado para calcular o esforço e a energia de compactação das misturas.

O principal objetivo deste trabalho é estudar os parâmetros reológicos estabelecidos em especificação Superpave do Cimento Asfáltico de Petróleo CAP 50/70, avaliando os efeitos resultantes da modificação do ligante pela adição de polímeros (SBS e EVA) e aditivo (cal hidratada).

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

2.1.1 Ligante Asfáltico

CAP 50/70 processado na Lubnor por destilação a vácuo e oriundo do petróleo Fazenda Alegre, do estado do Espírito Santo. A amostra foi denominada CAPFA.

2.1.2 Polímeros

O copolímero SBS foi fornecido pela Petroflex Ind. e Com. S/A na forma de pellets. O copolímero EVA foi fornecido pela Políteno na forma de *pellets*, denominado Evateno HM 728, com teor de acetato de vinila de 28% (m/m).

2.1.3 Cal Hidratada

A cal foi fornecida pela empresa Carbomil na forma de pó, passante em uma peneira de 200 mesh.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparo das Misturas

As misturas foram preparadas utilizando-se um agitador de baixo cisalhamento, IKA modelo RW20, com agitação de 540 ± 5 rpm por um período de três (mistura com SBS) e duas horas (mistura com EVA), na temperatura de 160 ± 5 °C. O misturador é equipado com controle de temperatura, agitador mecânico de baixo cisalhamento e hélice cisalhante. A mistura de CAPFA modificado pelo polímero SBS foi feita com 4,5% em peso de SBS e foi denominada

CAPFA+4,5%SBS. O CAPFA também foi modificado com o polímero EVA, utilizando-se 4% em peso de EVA e 2% em peso de cal hidratada. Esta amostra foi denominada CAPFA+4%EVA+2%CAL.

2.2.2 Envelhecimento Oxidativo em Estufa de Filme Fino Rotativo

O CAP puro e modificado foi envelhecido usando uma estufa de filme fino rotativo (*Rolling Thin Film Oven Test* - RTFOT) (fabricante DESPATCH), conforme o ASTM D2872 (1997). Este método de teste indica mudanças nas propriedades do asfalto que podem ocorrer durante a usinagem a 150 °C. Neste trabalho, tais mudanças são indicadas através de variações nas medidas reológicas. Em recipientes de vidros foram pesadas aproximadamente 35 g de amostra. As amostras foram aquecidas a 163 °C por 85 minutos, resfriadas à temperatura ambiente e depois pesadas para determinação da perda de massa. As alterações reológicas foram verificadas através de ensaios dinâmico-mecânicos.

2.2.3 Reologia e Ensaios Dinâmico-Mecânicos

Estes ensaios foram realizados utilizando-se o reômetro de cisalhamento dinâmico modelo AR 2000 (fabricante TA Instruments). Em um molde de silicone foram preparados os corpos de prova de aproximadamente 1 mm de espessura e 25 mm de diâmetro e em seguida estes foram testados em *spindles* de placas paralelas com diâmetro de 25 mm. Os resultados de G^* e δ , a uma temperatura de referência em 25 °C (*frequency sweep* de 0,01 a 10 Hz e de 15 a 65 °C), foram dispostos horizontalmente em uma escala log-log para se originar a curva mestra, e a partir desta calculou-se a energia de ativação de fluxo (E_f) das amostras.

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização Reológica

3.1.1 Curva Mestra

A dependência do módulo complexo (G^*) com a frequência para o CAPFA puro e modificado pelos polímeros SBS (CAPFA+4,5%SBS) e EVA (CAPFA+4%EVA+2%CAL) está mostrada na Figura 1 através das curvas mestras construídas com a temperatura de referência em 25 °C, e utilizando o princípio da superposição tempo-temperatura (Lesueur *et al.*, 1996; Ferry, 1980).

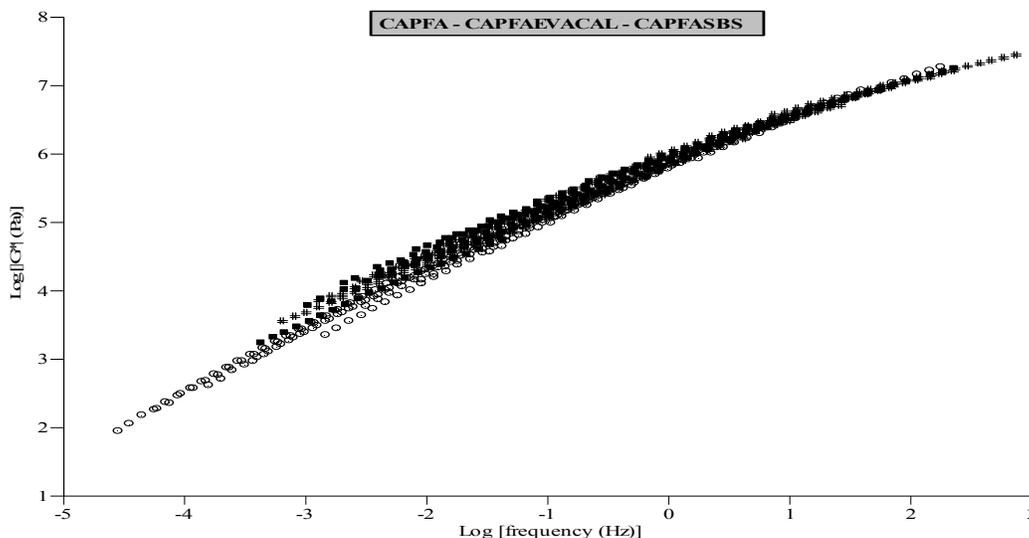


Figura 1. Curva Mestra do G^* em função da frequência para o CAPFA (\circ), CAPFA+4%EVA+2%CAL (\blacksquare) e CAPFA+4,5%SBS ($\#$). Temperatura de referência: 25 °C.

Verifica-se a partir da Figura 1 que o módulo complexo das curvas mestras mostra tendências comportamentais um pouco diferentes entre o asfalto puro e modificado pelos polímeros. Para o ligante asfáltico modificado há um aumento significativo no G^* em baixas frequências (altas temperaturas), onde a rede dos polímeros SBS e EVA é particularmente dominante, e um pequeno decréscimo no módulo complexo em frequências mais altas (baixas temperaturas). Assim, a rigidez diminui continuamente na medida em que o teor de polímero aumenta (Lu e Isacson,

2001). Embora as amostras CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4,5%SBS apresentem um aumento semelhante no módulo complexo, o efeito é mais acentuado para o ligante modificado pelo polímero EVA.

O mais significativo efeito da incorporação de polímeros ao asfalto é a melhoria da elasticidade. Há uma forte correlação entre a resistência à deformação a alta temperatura e G^* . Um aumento do módulo complexo (módulo elástico) é de se esperar, uma vez que reflete uma promissora resistência à deformação a alta temperatura (Ouyang *et al.*, 2006b).

A Figura 2 mostra a curva mestra da tangente de perda ($\tan \delta$) para o CAPFA puro e modificado por SBS e EVA.

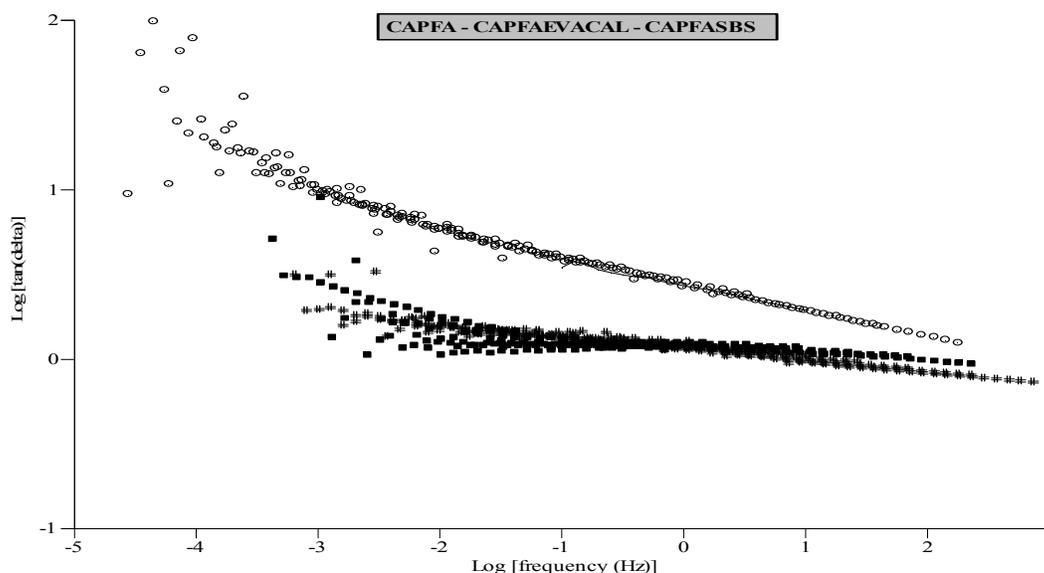


Figura 2. Curva Mestra da $\tan \delta$ em função da frequência para o CAPFA (\circ), CAPFA+4%EVA+2%CAL (\blacksquare) e CAPFA+4,5%SBS ($\#$). Temperatura de referência: 25 °C.

Observa-se que, exceto para a região de frequências angulares altas (baixas temperaturas), a adição de polímeros ao asfalto diminui significativamente o valor da $\tan \delta$ (ou ângulo de fase), o que significa que esses polímeros proporcionam elasticidade ao ligante asfáltico (Lu e Isacson, 2001). Isto ocorreu de forma mais acentuada para a modificação do CAPFA com o copolímero SBS. A Figura 2 indica também que a adição de polímeros ao asfalto cria um platô na curva mestra da $\tan \delta$ durante a faixa intermediária de frequência angular. A diferença mais significativa entre o ligante CAPFA original e modificado por SBS e EVA ocorre em baixas frequências, onde a natureza da rede polimérica é dependente das propriedades do asfalto base (composição maltênica) e da compatibilidade do sistema asfalto-polímero (Airey, 2003).

3.1.2 Comportamento reológico após o envelhecimento RTFOT

As Figuras 3 e 4 mostram o efeito do envelhecimento RTFOT no comportamento reológico do CAPFA puro e modificado.

Observa-se através da Figura 3 que ocorre um aumento no G^* para o CAPFA modificado por SBS e EVA, especialmente em altas temperaturas (baixas frequências) e quando este foi modificado por EVA e cal. Em altas frequências (baixas temperaturas) a amostra mais rígida (maior G^*) é a CAPFA+4,5%SBS. Verifica-se ainda que a baixas temperaturas (altas frequências) a mudança do G^* com o envelhecimento é relativamente pequena, o que significa que o envelhecimento torna o ligante asfáltico menos sensível a temperatura em G^* . Para asfaltos envelhecidos ainda há diferenças significativas no valor do módulo complexo entre o ligante modificado e o não-modificado, especialmente em baixas frequências angulares.

O envelhecimento resulta também em um deslocamento significativo da curva mestra da $\tan \delta$ (Figura 4) (e também do ângulo de fase) na direção de um comportamento mais elástico (relativamente menos viscoso), fato mais acentuado para a mistura CAPFA+4,5%SBS, indicando a variação de um comportamento do tipo sol (viscoso e menos estruturado) para um tipo gel (elástico e mais estruturado) (Ruan *et al.*, 2003). Também a região do platô torna-se menos pronunciada, sugerindo que a rede polimérica foi danificada pela oxidação.

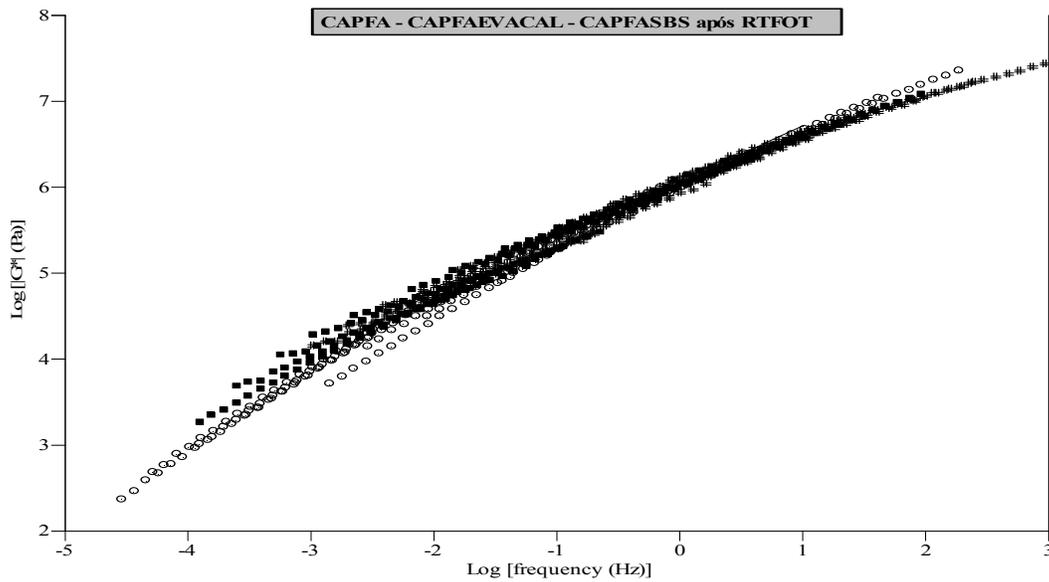


Figura 3. Curva Mestra do G^* em função da frequência após o envelhecimento RTFOT para o CAPFA (\circ), CAPFA+4%EVA+2%CAL (\blacksquare) e CAPFA+4,5%SBS ($\#$). Temperatura de referência: 25 °C.

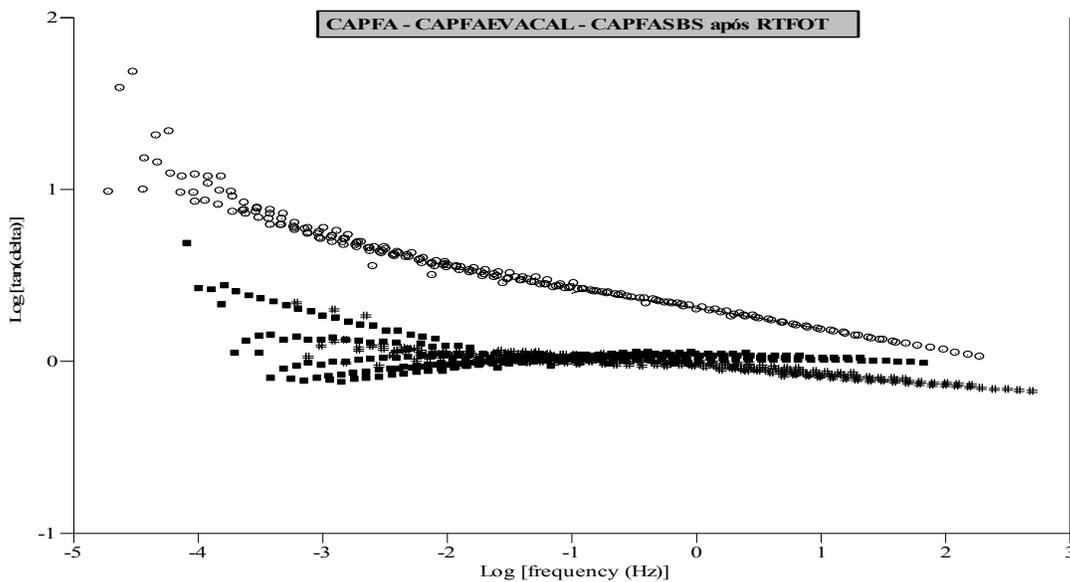


Figura 4. Curva Mestra da $\tan\delta$ em função da frequência após o envelhecimento RTFOT para o CAPFA (\circ), CAPFA+4%EVA+2%CAL (\blacksquare) e CAPFA+4,5%SBS ($\#$). Temperatura de referência: 25 °C.

3.1.3 Energia de ativação de fluxo na faixa de temperatura ente 40 e 65 °C

Utilizando a temperatura de 25 °C como a de referência, os fatores de deslocamento (A_T) foram determinados experimentalmente através das curvas mestras. Em seguida, aplicando-se a equação WLF (Dongré *et al.*, 1996), calculou-se a energia de ativação de fluxo (E_f) das amostras, antes e após RTFOT, e estes valores estão listados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. E_f (kJ/mol) das amostras.

T (°C)	E_f (kJ/mol)		
	CAPFA	CAPFA+4,5%SBS	CAPFA+4%EVA+2%CAL
40	16	19	17
45	42	50	39
50	71	80	67
55	102	113	98
60	134	150	132
65	170	187	178

Tabela 2. E_f (kJ/mol) das amostras após RTFOT.

T (°C)	E_f (kJ/mol)		
	CAPFA	CAPFA+4,5%SBS	CAPFA+4%EVA+2%CAL
40	17	21	16
45	45	53	51
50	75	81	80
55	105	114	111
60	137	148	146
65	173	185	170

De acordo com a Tabela 1, verifica-se que os valores da E_f obtidos para a amostra CAPFA+4,5%SBS não envelhecida são mais elevados do que aqueles encontrados para o ligante puro e para a amostra CAPFA+4%EVA+2%CAL. Isto significa que a susceptibilidade à temperatura da amostra CAPFA+4,5%SBS é mais elevada do que para o ligante não modificado CAPFA. O CAPFA e as misturas CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4%EVA+2%CAL apresentaram valores de energia de ativação de fluxo muito semelhantes aos valores encontrados na literatura obtidos de outros estudos (Partal *et al.*, 1999) com valores de $E_f = 149$ kJ/mol acima de 40 °C. Esta temperatura foi interpretada como a temperatura da transição sol-gel. Após o envelhecimento simulado RTFOT, observa-se que a amostra envelhecida do ligante CAPFA apresenta valores de energia de ativação maiores (Tabela 2) do que quando não-envelhecido, e uma possível razão para isso é o fato de que o envelhecimento oxidativo resulta em mais interações entre os componentes do asfalto. No entanto, para o ligante asfáltico modificado por polímeros essa tendência foi oposta nas temperaturas mais altas. Ruan *et al.*, (2003) sugerem que uma explicação para este fato é que a oxidação degrada as longas cadeias moleculares do polímero em cadeias mais curtas e de menor dimensão, e isto irá reduzir as interações entre os componentes do polímero e do ligante. Desse modo, a energia de ativação de fluxo para o sistema asfalto-polímero diminui com a oxidação.

3.1.3 Curva Black

A Figura 5 mostra o efeito nos parâmetros reológicos (G^* e δ) após a incorporação dos polímeros SBS e EVA ao asfalto.

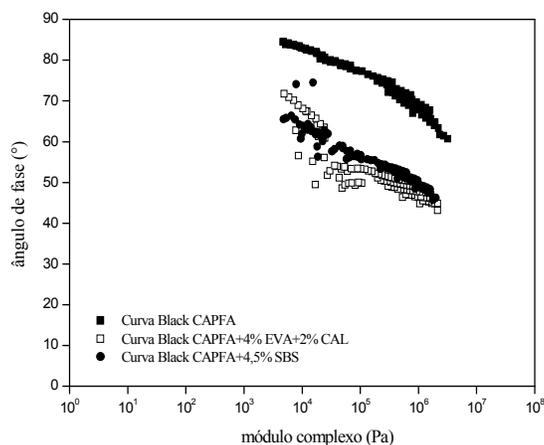


Figura 5. Curva Black do CAPFA (■), CAPFA+4%EVA+2%CAL (□) e CAPFA+4,5%SBS (●).

Verifica-se que a maior modificação do ligante CAPFA ocorreu após a incorporação do polímero EVA e da cal hidratada como aditivo. Sabendo-se que a morfologia e, por isso, as características reológicas do ligante asfáltico são influenciadas pela composição do asfalto e pela natureza e teor do polímero, justifica-se essa maior modificação no comportamento do ligante devido ao fato do EVA se solubilizar nas frações saturadas do asfalto em virtude das suas seqüências etilênicas de elevado peso molecular (Lucena, 2005).

Observa-se ainda na Figura 5 que o comportamento da amostra CAPFA modificado com o polímero SBS é o que mais se aproxima do asfalto base (Martin Van de Ven, 2003). Quanto menor o ângulo de fase, a um baixo módulo complexo, melhor. Para otimizar o desempenho em temperaturas elevadas e baixas freqüências, o polímero SBS necessita formar uma rede contínua quando dissolvido/disperso no asfalto. Isto é determinado por vários fatores tal como as propriedades químicas e físicas do polímero e do asfalto, o teor de polímero e o histórico termo/mecânico da mistura (Airey, 2003).

A Figura 6 apresenta as curvas *Black's* do asfalto puro e modificado, após o envelhecimento simulado em estufa RTFOT. Verifica-se que em valores de alta rigidez, correspondendo a testes a baixa temperatura e alta freqüência, as curvas *Black's* mostram um deslocamento no sentido de diminuir o ângulo de fase, indicando o endurecimento (envelhecimento) das amostras.

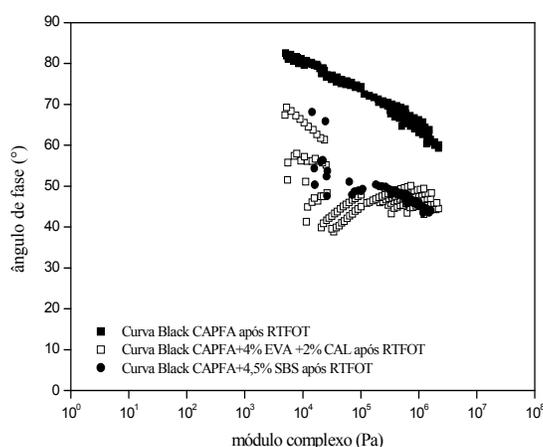


Figura 6. Curva *Black* após RTFOT do CAPFA (■), CAPFA+4%EVA+2%CAL (□) e CAPFA+4,5%SBS (●).

Para a amostra CAPFA+4%EVA+2%CAL, na faixa do módulo complexo de 10^4 a 10^7 Pa, observa-se um deslocamento oposto da curva do ligante puro, no sentido de valores superiores de ângulos de fase, o que indica uma mudança para uma resposta mais viscosa em vez de mais elástica após o envelhecimento. Esta mudança pode ser atribuída à degradação do copolímero EVA durante o envelhecimento ou ao descolamento da amostra da placa do reômetro durante o ensaio. Mais uma vez, as alterações nas características reológicas do CAPFA modificado por SBS, conforme descrito na curva *Black* anterior (Figura 5), não são tão acentuadas como as observadas para o CAPFA modificado por EVA. No entanto, há um deslocamento para maiores valores do ângulo de fase em valores de G^* abaixo de 10^3 Pa.

4. Conclusões

Através das curvas mestras construídas na temperatura de referência em 25 °C e utilizando-se o princípio da superposição tempo-temperatura, verificou-se que o efeito mais significativo da incorporação de polímeros ao asfalto é a melhoria da elasticidade. Há uma forte correlação entre a resistência à deformação a alta temperatura e o G^* . Para o ligante asfáltico modificado há um aumento significativo no G^* em baixas freqüências, onde a rede dos polímeros SBS e EVA é particularmente dominante, e um pequeno decréscimo no G^* em freqüências mais altas. Observou-se também uma diminuição na $\tan \delta$ e isto indica que ocorreu a formação de uma rede polimérica que proporciona ao ligante uma estabilidade elástica em temperaturas mais elevadas. A adição dos polímeros SBS e EVA ao CAPFA proporcionou um aumento da rigidez e da elasticidade do ligante, mas, dentre as misturas asfálticas produzidas, observou-se que, antes e após o envelhecimento, o ligante quando modificado por EVA e cal hidratada apresentou a maior rigidez, e quando modificado por SBS apresentou a maior elasticidade.

A susceptibilidade relativa à temperatura das misturas asfálticas medida através da energia de ativação de fluxo, mostrou que a mistura contendo EVA se degrada menos do que a que contém SBS, provavelmente devido à

facilidade de oxidação das duplas ligações butadiênicas presentes no SBS e pelo fato da cal hidratada ter a habilidade de reduzir o envelhecimento da mistura asfáltica através da interação com compostos polares reativos presentes no ligante.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a Lubnor/Petrobras, pela doação do CAP 50/60 oriundo do petróleo Fazenda Alegre; a Petroflex Ind. e Com. S/A, pelo copolímero SBS fornecido; a Politen, pelo fornecimento do copolímero EVA; e a Carbomil, pela cal hidratada fornecida.

6. Referências

- AIREY, G. D. Rheological Properties Of Styrene Butadiene Styrene Polymer Modified Road Bitumens. *Fuel*, v. 82, p. 1709-1719, 2003.
- 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*, 1997.
- BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. *Reologia de Polímeros Fundidos*. 2º ed., EdUFSCar, São Carlos, 2005.
- CORTIZO, M.S.; LARSEN, D.O.; BIANCHETTO, H.; ALESSANDRINI, J.L. Effect of the Thermal Degradation of SBS Copolymers During the Ageing of Modified Asphalts. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 86, p. 275-282, 2004.
- DONGRÉ, R.; YOUTCHEFF, J.; ANDERSON, D. Better Roads Through Rheology. *Appl. Rheol.*, v. 6, p. 75-82, 1996.
- FERRY, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. 3º ed., John Wiley & Sons, New York, 1980.
- GONZALEZ, O.; MUÑOZ, M. E.; SANTAMARÍA, A.; GARCÍA-MORALES, M.; NAVARRO, F. J.; PARTAL, P. Rheology and Stability of Bitumen/EVA Blends. *Eur. Polym. J.*, p. 2365-2372, 2004.
- JIN, H.; GAO, G.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; SUN, K.; FAN, Y. Improved Properties of Polystyrene-Modified Asphalt Through Dynamic Vulcanization. *Polym. Test.*, v. 21, p. 633-640, 2002.
- LESUEUR, D.; GERARD, J. F.; CLAUDY, P.; LETOFFE, J. M.; PLANCHE, J.P.; MARTIN, D. A Structure-Related Model to Describe Asphalt Linear Viscoelasticity. *J. Rheol.*, v. 40, n. 5, p. 813-836, 1996.
- LU, X.; ISACSSON, U. Modification of Road Bitumens With Thermoplastic Polymers. *Polym. Test.*, v. 20, p. 77-86, 2001.
- LUCENA, M. C. C. Caracterização Química e Reológica de Asfaltos Modificados por Polímeros. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- MARTIN VAN DE VEN, K. J. Rheological Characterisation Of Some (Polymer Modified) Bitumen And Bitumen-Filler System At Compaction And In Service Temperatures. *6th RILEM Symposium PTEBM'03*, Zurich, 2003.
- MOTTA, L. M. G.; TONIAL, I.; LEITE, L. F. M.; CONSTANTINO, R. S. Princípios do Projeto e Análise Superpave de Misturas Asfálticas. Tradução comentada: *Background of Superpave Asphalt Mixture Design and Analysis*, IBP, n. FHWA-SA-95-003, Petrobras, Rio de Janeiro, Brasil, 1996.
- OUYANG, C.; WANG, S.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Improving the Aging Resistance of Styrene-Butadiene-Styrene Tri-Block Copolymer Modified Asphalt by Addition of Antioxidants. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 91, p. 795-804, 2006a.
- OUYANG, C.; WANG, S.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Thermo-Rheological Properties and Storage Stability of SEBS/Kaolinite Clay Compound Modified Asphalts. *Eur. Polym. J.*, v. 42, p. 446-457, 2006b.
- PARTAL, P.; MARTÍNEZ-BOZA, F.; CONDE, B.; GALLEGOS, C. Rheological Characterisation of Synthetic Binders and Unmodified Bitumens. *Fuel*, v. 78, p. 1-10, 1999.
- POLACCO, G.; VACIN, O. J.; BIONDI, D.; STASTNA, J.; ZANZOTTO, L. Dynamic Master Curve of Polymer Modified Asphalt from Three Different Geometries. *Appl. Rheol.*, v. 13, n. 3, p.118-124, 2003.
- RUAN, Y.; DAVISON, R. R.; GLOVER, C. J. The Effect of Long-Term Oxidation on the Rheological Properties of Polymer Modified Asphalts. *Fuel*, v. 82, p. 1763-1773, 2003.
- STASTNA, J.; ZANZOTTO, L.; HO, K. Fractional Complex Modulus Manifested in Asphalts. *Rheol. Acta*, v. 33, p. 344-354, 1994.
- YILDIRIM, Y. Polymer Modified Asphalt Binders. *Constr. Build. Mater.*, v. 21, p. 66-72, 2007.
- ZANZOTTO, L.; STASTNA, J.; HO, K. Characterization of Regular and Modified Bitumens Via Their Complex Modulus. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 59, p. 1897-1905, 1996.