



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**

**Raquel Moraes Bringel**

**Estudo Químico e Reológico de Ligantes  
Asfálticos Modificados por Polímeros e  
Aditivos**

**Fortaleza-Ceará**

**2007**



**Prh – 31**  
**Universidade Federal**  
**do Ceará**

**RAQUEL MORAES BRINGEL**

**ESTUDO QUÍMICO E REOLÓGICO DE LIGANTES  
ASFÁLTICOS MODIFICADOS POR POLÍMEROS E  
ADITIVOS**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica, da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Inorgânica.

Orientador(a): Prof<sup>ª</sup>. Dra. Sandra de Aguiar Soares  
Co-Orientador: Prof. Dr. Jorge Barbosa Soares

**Fortaleza-Ceará**

**2007**

B87e Bringel, Raquel Moraes

Estudo Químico e Reológico de Ligantes Asfálticos Modificados por Polímeros e Aditivos [manuscrito] / Raquel Moraes Bringel  
174 f.: il. color.; enc.

Orientador(a): Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares

Co-orientador: Prof. Dr. Jorge Barbosa Soares

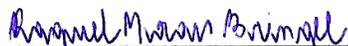
Área de concentração: Química

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências  
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, Ceará, 2007

1. Ligante Asfáltico 2. Reologia 3. Polímeros 4. Aditivos I. Soares, Sandra de Aguiar (orient.) II. Universidade Federal do Ceará – Mestrado em Química Inorgânica III. Título

CDD 546

Esta Dissertação foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.



---

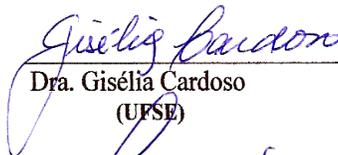
**Raquel Moraes Bringel**

Dissertação aprovada em: 17/ 12/ 2007.



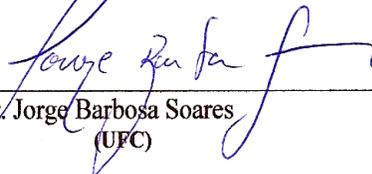
---

**Dra. Sandra de Aguiar Soares**  
(Orientadora -UFC)



---

**Dra. Gisélia Cardoso**  
(UFSE)



---

**Dr. Jorge Barbosa Soares**  
(UFC)

A Deus, por minha vida.

“É preciso, pois, amar para se conhecer o que tua razão não pode conceder nem inspirar”.

(Pe. Airton Freire)

Ao meu esposo Halan, por todo amor, companheirismo, apoio e por sempre acreditar que sou capaz.

“O amor é capaz, tão só ele e por ele, para o que der e vier quando por ele se faz o que se fizer”.

(Pe. Airton Freire)

Aos meus pais: Carlos Augusto e Edília, por todo incentivo à minha formação e por todo apoio na conquista dos meus ideais.

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

(Goethe)

Aos meus irmãos: Marianna e Rafael, por todo carinho e amizade incondicional.

“Sonha e serás livre de espírito”.

(Ernesto Che Guevara)

Ao meu também pai: Airton, por todos os ensinamentos de vida.

“A melhor profissão de fé é a que, no relampejar da tormenta, te levanta e te conduz a Deus”.

(Pe. Pio de Pietrelcina)

## AGRADECIMENTOS

---

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

À prof<sup>ª</sup>. Dra Nágila Ricardo, pela qual tenho grande admiração.

Ao prof. Dr. Jorge Barbosa Soares, por todo suporte propiciado.

À prof<sup>ª</sup>. Dra Gisélia Cardoso, pelo enriquecimento dado ao meu trabalho

Aos amigos que compõem o Laboratório de Mecânica dos Pavimentos (LMP), pelos bons momentos vividos e por todas as experiências trocadas.

Aos colegas do Laboratório de Polímeros (LABPOL).

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

À Agência Nacional do Petróleo pela bolsa concedida.

## RESUMO

---

O ligante asfáltico brasileiro oriundo de petróleo do Campo Fazenda Alegre (CAPFA), no estado do Espírito Santo, foi modificado por polímeros (SBS e EVA) e aditivos (óleo extensor, cal hidratada e LCC). As principais características estruturais deste ligante puro e modificado foram analisadas utilizando-se de métodos espectrométricos (RMN e FTIR), análise térmica (TGA, DSC) e microscópica (AFM). Os polímeros e aditivos foram caracterizados através da termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial e por espectroscopia no infravermelho.

O ligante asfáltico modificado por polímeros e aditivos, e os efeitos reológicos resultantes desta modificação, também foram avaliados. A metodologia aplicada foi dirigida, principalmente, para a avaliação das propriedades constitutivas dos materiais, utilizando-se de ensaios reológicos baseados em especificações Superpave. Os parâmetros investigados visaram a avaliação de problemas usuais como: deformação permanente, trincas térmicas e oxidação. O envelhecimento oxidativo dos asfaltos foi avaliado a partir da análise dos espectros no infravermelho e de ressonância magnética nuclear, além da variação de parâmetros reológicos. A estabilidade térmica do CAPFA (puro e modificado) e dos asfaltenos foi analisada através de curvas termogravimétricas. Esta estabilidade parece ser influenciada pelas reações secundárias de decomposição e/ou oxidação dos produtos e resíduos formados.

Foram separadas as duas principais frações constituintes do ligante asfáltico: os asfaltenos (17,1%) e maltenos (82,9%). O cálculo da massa molar dos asfaltenos através da osmometria e GPC apresentou valores muito próximos (5963 e 6653 g/mol). Imagens do ligante obtidas através do uso da técnica de microscopia de força atômica (AFM) mostram a coexistência de uma fase rica em asfaltenos em equilíbrio. Imagens (AFM) do ligante quando modificado por polímero sugerem que parte da fração maltênica é absorvida pelo polímero.

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 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 um caráter elástico 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 as misturas contendo EVA se degradam menos do que aquelas que contêm SBS, uma vez que no polímero EVA não existem duplas ligações butadiênicas que se oxidam facilmente, como no caso do SBS. Os aditivos presentes nas misturas com o polímero EVA também contribuíram para esta menor sensibilidade à temperatura, uma vez que a cal hidratada reduz o envelhecimento da mistura asfáltica através da interação com compostos polares reativos presentes no ligante e o LCC ser um excelente antioxidante. Quanto à estabilidade à estocagem do asfalto modificado por SBS, parece ocorrer a “quebra” da estrutura coloidal polímero-asfalto em frequências elevadas.

## ABSTRACT

---

The Brazilian asphalt binder from Fazenda Alegre oil reserve (CAPFA) in the state of Espírito Santo, was modified by polymers (SBS and EVA) additives (oil extensor, hydrated lime and LCC). The main structural characteristics of this pure and modified binder were analyzed using the spectroscopic methods (RMN and FTIR), thermal analysis (TGA, DSC) and through microscopy (AFM). The polymers and additives were characterized through thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy.

The asphaltic binder modified by polymers and additives, and the resulting rheological effects of this modification, were also evaluated. The methodology that was applied was oriented mainly towards the evaluation of the constitutive properties of the materials, using rheological tests based on the Superpave specifications. The parameters investigated aimed the evaluation of the usual distresses such as: permanent deformation, thermal cracking and oxidation. The oxidative ageing of the asphalt was evaluated from analysis in the infrared and nuclear magnetic resonance, as well as the variations of the rheological parameters. The thermal stability of the CAPFA (pure and modified) and of the asphaltenic was analysed through the TG curves. This stability looks as if it is influenced by the secondary reactions of decomposition and/or oxidation of the products and residuals that have been formed.

The two main constituent fractions of the asphaltic binder were separated: the asphaltenic (17,1%) and maltenic (82,9%). The calculation of the molar mass of the asphaltenic by osmometry and GPC demonstrated very similar values (5963 and 6653 g/mol). Images of the binders obtained through the use of atomic force microscopy (AFM) show the coexistence of a rich phase in asphaltenic in equilibrium. Images (AFM) of the binder while modified by a polymer suggest that part of the maltenic fraction is absorbed by the polymer.

The most significant effect of the polymer incorporation to the asphalt was the improvement of the elasticity. There is a strong correlation between the deformation resistance at high temperature and  $G^*$ . For the modified asphalt binder, a significant increase was noted in  $G^*$  in lower frequencies, where a network of the polymers SBS and EVA are particularly dominant, and a small decrease on  $G^*$  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. The addition of SBS and EVA to the CAPFA lead to an increase of the hardness and the elasticity of the asphalt binder, but among the asphaltic mixtures produced, it was observed, before and after ageing, that the binder modified by the EVA and the hydrated lime demonstrated a higher stiffness and the binder modified by the SBS demonstrated a higher elasticity.

The susceptibility relative to the temperature of the asphalt mixtures measured through the flow activated energy, demonstrated that the mixtures containing EVA degrade themselves less than those that contain SBS. This happens due to the fact that there is no butadiene double bond in the polymer EVA that easily oxidizes, like in the case of the SBS. The additives present in the mixtures with the EVA polymer also contributed to a lower sensitivity to the temperature, once the hydrated lime reduces the ageing of the asphalt mixture through the interaction with the reactive polar molecules present in the asphalt binder and CNSL it is an excellent antioxidant. In regards to the stability of the storage of the modified asphalt by SBS, apparently occurs a “break” of the colloidal polymer-asphalt structure in higher frequencies.

## LISTA DE FIGURAS

---

	<b>Página</b>
<b>Figura 1.</b> Estrutura dos asfaltenos (Murgich e col., 1996).....	<b>30</b>
<b>Figura 2.</b> (a) Asfaltenos em estado coloidal pepitizados pelas resinas; (b) por modificações físico-químicas as resinas começam a abandonar os asfaltenos; (c) agregação dos asfaltenos; e (d) precipitação dos asfaltenos (Alayon, 2004).....	<b>31</b>
<b>Figura 3.</b> (a) Deformação permanente; (b) trincas por fadiga; e (c) trincas térmicas.....	<b>35</b>
<b>Figura 4.</b> Curva Mestra do CAPREDUC, com a temperatura de referência em 25 °C.....	<b>43</b>
<b>Figura 5.</b> (a) Ajuste das curvas na curva de referência; (b) fatores de conversão em função da temperatura (superposição tempo-temperatura) (Bahia e col., 1992).....	<b>44</b>
<b>Figura 6.</b> Estrutura do copolímero SBS.....	<b>46</b>
<b>Figura 7.</b> Estrutura do copolímero EVA.....	<b>48</b>
<b>Figura 8.</b> Constituintes do LCC.....	<b>49</b>
<b>Figura 9.</b> Agitador de baixo cisalhamento utilizado na preparação das misturas.	<b>58</b>
<b>Figura 10.</b> Estufa RTFOT.....	<b>63</b>
<b>Figura 11.</b> PAV.....	<b>64</b>
<b>Figura 12.</b> Viscosímetro Rotacional Brookfield.....	<b>65</b>
<b>Figura 13.</b> Reômetro AR 2000.....	<b>66</b>
<b>Figura 14.</b> Espectro na região do infravermelho do SBS.....	<b>67</b>
<b>Figura 15.</b> Curva de DSC do SBS. Taxa de aquecimento: 5 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.....	<b>68</b>
<b>Figura 16.</b> Curvas termogravimétricas do SBS em ar e N <sub>2</sub> . Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo do gás: 50 mL/min.....	<b>69</b>
<b>Figura 17.</b> Espectro de infravermelho do filme do copolímero EVA.....	<b>70</b>
<b>Figura 18.</b> Curva de DSC do EVA. Taxa de aquecimento: 5 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.....	<b>71</b>

<b>Figura 19.</b>	Curvas termogravimétricas do EVA em ar e N <sub>2</sub> . Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo do gás: 50 mL/min.....	<b>72</b>
<b>Figura 20.</b>	Espectro de absorção na região do infravermelho (em pastilha de KBr) da cal hidratada.....	<b>73</b>
<b>Figura 21.</b>	Curvas termogravimétricas da cal hidratada em ar e N <sub>2</sub> . Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo do gás: 50 mL/min.....	<b>74</b>
<b>Figura 22.</b>	Espectro de infravermelho (em pastilha de KBr) do LCC.....	<b>75</b>
<b>Figura 23.</b>	Curva de DSC do LCC. Taxa de aquecimento: 5 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.....	<b>76</b>
<b>Figura 24.</b>	Curvas termogravimétricas do LCC em ar e N <sub>2</sub> . Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo do gás: 50 mL/min.....	<b>77</b>
<b>Figura 25.</b>	Espectro na região do infravermelho do CAPFA.....	<b>78</b>
<b>Figura 26.</b>	Espectros FTIR-ATR do CAPFA antes e após o RTFOT (0, 85, 105 e 135 min) e PAV (1200 min).....	<b>80</b>
<b>Figura 27.</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do CAPFA.....	<b>81</b>
<b>Figura 28.</b>	Espectro de RMN <sup>13</sup> C do CAPFA.....	<b>81</b>
<b>Figura 29.</b>	RMN <sup>1</sup> H do CAPFA <b>(a)</b> original; <b>(b)</b> após RTFOT; e <b>(c)</b> após PAV...	<b>84</b>
<b>Figura 30.</b>	RMN <sup>13</sup> C do CAPFA <b>(a)</b> original; <b>(b)</b> após RTFOT; e <b>(c)</b> após PAV..	<b>85</b>
<b>Figura 31.</b>	Curvas termogravimétricas do CAPFA em ar e N <sub>2</sub> . Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo do gás: 50 mL/min.....	<b>86</b>
<b>Figura 32.</b>	Curvas termogravimétricas do CAPFA a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera oxidativa.....	<b>87</b>
<b>Figura 33.</b>	Gráfico da energia de ativação em função da % de decomposição do CAPFA em atmosfera oxidativa.....	<b>88</b>
<b>Figura 34.</b>	Imagem do CAPFA sobre mica, obtida através da deposição de sua solução em clorofórmio PA, à concentração de 200 g/L. A fase com “perfil de abelha” (asfaltenos) é evidenciada na imagem.....	<b>89</b>
<b>Figura 35.</b>	Imagens do CAPFA: <b>(a)</b> constituição tridimensional do “perfil de abelha” visualizado na Figura 32; e <b>(b)</b> corte transversal evidenciando o perfil de elevação e vale da fase (região marcada pela elipse branca).....	<b>90</b>
<b>Figura 36.</b>	Espectro de infravermelho em pastilha de KBr dos asfaltenos.....	<b>91</b>
<b>Figura 37.</b>	Espectro RMN <sup>1</sup> H dos asfaltenos.....	<b>93</b>

<b>Figura 38.</b>	Espectro RMN <sup>13</sup> C dos asfaltenos.....	<b>93</b>
<b>Figura 39.</b>	Curvas termogravimétricas dos asfaltenos em ar e N <sub>2</sub> . Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo do gás: 50 mL/min.....	<b>94</b>
<b>Figura 40.</b>	Organização dos asfaltenos do CAPFA em clorofórmio.....	<b>95</b>
<b>Figura 41.</b>	Imagem AFM da mistura CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	<b>96</b>
<b>Figura 42.</b>	Filme do polímero EVA depositado sobre mica a uma de concentração de 2 g/mL em xilol.....	<b>97</b>
<b>Figura 43.</b>	<b>(a)</b> Curva de força para o CAPFA; e <b>(b)</b> detalhe da região de regime da curva em <b>(a)</b> , evidenciando o comportamento não-linear nesta região.....	<b>98</b>
<b>Figura 44.</b>	Imagens do CAPFA: <b>(a)</b> imagem de altura; e <b>(b)</b> mapa de elasticidade correspondente.....	<b>99</b>
<b>Figura 45.</b>	Imagens do CAPFA+4%EVA+2%LCC: <b>(a)</b> imagem de altura; e <b>(b)</b> mapa de elasticidade correspondente.....	<b>99</b>
<b>Figura 46.</b>	Cromatograma dos asfaltenos extraídos do CAPFA.....	<b>101</b>
<b>Figura 47.</b>	Espectro de FTIR do CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.....	<b>102</b>
<b>Figura 48.</b>	RMN <sup>1</sup> H do <b>(a)</b> CAPFA e <b>(b)</b> CAPFA+4,5%SBS.....	<b>103</b>
<b>Figura 49.</b>	RMN <sup>13</sup> C do <b>(a)</b> CAPFA e <b>(b)</b> CAPFA+4,5%SBS.....	<b>104</b>
<b>Figura 50.</b>	RMN <sup>1</sup> H do CAPFA+4,5%SBS <b>(a)</b> antes; e <b>(b)</b> após RTFOT.....	<b>105</b>
<b>Figura 51.</b>	RMN <sup>13</sup> C do CAPFA+4,5%SBS <b>(a)</b> antes; e <b>(b)</b> após RTFOT.....	<b>105</b>
<b>Figura 52.</b>	Espectro de FTIR do CAPFA, CAPFA+4%EVA+2%CAL, CAPFA+4%EVA+2%LCC e CAPFA+6%EVA.....	<b>106</b>
<b>Figura 53.</b>	DSC do CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE. Taxa de aquecimento: 5 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.....	<b>107</b>
<b>Figura 54.</b>	DSC do CAPFA, CAPFA+6%EVA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC. Taxa de aquecimento: 5 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.....	<b>108</b>
<b>Figura 55.</b>	Curvas termogravimétricas do CAPFA+4,5%SBS em ar e N <sub>2</sub> . Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo do gás: 50 mL/min.....	<b>109</b>
<b>Figura 56.</b>	Curvas termogravimétricas do CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE em ar e N <sub>2</sub> . Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo do gás: 50 mL/min.....	<b>109</b>
<b>Figura 57.</b>	Curvas termogravimétricas do CAPFA+4%EVA+2%CAL em ar e N <sub>2</sub> . Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo do gás: 50 mL/min.....	<b>110</b>

<b>Figura 58.</b>	Curvas termogravimétricas do CAPFA+4%EVA+2%LCC em ar e N <sub>2</sub> . Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo do gás: 50 mL/min.....	<b>110</b>
<b>Figura 59.</b>	Curvas termogravimétricas do CAPFA+6%EVA em ar e N <sub>2</sub> . Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo do gás: 50 mL/min.....	<b>111</b>
<b>Figura 60.</b>	Curvas termogravimétricas do CAPFA+4,5%SBS a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera oxidativa.....	<b>113</b>
<b>Figura 61.</b>	Curvas termogravimétricas do CAPFA+4,5%SBS a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera inerte.....	<b>113</b>
<b>Figura 62.</b>	Curvas termogravimétricas do CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera oxidativa.....	<b>114</b>
<b>Figura 63.</b>	Curvas termogravimétricas do CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera inerte.....	<b>114</b>
<b>Figura 64.</b>	Gráfico da energia de ativação em função da % de decomposição em atmosfera oxidativa do CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.....	<b>115</b>
<b>Figura 65.</b>	Curvas termogravimétricas do CAPFA+4%EVA+2%CAL a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera oxidativa.....	<b>116</b>
<b>Figura 66.</b>	Curvas termogravimétricas do CAPFA+4%EVA+2%CAL a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera inerte.....	<b>116</b>
<b>Figura 67.</b>	Curvas termogravimétricas do CAPFA+4%EVA+2%LCC a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera oxidativa.....	<b>117</b>
<b>Figura 68.</b>	Curvas termogravimétricas do CAPFA+4%EVA+2%LCC a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera inerte.....	<b>117</b>
<b>Figura 69.</b>	Curvas termogravimétricas do CAPFA+6%EVA a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera oxidativa.....	<b>118</b>
<b>Figura 70.</b>	Curvas termogravimétricas do CAPFA+6%EVA a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera inerte.....	<b>118</b>
<b>Figura 71.</b>	Gráfico da energia de ativação em função da % de decomposição em atmosfera oxidativa para o CAPFA, CAPFA+6%EVA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	<b>119</b>
<b>Figura 72.</b>	Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para o CAPFA a 135 °C.....	<b>120</b>
<b>Figura 73.</b>	Viscosidade em função da temperatura para o CAPFA.....	<b>120</b>

<b>Figura 74.</b>	Gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 135 °C do CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.....	<b>121</b>
<b>Figura 75.</b>	Gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 150 °C do CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.....	<b>121</b>
<b>Figura 76.</b>	Gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 135 °C do CAPFA, CAPFA+6%EVA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	<b>122</b>
<b>Figura 77.</b>	Gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 150 °C do CAPFA, CAPFA+6%EVA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	<b>122</b>
<b>Figura 78.</b>	Viscosidade em função da temperatura para o CAPFA, CAPFA+6%EVA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	<b>123</b>
<b>Figura 79.</b>	Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPFA..	<b>125</b>
<b>Figura 80.</b>	Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPFA+4,5%SBS.....	<b>125</b>
<b>Figura 81.</b>	Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.....	<b>126</b>
<b>Figura 82.</b>	Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPFA+6%EVA.....	<b>126</b>
<b>Figura 83.</b>	Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPFA+4%EVA+2%CAL.....	<b>126</b>
<b>Figura 84.</b>	Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	<b>127</b>
<b>Figura 85.</b>	Gráfico de Arrhenius para CAPFA puro e modificado.....	<b>128</b>
<b>Figura 86.</b>	Gráfico de Arrhenius após o envelhecimento RTFOT para CAPFA puro e modificado.....	<b>128</b>
<b>Figura 87.</b>	G' em função da temperatura para o CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.....	<b>130</b>
<b>Figura 88.</b>	G* e δ em função da temperatura para o CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.....	<b>131</b>
<b>Figura 89.</b>	G' em função da temperatura após RTFOT para o CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.....	<b>132</b>
<b>Figura 90.</b>	G* e δ em função da temperatura após RTFOT para o CAPFA,	

	CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.....	133
<b>Figura 91.</b>	G' em função da temperatura para o CAPFA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	134
<b>Figura 92.</b>	G* e $\delta$ em função da temperatura para o CAPFA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	135
<b>Figura 93.</b>	G' em função da temperatura após RTFOT para o CAPFA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	136
<b>Figura 94.</b>	G* e $\delta$ em função da temperatura após RTFOT para o CAPFA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	136
<b>Figura 95.</b>	G' em função da temperatura para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.....	138
<b>Figura 96.</b>	G' em função da temperatura para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	138
<b>Figura 97.</b>	G' em função da temperatura após RTFOT para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.....	139
<b>Figura 98.</b>	G' em função da temperatura após RTFOT para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	139
<b>Figura 99.</b>	G* e $\delta$ em função da temperatura para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.....	140
<b>Figura 100.</b>	G* e $\delta$ em função da temperatura para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	141
<b>Figura 101.</b>	G* e $\delta$ em função da temperatura após RTFOT para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.....	141
<b>Figura 102.</b>	G* e $\delta$ em função da temperatura após RTFOT para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	142

<b>Figura 103.</b> $G^*/\text{sen}\delta$ em função da temperatura para o CAPFA, CAPFA+4,5%SBS, CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	<b>143</b>
<b>Figura 104.</b> $G^*/\text{sen}\delta$ em função da temperatura após RTFOT para o CAPFA, CAPFA+4,5%SBS, CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	<b>143</b>
<b>Figura 105.</b> $G^*/\text{sen}\delta$ em função da temperatura para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4,5%SBS, CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	<b>144</b>
<b>Figura 106.</b> $G^*/\text{sen}\delta$ em função da temperatura após RTFOT para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4,5%SBS, CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	<b>145</b>
<b>Figura 107.</b> $G^*$ em função da frequência a 25 °C para o CAPFA+4,5%SBS antes e depois da estocagem a 180 °C por 24 h.....	<b>146</b>
<b>Figura 108.</b> $G^*$ em função da frequência a 60 °C para o CAPFA+ 4,5%SBS antes e depois da estocagem a 180 °C por 24 h.....	<b>147</b>
<b>Figura 109.</b> Curva Mestra do $G'$ e $G''$ em função da frequência para o CAPFA (○○), CAPFA+4%EVA+2%CAL (■) e CAPFA+4,5%SBS (##). Temperatura de referência: 25 °C.....	<b>149</b>
<b>Figura 110.</b> Curva Mestra do $G^*$ em função da frequência para o CAPFA (○), CAPFA+4%EVA+2%CAL (■) e CAPFA+4,5%SBS (#). Temperatura de referência: 25 °C.....	<b>150</b>
<b>Figura 111.</b> Curva Mestra da $\tan \delta$ em função da frequência para o CAPFA (○), CAPFA+4%EVA+2%CAL (■) e CAPFA+4,5%SBS (#). Temperatura de referência: 25 °C.....	<b>152</b>
<b>Figura 112.</b> Curva Mestra do $G^*$ em função da frequência após o envelhecimento RTFOT para o CAPFA (○), CAPFA+4%EVA+2%CAL (■) e CAPFA+4,5%SBS (#). Temperatura de referência: 25 °C.....	<b>154</b>
<b>Figura 113.</b> Curva Mestra da $\tan \delta$ em função da frequência após o envelhecimento RTFOT para o CAPFA (○), CAPFA+4%EVA+2%CAL (■) e CAPFA+4,5%SBS (#). Temperatura de referência: 25 °C.....	<b>155</b>

<b>Figura 114.</b> Curva <i>Black</i> do CAPFA (■), CAPFA+4%EVA+2%CAL (□) e CAPFA+4,5%SBS (●).....	<b>158</b>
<b>Figura 115.</b> Curva <i>Black</i> após RTFOT do CAPFA (■), CAPFA+4%EVA+2%CAL (□) e CAPFA+4,5%SBS (●).....	<b>159</b>

## LISTA DE TABELAS

---

	<b>Página</b>
<b>Tabela 1.</b> Características do polímero SBS utilizado.....	<b>56</b>
<b>Tabela 2.</b> Características do polímero EVA utilizado.....	<b>56</b>
<b>Tabela 3.</b> Certificado da cal hidratada, cedida da Carbomil.....	<b>57</b>
<b>Tabela 4.</b> Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do polímero SBS (Romero-Sánchez e col., 2005; Masson e col., 2001)*.....	<b>68</b>
<b>Tabela 5.</b> Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do polímero EVA (Silva e Roman, 2002)*.....	<b>71</b>
<b>Tabela 6.</b> Atribuição das bandas de absorção do LCC (Bhunia e col.,1999)*...	<b>76</b>
<b>Tabela 7.</b> Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do CAP ( <sup>a</sup> Ouyang e col., 2006; Lamontagne e col.; 2001; Masson e col., 2001)*.....	<b>78</b>
<b>Tabela 8.</b> Atribuições dos picos do espectro RMN <sup>1</sup> H do CAPFA (Shakirullah e col., 2006; Jennings e Pribanic, 1991)*.....	<b>82</b>
<b>Tabela 9.</b> Atribuições dos picos do espectro RMN <sup>13</sup> C do CAPFA (Michon e col., 1997; Jennings e Pribanic, 1991)*.....	<b>82</b>
<b>Tabela 10.</b> Valores de carbono aromático e carbono alifático calculados a partir da técnica integrável de <sup>13</sup> C GATED inverso.....	<b>83</b>
<b>Tabela 11.</b> Dados extraídos das curvas termogravimétricas do CAPFA em ar e N <sub>2</sub> .....	<b>87</b>
<b>Tabela 12.</b> Valores da energia de ativação do CAPFA em atmosfera oxidativa..	<b>88</b>
<b>Tabela 13.</b> Dados extraídos das curvas termogravimétricas dos asfaltenos em ar e N <sub>2</sub> .....	<b>94</b>
<b>Tabela 14.</b> Valores da massa molar dos asfaltenos em piridina.....	<b>100</b>
<b>Tabela 15.</b> Valores da massa molar dos asfaltenos em tolueno.....	<b>100</b>
<b>Tabela 16.</b> Valores extraídos das curvas termogravimétricas em ar e N <sub>2</sub> do CAPFA puro e modificado.....	<b>112</b>
<b>Tabela 17.</b> Mudanças na viscosidade após ensaio de envelhecimento RTFOT para o ligante asfáltico modificado por EVA e SBS.....	<b>124</b>

<b>Tabela 18.</b>	Valores da TCU's das misturas, obtidos pelo método CLVT.....	<b>127</b>
<b>Tabela 19.</b>	Valores da energia de ativação de fluxo para a faixa de temperatura entre 135 e 175 °C, antes e após o envelhecimento RTFOT.....	<b>129</b>
<b>Tabela 20.</b>	Classificação das amostras por grau de desempenho do ligante.....	<b>145</b>
<b>Tabela 21.</b>	Estabilidade à estocagem do CAPFA modificado com o polímero SBS.....	<b>148</b>
<b>Tabela 22.</b>	Fatores de deslocamento ( $A_t$ ) para o CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4%EVA+2%CAL nas temperaturas ensaiadas.....	<b>153</b>
<b>Tabela 23.</b>	Fatores de deslocamento ( $A_t$ ), nas temperaturas ensaiadas, para o CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4%EVA+2%CAL após envelhecimento RTFOT.....	<b>156</b>
<b>Tabela 24.</b>	$E_f$ (kJ/mol) das amostras.....	<b>156</b>
<b>Tabela 25.</b>	$E_f$ (kJ/mol) das amostras após RTFOT.....	<b>157</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

---

A	Área
AFM	Microscopia de Força Atômica
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Refletância Total Atenuada
BBR	Reômetro de Fluência em Viga
CAP	Cimento Asfáltico do Petróleo
CAPFA	CAP 50/70 da Lubnor (Fazenda Alegre)
CAPREDUC	CAP 20 da REDUC
COS	Cosseno
DNER	Departamento Nacional de Estradas e Rodagem
DEPT	Intensificação sem Distorção por Transferência de Polarização
DNIT	Departamento Nacional de Infra-Estrutura de Transportes
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DSR	Reômetro de Cisalhamento Dinâmico
EVA	Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila
F	Força
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
GPC	Cromatografia por Permeação em Gel
IE	Índice de Envelhecimento
L	Largura
LCC	Líquido da Castanha de Caju
OE	Óleo Extensor
PAV	Vaso de Pressão
PG	Grau de Desempenho
P/P	Peso por Peso
R	Constante dos Gases
REDUC	Refinaria Duque de Caxias

RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RTFOT	Estufa de Filme Fino Rotativo
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SBR	Borracha de Estireno e Butadieno
SBS	Copolímero de Estireno-Butadieno-Estireno
SEC	Cromatografia por Exclusão de Tamanho
SEN	Seno
SHRP	<i>Strategic Highway Research Program</i>
Superpave	<i>Superior Performance Pavements</i>
TC	Temperatura de Compactação
TCU	Temperatura de Compactação e Usinagem
TGA	Termogravimetria
WLF	<i>Williams-Landel-Ferry</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

---

$\delta$	Ângulo de Fase
$\mu$	Viscosidade Newtoniana
$\eta$	Viscosidade Não-Newtoniana
$\eta'$	Viscosidade de Armazenamento
$\eta^*$	Viscosidade Complexa
$\eta''$	Viscosidade Dinâmica
$\sigma_0$	Tensão Aplicada Durante o Ciclo de Carregamento
$\lambda_T$	Tempo de Relaxação
$t$	Intervalo de Tempo
$\dot{\gamma}$	Taxa de Cisalhamento
$\tau$	Tensão
$\omega$	Velocidade Angular
$\tan \delta$	Tangente de Amortecimento
$A_t$	Fator de Deslocamento
$E_a$	Energia de Ativação
$E_f$	Energia de Ativação de Fluxo
$De$	Número de Deborah
$G^*$	Módulo Complexo
$G'$	Módulo Elástico Recuperável
$G''$	Módulo Viscoso Não-Recuperável
$I_s$	Índice de Separação
$T_0$	Temperatura de Referência
$T_g$	Transição Vítrea
$W_c$	Trabalho Dissipado por Ciclo de Carregamento

## SUMÁRIO

---

	Página
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>29</b>
<b>1.1 Cimento Asfáltico de Petróleo.....</b>	<b>29</b>
<i>1.1.1 Propriedades Químicas do Cimento Asfáltico de Petróleo.....</i>	<i>29</i>
<i>1.1.2 Asfaltenos e Maltenos.....</i>	<i>30</i>
<b>1.2 Envelhecimento Oxidativo do Cimento Asfáltico de Petróleo.....</b>	<b>32</b>
<b>1.3 Asfaltos Modificados por Polímeros.....</b>	<b>33</b>
<b>1.4 Especificações para a Avaliação de Asfaltos Puros e Modificados.....</b>	<b>34</b>
<b>1.5 Fundamentos de Reologia.....</b>	<b>36</b>
<i>1.5.1 Viscosidade.....</i>	<i>39</i>
<i>1.5.2 Ensaio Dinâmico-Mecânico.....</i>	<i>40</i>
<i>1.5.3 Curva Mestre.....</i>	<i>43</i>
<i>1.5.4 Curva Black.....</i>	<i>45</i>
<i>1.5.5 Energia de Ativação de Fluxo.....</i>	<i>45</i>
<b>1.6 Polímeros.....</b>	<b>46</b>
<i>1.6.1 Copolímero de Estireno-Butadieno-Estireno.....</i>	<i>46</i>
<i>1.6.2 Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila.....</i>	<i>47</i>
<b>1.7 Outros Aditivos Incorporados as Misturas Asfálticas.....</b>	<b>48</b>
<i>1.7.1 Cal Hidratada.....</i>	<i>48</i>
<i>1.7.2 Líquido da Castanha de Caju.....</i>	<i>49</i>
<i>1.7.3 Óleo Extensor.....</i>	<i>49</i>
<b>1.8 Considerações sobre as Principais Técnicas Utilizadas.....</b>	<b>50</b>
<i>1.8.1 Técnicas Espectroscópicas.....</i>	<i>50</i>
1.8.1.1 Infravermelho.....	50
1.8.1.2 Ressonância Magnética Nuclear.....	51
<i>1.8.2 Análise Térmica.....</i>	<i>51</i>
1.8.2.1 Termogravimetria.....	51
1.8.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	52
<i>1.8.3 Técnicas Cromatográficas.....</i>	<i>53</i>

1.8.3.1 Cromatografia de Permeação em Gel.....	53
1.8.4 <i>Técnicas Microscópicas</i> .....	54
1.8.4.1 Microscopia de Força Atômica.....	54
<b><u>CAPÍTULO 2. OBJETIVOS</u></b> .....	<b>55</b>
2.1 Objetivo Geral.....	55
2.2 Objetivos Específicos.....	55
<b><u>CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS</u></b> .....	<b>56</b>
3.1 Materiais.....	56
3.1.1 <i>Ligante Asfáltico</i> .....	56
3.1.2 <i>Polímeros</i> .....	56
3.1.3 <i>Óleo Extensor</i> .....	56
3.1.4 <i>Líquido da Castanha de Caju</i> .....	57
3.1.5 <i>Cal Hidratada</i> .....	57
3.1.6 <i>Mistura CAP30/45 REDUC+SBS+EVA+EABS+EANP</i> .....	57
3.2. Métodos.....	58
3.2.1 <i>Preparo das Misturas</i> .....	58
3.2.2 <i>Ressonância Magnética Nuclear</i> .....	59
3.2.3 <i>Infravermelho</i> .....	59
3.2.4 <i>Análise Térmica</i> .....	59
3.2.4.1 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial</i> .....	60
3.2.4.2 <i>Termogravimetria</i> .....	60
3.2.4.3 <i>Estudo Cinético</i> .....	60
3.2.5 <i>Extração dos Asfaltenos</i> .....	60
3.2.6 <i>Massa Molar dos Asfaltenos</i> .....	61
3.2.6.1 <i>Osmometria</i> .....	61
3.2.6.2 <i>Cromatografia de Permeação em Gel</i> .....	61
3.2.7 <i>Microscopia de Força Atômica</i> .....	61
3.2.8 <i>Envelhecimento Oxidativo em Estufa de Filme Fino Rotativo</i> ....	62
3.2.9 <i>Envelhecimento Oxidativo em Sistema de Vaso de Pressão</i> .....	63
3.2.10 <i>Determinação da Viscosidade</i> .....	64
3.2.11 <i>Reologia em Ensaio Dinâmico-Mecânicos</i> .....	65

3.2.12	<i>Estabilidade à Estocagem</i> .....	66
<b><u>CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</u></b> .....		67
4.1	<b>Caracterização dos Polímeros</b> .....	67
4.1.1	<i>Copolímero de Estireno-Butadieno-Estireno</i> .....	67
4.1.1.1	<i>Infravermelho</i> .....	67
4.1.1.2	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial</i> .....	68
4.1.1.3	<i>Análise Termogravimétrica</i> .....	69
4.1.2	<i>Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila</i> .....	70
4.1.2.1	<i>Infravermelho</i> .....	70
4.1.2.2	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial</i> .....	71
4.1.2.3	<i>Análise Termogravimétrica</i> .....	72
4.2	<b>Caracterização dos Aditivos</b> .....	73
4.2.1	<i>Cal Hidratada</i> .....	73
4.2.1.1	<i>Infravermelho</i> .....	73
4.2.1.2	<i>Análise Termogravimétrica</i> .....	73
4.2.2	<i>Líquido da Castanha de Caju</i> .....	75
4.2.2.1	<i>Infravermelho</i> .....	75
4.2.2.2	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial</i> .....	76
4.2.2.3	<i>Análise Termogravimétrica</i> .....	77
4.3	<b>Caracterização do Cimento Asfáltico de Petróleo</b> .....	77
4.3.1	<i>Infravermelho</i> .....	77
4.3.1.1	<i>Mudanças Estruturais Decorrentes do Envelhecimento Oxidativo</i> .....	79
4.3.2	<i>Ressonância Magnética Nuclear</i> .....	81
4.3.2.1	<i>Mudanças Estruturais Decorrentes do Envelhecimento Oxidativo</i> .....	83
4.3.3	<i>Análise Termogravimétrica</i> .....	86
4.3.3.1	<i>Energia de Ativação</i> .....	87
4.3.4	<i>Microscopia de Força Atômica</i> .....	89
4.3.5	<i>Separação das Principais Frações do CAP: Maltenos e Asfaltenos</i> .....	91
4.4	<b>Caracterização do Principal Componente do CAP: os Asfaltenos</b> .....	91

4.4.1	<i>Infravermelho</i> .....	91
4.4.2	<i>Ressonância Magnética Nuclear</i> .....	92
4.4.3	<i>Análise Termogravimétrica</i> .....	94
4.4.4	<i>Microscopia de Força Atômica</i> .....	95
	4.4.4.1 Comportamento dos Asfaltenos no CAPFA.....	95
	4.4.4.2 Comportamento dos Asfaltenos no CAPFA modificado por EVA.....	95
	4.4.4.3 Análise da Microelasticidade do CAPFA Puro e Modificado por EVA.....	97
4.4.5	<i>Cálculo da Massa Molar</i> .....	99
	4.4.5.1 Osmometria.....	99
	4.4.5.2 Cromatografia de Permeação em Gel.....	100
4.5	<b>Caracterização do CAPFA Modificado Antes e Após o Envelhecimento Oxidativo</b> .....	101
4.5.1	<i>CAPFA modificado por polímero SBS e óleo extensor</i> .....	101
	4.5.1.1 Infravermelho.....	101
	4.5.1.2 Ressonância Magnética Nuclear.....	102
	4.5.1.2.1 Mudanças Estruturais Decorrentes do Envelhecimento Oxidativo.....	104
4.5.2	<i>CAPFA modificado por EVA, cal hidratada e LCC</i> .....	106
	4.5.2.1 Infravermelho.....	106
4.6	<b>Efeitos Térmicos por Calorimetria Exploratória Diferencial</b> .....	107
4.7	<b>Termogravimetria e Estabilidade Térmica do CAPFA Modificado</b> .....	108
4.7.1	<i>Energia de Ativação</i> .....	112
	4.7.1.1 CAPFA modificado por SBS e óleo extensor.....	112
	4.7.1.2 CAPFA modificado por EVA, cal hidratada e LCC.....	116
4.8	<b>Caracterização Reológica</b> .....	120
4.8.1	<i>Viscosidade</i> .....	120
	4.8.1.1 Cálculo do Índice de Envelhecimento.....	124
	4.8.1.2 Determinação da Temperatura de Compactação e Usinagem (TCU) pelo Método Tradicional.....	125
	4.8.1.3 Energia de Ativação de Fluxo nas Temperaturas 135, 150 e 175 °C.....	128

4.8.2	<i>Determinação de Parâmetros Viscoelásticos Medidos Através de Ensaio Dinâmico</i> .....	130
4.8.2.1	CAPFA puro e modificado por SBS e óleo extensor.....	130
4.8.2.1.1	Comportamento Reológico Após o Envelhecimento RTFOT.....	132
4.8.2.2	CAPFA puro e modificado por EVA, cal hidratada e LCC.....	134
4.8.2.2.1	Comportamento Reológico Após o Envelhecimento RTFOT.....	135
4.8.2.3	Análise comparativa dos ligantes CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE, CAPFA+4,5%SBS, CAPFA+4%EVA+2%CAL, CAPFA+4%EVA+2%LCC.....	137
4.8.3	<i>Determinação do Grau de Desempenho</i> .....	142
4.8.4	<i>Estabilidade à Estocagem</i> .....	146
4.8.5	<i>Curva Mestra</i> .....	148
4.8.5.1	Comportamento Reológico Após o Envelhecimento RTFOT.....	153
4.8.5.2	Energia de Ativação de Fluxo na Faixa de Temperatura entre 40 e 65 °C.....	156
4.8.6	<i>Curva Black</i> .....	158
 <b><u>CAPÍTULO 5. PRINCIPAIS CONCLUSÕES</u></b> .....		160
 <b><u>CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u></b> .....		162

## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

---

### 1.1 Cimento Asfáltico de Petróleo

O cimento asfáltico de petróleo (CAP) é um material termoplástico, semi-sólido à temperatura ambiente e viscoelástico. Comporta-se como um sólido vítreo a baixas temperaturas e/ou durante carregamento rápido (pequeno tempo de aplicação de carga – alta frequência de aplicação) e como um fluido viscoso a altas temperaturas e/ou durante carregamento lento (longo tempo de aplicação de carga – baixa frequência de aplicação) (Morilha, 2004). Essa consistência variável pode ser medida por ensaios empíricos (penetração) ou reológicos (viscosidade).

A susceptibilidade à temperatura e ao tempo de carregamento de um CAP é uma variável importante no seu desempenho, devendo ser quantificada por ensaios reológicos que determinam a forma de escoamento e de deformação dos materiais sob a ação de uma ou mais forças. Isto é, estuda a resposta interna dos materiais quando submetidos a diferentes forças externas. A reologia do ligante asfáltico é definida pela sua resposta à tensão, deformação, tempo e temperatura (Airey e Brown, 1998).

#### *1.1.1 Propriedades Químicas do Cimento Asfáltico de Petróleo*

O CAP é composto basicamente por duas frações: os maltenos, que apresentam baixa polaridade e são constituídos pelos compostos saturados, aromáticos e resinas; e os asfaltenos, que constituem a fração mais pesada e polar. Os compostos saturados influenciam negativamente a susceptibilidade térmica; os aromáticos contribuem para a melhoria das propriedades físicas do ligante; as resinas melhoram a ductibilidade; e os asfaltenos contribuem para o aumento da viscosidade, tornando os asfaltos menos susceptíveis às variações de temperatura (Morales e col., 2004).

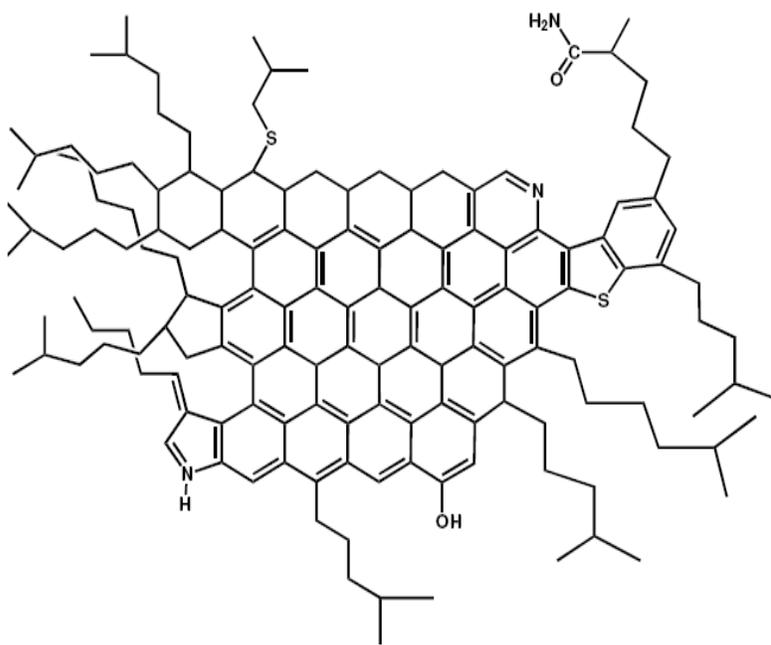
A questão transitória da natureza do asfalto é entendida por alguns pesquisadores (Krishnan e Rapagopal, 2005) como relacionada à existência de fases cristalinas e amorfas. Os estudos mostram que as propriedades do asfalto a baixas temperaturas dependem das frações cristalizáveis e da sua temperatura de transição vítrea. A influência da temperatura estaria na fusão das fases cristalinas e no aumento (ou formação) dessas fases quando a temperatura diminui. O comportamento viscoelástico do ligante asfáltico, portanto, seria influenciado pelas frações dessas

diferentes fases e pela tendência das fases cristalinas a se dissolverem ou solidificarem, conforme a temperatura do pavimento aumenta ou diminui.

Masson e col. (2005) em seus estudos baseados na análise das imagens obtidas através da microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) propõem que os ligantes sejam classificados pelo tamanho de suas partículas e agregados. A AFM é uma técnica que pode atingir resolução molecular e até atômica, com a qual tem sido possível se observar a morfologia do ligante asfáltico preservando o seu estado sólido (Masson e col., 2006). Esta técnica é promissora no sentido de se analisar a compatibilidade e o tipo de interação ligante-polímero nos ligantes modificados (Fernandes, 2007). O emprego dessas medidas também pode ser útil para se determinar o módulo de elasticidade do asfalto e se constitui numa alternativa importante à complementação dos estudos reológicos deste material.

### 1.1.2 Asfaltenos e Maltenos

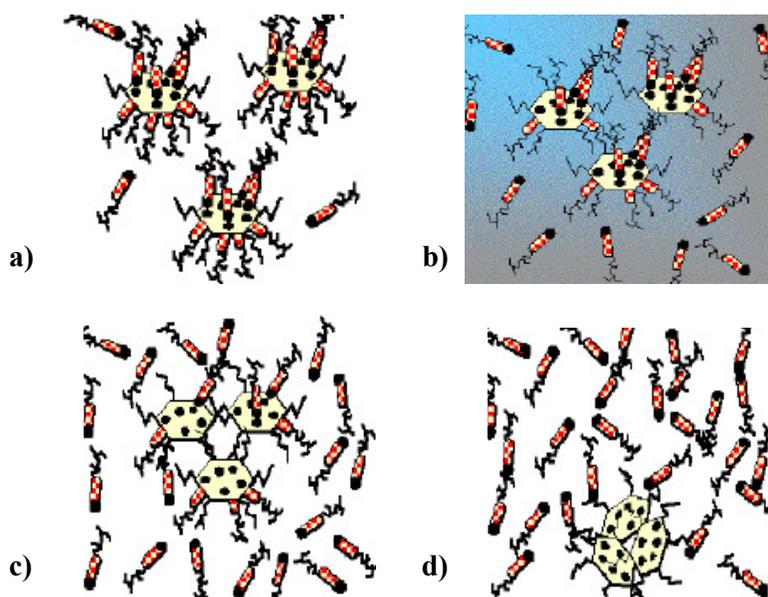
Os asfaltenos são hidrocarbonetos de peso molecular elevado, contendo maior teor de heteroátomos (N, S, O, V, Ni, Fe), apresentando-se, quando isolado, na forma sólida, quebradiça, preta, de alta viscosidade e quimicamente semelhante às resinas (Castro, 2003). São considerados os componentes de maior responsabilidade pelo comportamento reológico do CAP. Sua estrutura química está representada na Figura 1.



**Figura 1.** Estrutura dos asfaltenos (Murgich e col., 1996).

Estes asfaltenos estão definidos como uma classe de solubilidade, isto é, eles são os componentes do óleo que são solúveis em solventes aromáticos, como o tolueno, e insolúveis em alcanos, como o n-heptano (Speight, 1999). O componente do óleo que é dissolvido em solventes apolares é chamado de malteno (ou petroleno). Os maltenos são hidrocarbonetos de menor peso molecular, apresentando-se com o aspecto oleoso, podendo ainda ser separados em outras frações tais como as resinas, os óleos saturados e os óleos aromáticos. São menos viscosos do que os asfaltenos e são sensíveis à oxidação (Castro, 2003).

Algumas evidências experimentais sugerem que os óleos se encontram em um estado contínuo de agregados coloidais, no qual os asfaltenos se agregam e as resinas encontram-se adsorvidas na sua superfície (Li e col., 2002; Wilt e col., 1998; Mohammed e col., 1994; Acevedo e col., 1985). A estabilidade para esta estrutura coloidal depende fortemente da solubilidade e das propriedades interfaciais dos asfaltenos. Fatores como a temperatura, pressão e reações químicas podem desestabilizar a estrutura coloidal dos asfaltenos provocando sua precipitação (Madge e Garner, 2007; Hammami e col., 2000; Speight, 1999; Hirschberg e col., 1984). Dessa forma, sugere-se que os asfaltenos são pepitizados por frações mais leves, como as resinas e os compostos aromáticos (Figura 2).



**Figura 2.** (a) Asfaltenos em estado coloidal pepitizados pelas resinas; (b) por modificações físico-químicas as resinas começam a abandonar os asfaltenos; (c) agregação dos asfaltenos; e (d) precipitação dos asfaltenos (Alayon, 2004).

A caracterização química dos asfaltenos é importante na compreensão dos processos químicos envolvidos na formação, oxidação, degradação, refino, impacto ambiental e modificações dos combustíveis naturais (Papadimitriou e col., 2007; Desando e Ripmeester, 2002). Acredita-se que a auto-associação das moléculas de asfaltenos é o primeiro passo na precipitação destes a partir de óleos e, subsequentemente, a formação de partículas e depósitos. Este fato pode originar problemas caros durante a produção e o refino do óleo, pela sua deposição nas tubulações e nos equipamentos utilizados no processamento e na usinagem do ligante (Papadimitriou e col., 2007). A natureza agregativa dos asfaltenos relaciona-se com a atividade superficial destes compostos (Loh e col., 1999; Mohamed e col., 1999).

As substâncias mais utilizadas para reduzir a precipitação dos asfaltenos são as com características surfactantes, que facilitam a conservação do estado coloidal destes no ligante asfáltico (Madge e Garner, 2007; Papadimitriou e col., 2007; Oh e col., 2004). Portanto, um questionamento que surge é se a estabilidade e a solubilidade dos asfaltenos podem ser correlacionadas ao seu tamanho e peso molecular (Mannistu e col., 1997).

## **1.2 Envelhecimento Oxidativo do Cimento Asfáltico de Petróleo**

O betume (ou asfalto), como outras substâncias orgânicas, é afetado pela presença de oxigênio, pela radiação ultravioleta e por variações de temperatura (Edwards e col., 2005; Whiteoak, 1990). Ele quando em contato com o ar oxida lentamente. Os grupos polares oxigenados tendem a associar-se, formando micelas de alto peso molecular e com isso ocorre um aumento na viscosidade do asfalto. Estas transformações geradas resultam em moléculas maiores e mais complexas que fazem o ligante asfáltico endurecer e ficar menos flexível (Tonial, 2001). O grau de oxidação depende da temperatura, superfície e tempo de exposição e da espessura da película de ligante asfáltico. A taxa de oxidação dobra a cada 10 °C de aumento na temperatura do ligante acima dos 100 °C (Whiteoak, 1990).

O envelhecimento do ligante asfáltico do revestimento ocorre em três etapas: a primeira, de maior impacto, ocorre na usinagem da mistura asfáltica e representa cerca de 60% do envelhecimento; a segunda ocorre durante a estocagem, transporte, espalhamento e compactação, representando cerca de 20% do envelhecimento total; e a

terceira etapa ocorre durante a vida útil do revestimento e se dá devido à ação do meio ambiente, representando cerca de 20% do envelhecimento total sofrido pelo ligante (Morilha, 2004). Este envelhecimento total é responsável pela alteração de suas características físicas, químicas e reológicas (Tonial, 2001) e nos três tipos os asfaltos são endurecidos, o que afeta diretamente o desempenho destes (Shenoy, 2002).

Um modelo de oxidação dos cimentos asfálticos foi proposto por Petersen e col. (1993), sugerindo que fatores físico-químicos dominam a cinética de oxidação na maioria dos CAP's. Assim, as três principais causas do envelhecimento do ligante asfáltico seriam: (1) perda de componentes oleosos por volatilização ou adsorção; (2) mudanças na composição por reação com o oxigênio atmosférico; e (3) efeitos tixotrópicos que produzem a estruturação molecular.

A polaridade molecular e a reatividade das frações com o oxigênio seguem a seguinte ordem: asfaltenos > resinas > aromáticos > saturados. Em alguns cimentos asfálticos mais de 85% das moléculas de hidrocarbonetos facilmente oxidados residem nas frações dos asfaltenos e resinas. Durante o processo de envelhecimento ocorre normalmente uma diminuição do teor de aromáticos, que se transforma em resina, que por sua vez em parte se transforma em asfaltenos (Tonial, 2001). Ao final do processo tem-se uma pequena ou nenhuma variação do teor de saturados e resinas, uma diminuição do teor de aromáticos e um aumento no teor de asfaltenos.

O calor excessivo é também um dos fatores que contribui para o processo oxidativo. Por outro lado, quando o cimento asfáltico é submetido a baixas temperaturas observa-se o surgimento de trincas térmicas indesejáveis.

### **1.3 Asfaltos Modificados por Polímeros**

A adição de polímeros ao asfalto tem mostrado um aumento no desempenho dos pavimentos. Asfaltos modificados por polímeros têm sido utilizados com sucesso em localizações de altas tensões tal como as interseções de ruas movimentadas, aeroportos, estações de veículos pesados e pistas de corrida (King e col., 1999).

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 (Yildirim, 2005;

Cortizo e col., 2004; Lamontagne e col., 2001). A incorporação de polímeros ao ligante asfáltico reduz o envelhecimento oxidativo (Ouyang e col., 2006).

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 e col., 2002). Esta modificação pode ser demonstrada por análises dinâmicas mecânicas. A adição de polímeros ao CAP tende a melhorar suas propriedades viscoelásticas proporcionando maior estabilidade ao material do revestimento (Gonzalez e col., 2004). Estes modificadores, além de melhorar as propriedades reológicas e físicas dos ligantes asfálticos, devem apresentar resistência à temperatura de trabalho, facilidade de mistura com o ligante base, disponibilidade no mercado e custo compatível para se configurar em uma alternativa de desempenho, praticidade e economia (Reis, 2002).

Os ligantes asfálticos modificados são obtidos pela incorporação de polímeros por meio de mistura mecânica ou por reação química, e as características finais dependem do tipo e teor do polímero e do asfalto utilizado, bem como do processo de fabricação da mistura. A modificação do ligante só ocorre efetivamente quando a alteração de propriedades é originada numa reação química entre o ligante asfáltico e o agente modificante (Morilha, 2004).

De modo geral, polímeros do tipo elastômero têm demonstrado aumentar a flexibilidade dos revestimentos asfálticos, enquanto os plastômeros aumentam a rigidez e a estabilidade da mistura. A capacidade de melhorar o desempenho do asfalto depende da quantidade e do tipo do polímero, além da compatibilidade da mistura asfalto-polímero. Imagens microscópicas revelam que asfaltos modificados por polímeros formam sistemas multifásicos os quais usualmente contém uma fase rica em polímeros e outra rica em asfaltenos não absorvidos pelo polímero. Entre os polímeros mais utilizados estão: SBS (copolímero de estireno e butadieno), polietileno, SBR (borracha de estireno e butadieno), borracha de pneu e EVA (copolímero de etileno e acetato de vinila).

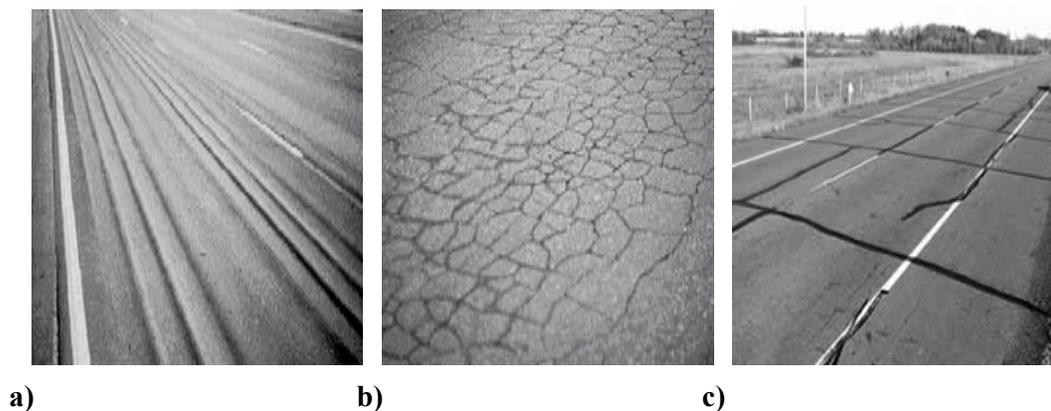
#### **1.4 Especificações para a Avaliação de Asfaltos Puros e Modificados**

O programa de pesquisa SHRP (*Strategic Highway Research Program*), elaborado de 1987 a 1993 nos Estados Unidos, desenvolveu métodos de análise de

materiais betuminosos e de misturas asfálticas com base em propriedades fundamentais, diretamente relacionadas ao desempenho dos pavimentos quando em serviço. As especificações resultantes foram denominadas *Superior Performance Pavements* (Superpave) (Motta e col., 1996; SHRP, 1994).

O método Superpave permite a estimativa do desempenho de qualquer tipo de mistura asfáltica (virgem ou reciclada, graduação densa ou aberta, modificada ou não-modificada por polímeros); controla a deformação permanente nas trilhas de rodas e as trincas por fadiga; e quantifica os efeitos do envelhecimento, da susceptibilidade à umidade e da perda de adesão. As especificações 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.

Deformação permanente é um defeito caracterizado por uma seção transversal que não está em sua posição original. É chamada de permanente, pois, representa um acúmulo de pequenas parcelas de deformação que ocorrem a cada carregamento. Esta deformação não pode ser recuperada e ocorre, geralmente, a altas temperaturas, nos primeiros anos de vida do pavimento. O trincamento por fadiga é um problema decorrente da repetição pela aplicação de cargas pesadas e ocorre a temperaturas intermediárias. O trincamento térmico ocorre mais por condições ambientais adversas do que pela ação do tráfego. As trincas a baixa temperatura surgem quando uma camada betuminosa se contrai em clima frio. A Figura 3 ilustra os principais defeitos encontrados nos pavimentos asfálticos.



**Figura 3.** (a) Deformação permanente; (b) trincas por fadiga; e (c) trincas térmicas.

As especificações de ligantes Superpave se baseiam na rigidez do material virgem e envelhecido, medida numa combinação de propriedades viscoelásticas, influenciadas por temperatura e tempo de carregamento. Este sistema de especificações de ligantes asfálticos altera radicalmente a linha das antigas especificações, baseadas em penetração ou viscosidade, tentando incorporar ensaios que apresentam correlação real com o desempenho do material, com base no clima e no tráfego onde se pretende usar o ligante. Os requisitos quanto às propriedades físicas medidas pelos novos ensaios permanecem os mesmos, porém muda a temperatura em que o ligante deve atendê-los. O grau de desempenho (PG) dos ligantes é representado, por exemplo, por PG 64-22. O primeiro número 64, freqüentemente, é chamado de “grau à alta temperatura”. Isto significa que o ligante possui propriedades físicas adequadas até 64 °C no máximo. Esta deve ser a temperatura mais elevada esperada no pavimento, correspondente ao clima da região. Da mesma forma, o segundo número (-22) é freqüentemente chamado de “grau à baixa temperatura” e significa que o ligante possui propriedades físicas adequadas no pavimento até a temperatura mínima de -22 °C. Além disso, devem ser feitas considerações adicionais em termos de volume de tráfego (caminhões pesados) e tempo de aplicação de carga (autopistas, corredores de ônibus, etc.) para se especificar adequadamente o ligante em cada caso.

Os ensaios Superpave são realizados nos seguintes equipamentos: estufa de filme fino rotativo (RTFOT), que simula o envelhecimento do ligante que ocorre durante a usinagem e compactação da mistura; vaso de pressão (PAV), que simula o endurecimento oxidativo que ocorre no ligante, ao longo da vida útil do pavimento; viscosímetro rotacional e reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), usado para a caracterização do comportamento viscoso e elástico do ligante; teste de tensão direta (DTT), usado para determinar as propriedades de falha, tais como tensão e cisalhamento. Também é utilizado o reômetro de fluência em viga (BBR) para medir a rigidez à baixa temperatura.

## **1.5 Fundamentos de Reologia**

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 sólidos elásticos ideais respondem à aplicação de uma tensão através de uma deformação linearmente proporcional à força aplicada, que permanece enquanto a tensão é mantida. A razão entre a tensão e a deformação é a medida da elasticidade do sólido. Com a retirada da tensão de deformação, o corpo deformado retorna ao seu estado de forma original, anterior à aplicação da tensão. A interação entre forças e deformações é completamente reversível.

Já os fluidos viscosos ideais se deformam contínua e irreversivelmente, sob a ação de um sistema de forças, sendo esta deformação também conhecida por escoamento. Portanto, corpos considerados idealmente viscosos exibem escoamento, onde a taxa de deformação é uma função da tensão. Um corpo viscoso ideal não pode sustentar uma tensão, uma vez que esta é aliviada por intermédio do escoamento. A energia de deformação se dissipa no seio do fluido viscoso, sob a forma de calor, isto é, não será recuperada ao se retirar o esforço.

A maioria dos corpos reais, entretanto, não se comporta nem como sólidos nem como fluidos ideais (Machado, 2002). São os chamados fluidos viscoelásticos, que apresentam um comportamento misto (viscoso e elástico), onde a tensão aplicada é parcialmente acumulada e parcialmente dissipada sob a forma de energia calorífica.

Em reologia, a diferença entre um material sólido e um fluido é estabelecida pela relação entre o tempo natural ou característico de relaxação do material ( $\lambda_T$ ) e o intervalo de tempo ( $t$ ) no qual foi aplicada a deformação ou tensão (tempo de duração do experimento reológico). Esta relação é conhecida como número de Deborah ( $De$ ) e é definida conforme indica a Equação 1.

$$De = \lambda_T/t \tag{1}$$

O tempo de relaxação característico do material ( $\lambda_T$ ) está associado ao tempo necessário para que o material realize os movimentos moleculares mais lentos em sua tentativa de voltar à conformação aleatória de equilíbrio. Então,  $De$  representa uma relação entre forças viscosas que atuam no material. Se  $t < \lambda_T$ , o material não terá tempo suficiente para atingir o regime permanente e os processos de relaxação irão dominar durante o experimento. Os sólidos elásticos possuem  $\lambda_T \rightarrow \infty$ , e os fluidos viscosos

possuem  $\lambda_T \rightarrow 0$ . Logo, para sólidos elásticos  $De \rightarrow \infty$  e, para fluidos viscosos,  $De \rightarrow 0$ . Para materiais viscoelásticos,  $0 < De < \infty$ .

Desse modo, um dado material pode ter características de um sólido por duas razões: (1) porque seu  $\lambda_T \rightarrow \infty$ , ou (2) porque o processo de deformação é muito rápido, ou seja,  $t \rightarrow 0$  e, portanto, ele não tem tempo de relaxar. Fluidos com valores pequenos de  $\lambda_T$  podem se comportar como sólidos em processos de deformação muito rápidos, em que o tempo  $t$  é muito menor que o tempo de relaxação  $\lambda_T$ . Isso pode ser observado em óleos lubrificantes passando através de engrenagens (Barnes e col., 1989). Portanto, o número de Deborah expressa o conceito clássico de que tudo flui, desde que se espere o tempo suficiente.

Quando um fluido está em movimento, existem vários tipos de forças atuando sobre ele. Elas surgem por causa do movimento do fluido (forças de convecção), da ação gravitacional (forças de campo), dos gradientes de pressão e das interações entre as moléculas e do fluido (forças de superfície). Assim sendo, a tensão de cisalhamento é a força por unidade de área cisalhante, necessária para manter o escoamento do fluido. A resistência ao escoamento é quem solicita esta tensão, que pode ser expressa de acordo com a Equação 2:

$$\tau = F/A \quad (2)$$

onde  $F$  é a força aplicada na direção do escoamento e  $A$  é a área da superfície exposta ao cisalhamento.

A taxa de cisalhamento é também denominada grau de deformação ou gradiente de velocidade e pode também ser definida através da relação entre a diferença das velocidades entre duas partículas ou planos vizinhos com a distância entre eles, conforme a Equação 3:

$$\dot{\gamma}_{xy} = dv_x/dy \quad (3)$$

onde  $dv_x$  é a diferença de velocidade entre duas camadas de fluido adjacentes e  $dy$  é a distância entre elas.

O estudo da reologia dos materiais betuminosos tem por objetivo principal encontrar a relação entre deformação, tensão, tempo de aplicação da carga e temperatura. A investigação dessas propriedades é importante para a compreensão do

desempenho do CAP, quando submetido a tensões provenientes do tráfego e a tensões térmicas devido a variações da temperatura ambiente (Pinto, 1991). Várias publicações tratam da importância de se estudar os limites da linearidade dos ligantes betuminosos e principalmente se forem modificados por polímeros (Bahia e col., 1998, 1999; Collins e col., 1991; Goodrich, 1991).

### ***1.5.1 Viscosidade***

As relações entre o tensor tensão e as taxas de deformação são chamadas de equações reológicas de estado ou equações constitutivas do material. A equação constitutiva mais simples para fluidos puramente viscosos é aquela em que o tensor tensão é proporcional à taxa de cisalhamento (Equação 4), ou seja,

$$\tau_{ij} = \mu \cdot \dot{\gamma}_{ij} \quad (4)$$

A constante de proporcionalidade ( $\mu$ ) é chamada de viscosidade Newtoniana ou simplesmente viscosidade. Esse parâmetro representa a resistência ao fluxo ou ao escoamento do material. Quanto maior a viscosidade de um material, maior será a sua resistência ao escoamento. Fluidos que durante o escoamento obedecem à Equação 4, ou seja, possuem viscosidade constante, são chamados de fluidos Newtonianos. Esses materiais apresentam a mesma resistência ao fluxo, independente das tensões ou deformações aplicadas.

Quando se tem taxas de cisalhamento intermediárias, a relação entre  $\tau_{ij}$  e  $\dot{\gamma}_{ij}$  não é uma constante e então essa relação é chamada de viscosidade não-Newtoniana ou simplesmente  $\eta$ . Os fluidos que durante o escoamento apresentam esta relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento são chamados de não-Newtonianos.

A Equação 4 também expressa uma característica importante dos fluidos puramente viscosos que é o fato de, ao aplicar uma tensão, o fluido se deformar continuamente a uma determinada taxa  $d\gamma_{ij}/dt$ . Já os materiais sólidos, ao contrário, deformam-se a uma dada deformação  $\gamma_{ij}$  ao ser aplicada uma tensão  $\tau_{ij}$ . Ou seja, a tensão de cisalhamento causa deformação nos sólidos, mas em líquidos ela causa uma taxa de deformação. Isso significa, simplesmente, que os sólidos são elasticamente deformados, enquanto que os líquidos fluem (Schramm, 2006).

O asfalto 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 col., 1999). Considerando uma variação de -40 °C até 100 °C, por exemplo, podem ser observadas as seguintes transições em um asfalto puro: sólido vítreo → fluido viscoelástico → fluido Newtoniano. No entanto, um comportamento viscoelástico, apresentado numa faixa entre 20-40 °C, pode aparecer em temperaturas mais elevadas após um grande número de ciclos de carregamento e/ou temperaturas. O motivo para tal mudança de comportamento é atribuído às mudanças estruturais internas da matéria com relação ao tempo de cisalhamento. Essa descrição ajuda a avaliar como a composição química afeta a estrutura interna da matéria e quanto é de fundamental importância o seu estudo do ponto de vista reológico.

### **1.5.2 Ensaio Dinâmico-Mecânicos**

O reômetro de cisalhamento dinâmico (*dynamic shear rheometer - DSR*) é utilizado no método Superpave para a caracterização das propriedades viscoelásticas do ligante asfáltico a temperaturas elevadas e intermediárias. As temperaturas nas quais o ensaio é de fato realizado são baseadas na temperatura de serviço onde o CAP será utilizado. O DSR avalia a rigidez do ligante asfáltico (módulo complexo -  $G^*$ ; e ângulo de fase -  $\delta$ ), 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.

O módulo complexo ( $G^*$ ) pode ser relacionado com a resistência 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 (Motta e col., 1996). Um alto módulo de cisalhamento complexo representará maior rigidez enquanto que um menor ângulo de fase representará uma maior resposta elástica, portanto, recuperável.

O  $G^*$  é definido como a razão da taxa de cisalhamento máximo com a deformação máxima (Equação 5) e fornece a medida da resistência total à deformação quando o ligante asfáltico é sujeito a um carregamento. Contém componentes elásticos e viscosos (Equação 6) que são designados como o módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ), respectivamente.

$$G^* = \tau_{\text{máx}}/\gamma_{\text{máx}} \quad (5)$$

$$G^* = G' + i.G'' = \tau_{\text{máx}}/\gamma_{\text{máx}} \quad (6)$$

O módulo de armazenamento indica a parcela equivalente de energia proveniente da tensão aplicada, que é temporariamente armazenada durante o teste, mas que pode ser recuperada, posteriormente. Conforme apresenta a Equação 7, matematicamente o  $G'$  é definido por:

$$G' = G^* \cdot \cos\delta = (\tau_{\text{máx}}/\gamma_{\text{máx}}) \cdot \cos\delta \quad (7)$$

O módulo de perda indica a parcela de energia que foi utilizada para iniciar o escoamento e transferida irreversivelmente para a forma de calor, e é definido matematicamente de acordo com a Equação 8:

$$G'' = G^* \cdot \text{sen}\delta = (\tau_{\text{máx}}/\gamma_{\text{máx}}) \cdot \text{sen}\delta \quad (8)$$

Na determinação do parâmetro para controle de deformação permanente, os pesquisadores do projeto SHRP (1994) consideram o fenômeno de cargas cíclicas. A cada ciclo de carga está sendo realizado um trabalho para deformar a superfície asfáltica. Parte desse trabalho é recuperado e parte dissipado na forma de deformação permanente e calor. A fim de minimizar as deformações permanentes, a quantidade de trabalho dissipado durante cada ciclo deve ser reduzida. Matematicamente, o trabalho dissipado por ciclo de carregamento (a tensão constante) ( $W_c$ ) é dado pela Equação 9:

$$W_c = \pi\tau_0^2 [1/(G^*/\text{sen}\delta)] \quad (9)$$

em que  $\tau_0$  é a tensão aplicada durante o ciclo de carregamento. Portanto, o trabalho dissipado é inversamente proporcional a  $G^*/\text{sen}\delta$ . Esse parâmetro foi selecionado como uma especificação Superpave para ligantes asfálticos.

Quando uma substância é puramente viscosa, seu ângulo de mudança de fase é  $90^\circ$  e, conseqüentemente, seu módulo de armazenamento é zero ( $G' = 0$ ), e o módulo complexo é igual ao módulo de perda,  $G^* = G''$ . Por outro lado, se a substância é puramente elástica, seu ângulo de fase é  $0^\circ$ , o seu módulo de perda é zero ( $G'' = 0$ ) e, conseqüentemente, o módulo complexo é igual ao módulo de armazenamento ( $G^* = G'$ ).

O  $\delta$  é a medida do balanço viscoelástico do comportamento do material. Para materiais completamente elásticos, não existe atraso entre a tensão cisalhante aplicada e a deformação cisalhante obtida, sendo  $\delta$  igual a  $0^\circ$ . Para materiais totalmente viscosos, a deformação obtida está completamente defasada e vale  $90^\circ$ . Materiais viscoelásticos, tais como os ligantes asfálticos, possuem ângulo de fase variando entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , dependendo da temperatura, sendo este uma combinação das respostas viscosas e elásticas. A altas temperaturas  $\delta$  tende a  $90^\circ$ , e a baixas temperaturas  $\delta$  tende a  $0^\circ$ .

O resultado do  $\delta$  pode também ser registrado sob a forma da tangente do ângulo de perda ( $\tan \delta$ ), também chamada de fricção interna ou amortecimento, que é a razão entre a energia dissipada e a energia potencial armazenada por ciclo, cuja definição matemática é apresentada na Equação 10.

$$\tan \delta = G''/G' \quad (10)$$

À semelhança dos fluidos puramente viscosos, para um valor de módulo complexo ( $G^*$ ) e frequência ( $\omega$  - velocidade angular) pode-se definir uma viscosidade complexa ( $\eta^*$ ), conforme indica a Equação 11.

$$\eta^* = G^*/\omega = \tau_{\text{máx}}/(\gamma_{\text{máx}} \cdot \omega) \quad (11)$$

A viscosidade complexa descreve a resistência total ao cisalhamento dinâmico, que pode ser segmentado novamente em duas componentes: (1) a viscosidade de armazenamento ( $\eta'$ ), que seria a componente elástica; e a viscosidade dinâmica ( $\eta''$ ), que seria a componente viscosa. As suas respectivas definições matemáticas estão representadas nas Equações 12 e 13.

$$\eta' = G''/\omega = [\tau_{\text{máx}}/(\gamma_{\text{máx}} \cdot \omega)] \cdot \text{sen} \delta \quad (12)$$

$$\eta'' = G'/\omega = [\tau_{\text{máx}}/(\gamma_{\text{máx}} \cdot \omega)] \cdot \text{cos} \delta \quad (13)$$

A viscosidade complexa pode também ser definida pela Equação 14.

$$\eta^* = \eta' - i \cdot \eta'' \quad (14)$$

Desse modo, a resposta à tensão em testes dinâmicos pode então ser escrita em

termos dos módulos (Equação 15) ou das viscosidades (Equação 16).

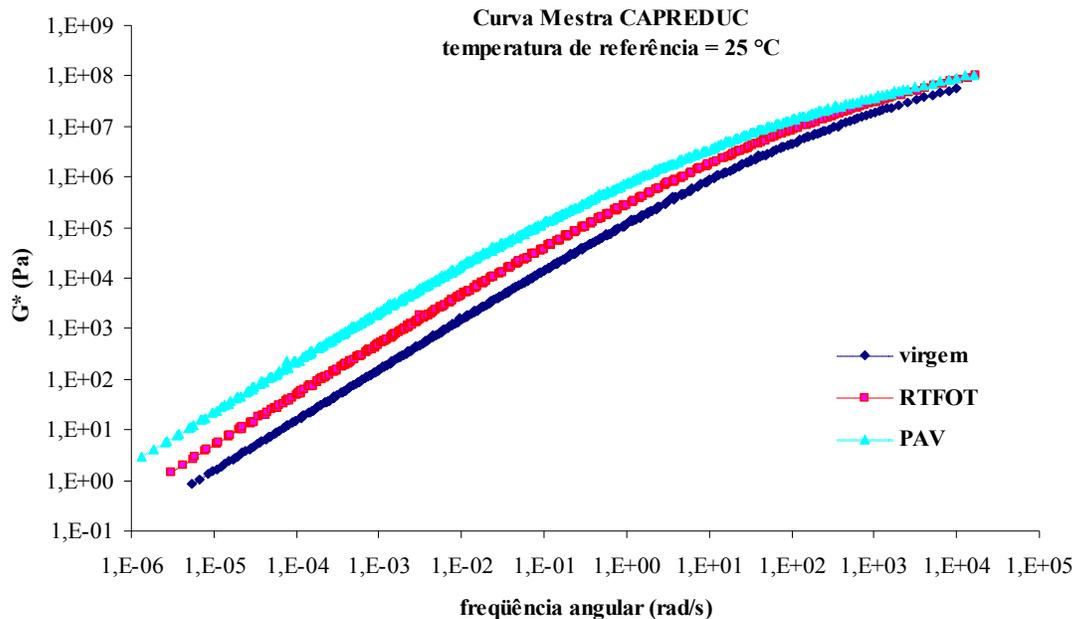
$$\tau = G' \cdot \gamma_{\text{máx}} \cdot \text{sen}(\omega.t) + G'' \cdot \gamma_{\text{máx}} \cdot \text{cos}(\omega.t) \quad (15)$$

$$\tau = \eta'' \cdot \gamma_{\text{máx}} \cdot \text{sen}(\omega.t) + \eta' \cdot \gamma_{\text{máx}} \omega \cdot \text{cos}(\omega.t) \quad (16)$$

### 1.5.3 Curva Mestra

Diversos autores (Zanzotto e col., 1996; Stastna e col., 1994) confirmaram a validade do princípio da superposição tempo-temperatura (Pfeiffer e Van Doormal, 1936), que usa a equivalência entre frequência e temperatura (Ferry, 1980), para o comportamento viscoelástico linear de asfaltos puros e modificados por polímeros.

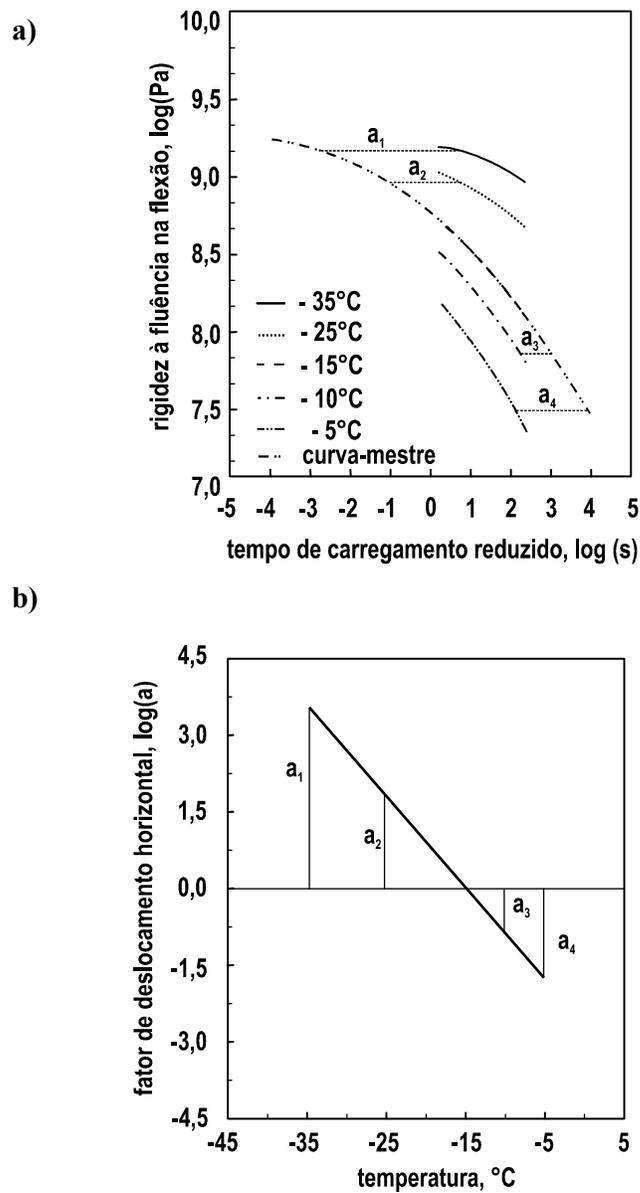
O método da superposição tempo-temperatura permite que se obtenham as curvas mestras das funções viscoelásticas linear (Partal e col., 1999). Os resultados de  $G^*$ ,  $G'$ ,  $G''$  e  $\delta$ , a uma dada temperatura, podem ser dispostos horizontalmente em uma escala log-log para se originar uma curva mestra (Polacco e col., 2003), conforme indica a Figura 4.



**Figura 4.** Curva Mestra do CAPREDUC, com a temperatura de referência em 25 °C.

Como exemplo ilustrativo, pode-se considerar os ensaios de fluência (medida da deformação, sob carregamento constante, para medir a variação da rigidez dos asfaltos) considerando diferentes temperaturas ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ...,  $T_n$ ). Os dados da rigidez são

plotados em função da frequência nas várias temperaturas trabalhadas. Uma temperatura de referência é então escolhida e todas as outras temperaturas são transportadas horizontalmente, até que estas se ajustem na curva de referência, conforme indica a Figura 5 (a). Para todas as curvas de fluência, nas temperaturas ensaiadas, têm-se associado um fator de deslocamento (ou conversão)  $A_t$ . Estes fatores de conversão são grafados em função da temperatura (superposição tempo-temperatura), de acordo com a Figura 5 (b).



**Figura 5.** (a) Ajuste das curvas na curva de referência; (b) fatores de conversão em função da temperatura (superposição tempo-temperatura) (Bahia e col., 1992).

#### 1.5.4 Curva Black

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  $\delta$ .

Desvios existentes entre a curva *Black* obtida para o ligante asfáltico puro e a obtida para o ligante modificado indicam o surgimento de alterações na composição ou variação da estrutura do ligante original, provavelmente ocasionadas por transformação, envelhecimento ou adição de polímeros (Teugels, 2000; Hayton, 1995). A morfologia e, por isso, as características reológicas do ligante asfáltico são funções do efeito mútuo do polímero e do ligante e, conseqüentemente, são influenciadas pela composição do asfalto e pela natureza e teor do polímero (Airey, 2003).

#### 1.5.5 Energia de Ativação de Fluxo

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 e col., 1996; Williams e col., 1955). Os fatores do deslocamento podem ser relacionados aos valores dos parâmetros reológicos tais como viscosidade *zero-shear* e o tempo médio de relaxação.

A equação de WLF é usada tipicamente para descrever o comportamento da superposição tempo-temperatura dos polímeros na região da transição vítrea. A equação é baseada na suposição que, acima da temperatura de transição vítrea, o volume fracionário livre aumenta linearmente com respeito à temperatura. O modelo supõe também que enquanto o volume livre do material aumenta, sua viscosidade diminui rapidamente (Ferry, 1980). Arrhenius (Equação 17) é um outro modelo comumente utilizado:

$$\log A_t = E_f/[R(T - T_0)] \quad (17)$$

onde  $E_f$  é a energia de ativação de fluxo associada com a relaxação,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura medida,  $T_0$  é a temperatura de referência e  $A_t$  é o fator de deslocamento.

Eying (1936) afirmou que é possível estabelecer uma relação entre a viscosidade e a temperatura utilizando a equação de Arrhenius, conforme indica a Equação 18:

$$\log \eta = E_f/(RT) + \ln A \quad (18)$$

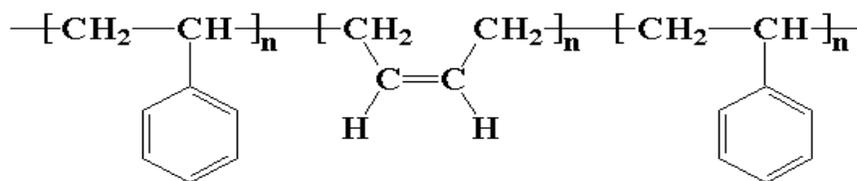
onde o  $\eta$  é a viscosidade do material, T é a temperatura em graus Kelvin, A é o fator pré-exponencial,  $E_f$  é a energia de ativação de fluxo, e R é a constante universal dos gases ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) (Ward e Hadley, 1993; Painter e Coleman, 1997). Construindo um gráfico de  $\ln \eta$  em função de  $1/T$ , tem-se os valores da inclinação  $E_f/R$ .

A energia de ativação de fluxo determinada desta maneira é utilizada para calcular a susceptibilidade dos ligantes à temperatura. Esta forma de calcular a  $E_f$  dos ligantes asfálticos pode ser usada para calcular o esforço e a energia de compactação das misturas. Uma energia da ativação de fluxo baixa indica que o ligante asfáltico tem menor sensibilidade, visto que uma energia da ativação de fluxo mais elevada mostra uma maior sensibilidade à temperatura (Coe e Cui, 2001).

## 1.6 Polímeros

### 1.6.1 Copolímero de Estireno-Butadieno-Estireno

Vários estudos têm demonstrado que adição do copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) (Figura 6) melhora as propriedades físicas e mecânicas dos asfaltos convencionais (Bringel, 2006; Lucena 2005; Masson e col., 2005; Lucena e col., 2003; Costa, 2002; Wen e col., 2002; Isacson e Lu, 1997, 1998; Leite, 1999). Becker e col. (2001) afirmam que o SBS é provavelmente o polímero mais apropriado para a modificação do asfalto, embora a adição deste copolímero tenha limites econômicos e possa mostrar algumas sérias limitações técnicas.



**Figura 6.** Estrutura do copolímero SBS.

O SBS tem como característica principal sua alta resposta elástica e, portanto, resiste à deformação permanente por alongamento e recuperação. Além disso, possui características de elastômeros termoplásticos, que escoam quando aquecidos. Também

demonstra apresentar boa resistência mecânica e de resiliência. O grupo estireno-butadieno propicia ao ligante asfáltico um aumento da rigidez, uma resistência ao craqueamento (incluindo o craqueamento a baixas temperaturas), um aumento das propriedades de adesão da mistura, e geralmente é adicionado na faixa de 3 a 6% em peso da mistura (Kuennen, 2005).

Dependendo da origem do asfalto e do polímero, a morfologia da mistura varia: pode haver uma fase contínua de asfalto com partículas de SBS dispersas, uma contínua fase de polímero com glóbulos de asfalto dispersos, ou duas fases contínuas entrelaçadas (Yildirim, 2007). É esta formação de uma rede crítica entre o ligante asfáltico e o polímero que propicia um aumento do módulo complexo ( $G^*$ ). Algumas vezes pode ocorrer uma separação entre o polímero e o cimento asfáltico do petróleo em virtude da dificuldade de compatibilizar as espécies e se obter um modo uniforme do sistema. Assim, ocorre à necessidade do uso de um agente compatibilizante, como é o caso de diluentes aromáticos.

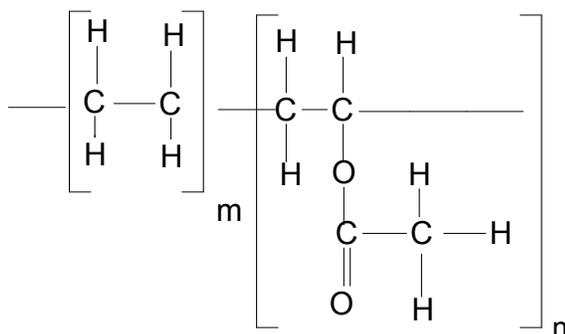
Dentre os tipos de copolímeros SBS os mais significativos são os lineares e os radiais, constituídos por domínios poliestirênicos (que fundem acima de 90 °C) e domínios polibutadiênicos (que se tornam rígidos (vítreos) próximo de -90 °C (DNER, 1998)). Deste modo, podem ser utilizados tanto em regiões de temperatura baixa, quanto em regiões de clima quente. Em temperaturas elevadas, superiores ao ponto de amolecimento do CAP puro, o SBS, com domínios estirênicos ainda sólidos, forma uma malha que envolve o ligante fluido e mantém a consistência da mistura, evitando que esta apresente fluxo viscoso. Por outro lado, em temperaturas muito baixas, nas quais o CAP puro teria comportamento vítreo e trincaria, o copolímero SBS confere elasticidade à mistura.

### ***1.6.2 Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila***

O copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA) é bastante citado na literatura como um excelente modificador do ligante asfáltico (Alencar e col., 2007; Alencar e col., 2006; Bringel e col., 2005). Este polímero apresenta propriedades que o caracterizam como um termoplástico, muito semelhante ao polietileno de baixa densidade, bem como propriedades de um elastômero (Brulé e Bourlot, 1993). Sua composição pode variar até 50% de acetato. Suas maiores vantagens são a resistência à flexão e estabilidade térmica, aliadas a um custo razoável (Leite, 1999).

Devido à sua natureza alifática, o EVA (Figura 7) se solubiliza nas frações

saturadas do asfalto, em virtude da existência de seqüências etilênicas de elevado peso molecular, modificando o escoamento do material (Lucena, 2005).



**Figura 7.** Estrutura do copolímero EVA.

## 1.7 Outros Aditivos Incorporados as Misturas Asfálticas

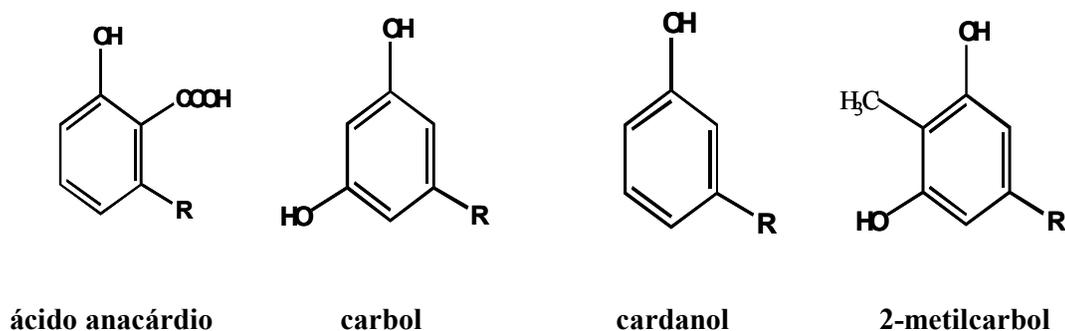
### 1.7.1 Cal Hidratada

A cal hidratada tem a habilidade de reduzir o envelhecimento da mistura asfáltica pela interação com compostos polares reativos no ligante, reduzindo produtos da oxidação do tipo carboxil, formados durante o envelhecimento, e reduzindo a razão dos asfaltenos pelos produtos formados da oxidação (Little, 1996). A adição da cal e de alguns polímeros pode reduzir a taxa de oxidação do ligante asfáltico “*in situ*”. Testes de laboratório mostram que a oxidação do ligante asfáltico é reduzida se uma quantidade de 0,5% a 1,0% de cal hidratada for adicionada (Whiteoak, 1990).

Por suas características surfactantes, a cal hidratada apresenta uma grande afinidade pelas moléculas orgânicas do ligante (Craus e col., 1978). Uma vez que as moléculas polares presentes contribuem para a rigidez do ligante, é provável que a presença da cal na mistura tenha uma influência positiva nas propriedades da mesma. A cal apresenta ainda a habilidade de reduzir substancialmente os efeitos danosos causados pela umidade, minimizando o deslocamento do ligante asfáltico da superfície do agregado em condições úmidas e como tal, aumentar a adesão (Morilha, 2004) entre o agregado e o ligante.

### 1.7.2 Líquido da Castanha de Caju

O líquido da castanha de caju (LCC) é constituído de uma mistura de compostos fenólicos extraídos da casca da castanha de caju. O principal componente do LCC é o ácido anacárdico (ácido 3-n-pentadecilsalicílico), um composto aromático com uma cadeia alquílica longa e insaturada, presente em 80-90%, enquanto o cardol (3-n-pentadecilresorcinol), o cardanol (3-n-pentadecilfenol) e o metilcardol (2-metil-5-n-pentadecilresorcinol) estão presentes em menores quantidades (Figura 8).



**Figura 8.** Constituintes do LCC.

Pesquisas recentes constataram que o líquido extraído da castanha pode ser utilizado como antioxidante e ser adicionado a combustíveis e lubrificantes (Comércio, 2006). Os antioxidantes são adicionados aos lubrificantes para aumentar sua durabilidade, manter suas propriedades e garantir o bom funcionamento do motor. O Brasil gasta em torno de 20 milhões de dólares por ano com a importação de antioxidantes.

O LCC tem mostrado aumentar a estabilização da gasolina (Dantas, 2000; Dantas e col., 2003). A produção deste bioaditivo pode beneficiar diretamente a agroindústria do caju no Nordeste brasileiro. Em se tratando da pavimentação, os ensaios de caracterização do líquido da castanha de caju demonstraram a viabilidade da sua utilização como diluente asfáltico, devido as suas qualidades antioxidantes, baixo teor residual no aquecimento, alto ponto de ebulição, alto ponto de fulgor (140 °C), além da formação de uma mistura homogênea e sem sedimentação com o cimento asfáltico de petróleo (CAP) (Rabêlo, 2006).

### 1.7.3 Óleo Extensor

A compatibilidade entre o ligante asfáltico e os diferentes tipos de polímeros

pode ser alcançada por meio da adição de óleo extensor, também conhecido como diluente aromático, que é um produto rico em óleos aromáticos (Morilha, 2004). Os diluentes aromáticos são normalmente adicionados ao ligante asfáltico, previamente à adição de polímeros, para amolecer o ligante e diminuir a temperatura de rigidez da mistura (Morilha, 2004). A adição do óleo extensor pode corrigir a composição química do asfalto, favorecendo a reação entre o CAP e o polímero, resultando em um ligante asfáltico modificado de melhor qualidade e levando a viscosidade destes ligantes aos níveis aceitáveis para o uso em serviços de pavimentação (Faxina, 2002).

## **1.8 Considerações sobre as Principais Técnicas Utilizadas**

### ***1.8.1 Técnicas Espectroscópicas***

#### **1.8.1.1 Infravermelho**

O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos. Uma outra importante aplicação do infravermelho é a análise quantitativa de misturas de compostos como, por exemplo, a mediação do teor de polímeros em asfaltos modificados.

A espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta eficaz para a determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de compostos, permitindo também a obtenção do espectro vibracional completo da molécula. Esta técnica estuda a interação da radiação eletromagnética na região do infravermelho com a matéria, analisando a transição das vibrações normais moleculares.

A análise FTIR é uma ferramenta útil para o estudo dos grupamentos característicos do ligante asfáltico, destacando os grupamentos alifáticos, aromáticos e heteroátomos, que fazem parte da composição química do ligante (Lamontagne e col., 2001). Esta técnica é útil também para o estudo dos grupamentos que se formam ou se alteram durante um processo de oxidação (Petersen e col., 1993). Pesquisadores (Masson e col., 2001) utilizaram a técnica de infravermelho para mostrar que compostos carbonílicos são produtos decorrentes da oxidação de ligantes asfálticos, embora

existam controvérsias sobre os grupos funcionais predominantes (cetonas, anidridos, ésteres ou ácidos carboxílicos).

A espectroscopia de reflexão interna ou refletância total atenuada (ATR) é uma técnica utilizada para se obter espectros no infravermelho de amostras densas, tais como os asfaltos, que não podem ser analisados pelos métodos normais, como pastilhas ou filmes. O princípio deste tipo de espectroscopia baseia-se no fato de que quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra), ocorre reflexão.

### **1.8.1.2 Ressonância Magnética Nuclear**

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) fundamenta-se basicamente na absorção ressonante de energia eletromagnética na faixa de frequências das ondas de rádio, onde a condição primeira para absorção de energia por esse efeito é de que os núcleos em questão tenham momento angular diferente de zero.

Recentemente a ressonância magnética nuclear (RMN) tornou-se um poderoso método para a análise dos produtos de petróleo (Yang e col., 2003). Os espectros do CAP geralmente mostram duas regiões de deslocamentos químicos distintos, correspondentes às regiões de alifáticos e aromáticos, sendo a região de aromáticos mais difícil de analisar devido a grande superposição dos picos. Alguns autores (Shakirullah e col., 2006; Michon e col., 1997; Jennings e Pribanic, 1993) relatam a dificuldade de análise da região dos aromáticos nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos ligantes asfálticos, que se apresentam como uma mistura complexa de compostos orgânicos. Dahbi e col. (1992) subdividiram as regiões alifáticas e aromáticas do ligante asfáltico em partes menores, visando assim melhorar a precisão dos métodos, e usaram a RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido com o intuito de obter mais informações.

## **1.8.2 Análise Térmica**

### **1.8.2.1 Termogravimetria**

A termogravimetria (TGA) ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. Ou seja, pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material como uma função da temperatura e/ou tempo (Mothé e Azevedo, 2002).

A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por conseqüência, as propriedades físicas dos materiais. Portanto, a curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura. Esta estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais.

Ozawa (2000) propôs um método para obtenção de parâmetros cinéticos a partir de curvas termogravimétricas, tais como a energia de ativação ( $E_a$ ), aplicável a reações que ocorrem durante a degradação randômica de compostos de alto peso molecular, portanto, aplicável ao CAP. Segundo Atkins (1998), a energia de ativação ( $E_a$ ) provém da idéia de que as moléculas devem possuir uma quantidade mínima de energia cinética para reagir. Esta energia é aquela necessária para transformar os reagentes em produtos.

Assim sendo, a energia de ativação é a diferença entre a energia necessária para ativar a reação e o nível de energia dos reagentes, sendo que o calor total gerado na reação é a diferença entre o nível de energia dos reagentes e o nível de energia dos produtos (Carvalho, 2002). A sensibilidade térmica de uma reação é indicada pela energia de ativação. Maiores valores de  $E_a$  indicam a necessidade de uma quantidade de energia maior para iniciar a reação, implicando assim que esta será mais vulnerável à influência da temperatura.

O estudo da degradação dos polímeros, levando-se em conta à cinética da reação, e o entendimento desses processos é considerado de extrema importância para assegurar o bom desempenho dos polímeros em suas diversas aplicações. O cálculo da energia de ativação também pode ser útil na avaliação dos mecanismos envolvidos.

A análise termogravimétrica tem sido utilizada para o estudo da estabilidade e/ou temperatura de decomposição das frações do ligante asfáltico, e na determinação da energia de ativação. Com base nos valores da energia de ativação é possível estabelecer uma relação entre a estabilidade térmica do ligante e de suas frações.

### **1.8.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial**

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) pode ser definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas e envolvem processos

endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (evolução de calor) ou mudanças de capacidade calorífica (Mothé e Azevedo, 2002).

O DSC pode proporcionar informações sobre caracterização e medidas específicas tais como: transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, grau de velocidade de cura, cinética de reação e outros.

Parâmetros medidos no DSC, tais como transição vítrea, quantidade de frações cristalizáveis das moléculas e as frações responsáveis pelos efeitos térmicos, podem ser correlacionados a várias propriedades do ligante asfáltico (Planche e col., 1998). No geral, a  $T_g$  aumenta com a rigidez, a polaridade, a aromaticidade e o peso molecular da estrutura molecular dentro da fase amorfa (Eisenberg e Shen, 1970). A utilização da transição vítrea consiste em estimar a temperatura abaixo da qual o ligante asfáltico é frágil. Acima da  $T_g$  ocorrem pequenos efeitos exotérmicos, provavelmente por causa da cristalização das espécies que não se cristalizam durante o resfriamento.

Durante o programa SHRP, observou-se o endurecimento físico do cimento asfáltico de petróleo em temperaturas baixas. Este fato pode ser relacionado com mudanças de fase verificadas por DSC (Bahia e Anderson, 1993).

### ***1.8.3 Técnicas Cromatográficas***

#### **1.8.3.1 Cromatografia de Permeação em Gel**

A cromatografia de permeação em gel (GPC) é uma técnica muito utilizada para a determinação da distribuição de massa molar de substâncias. Também chamada de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), pode ser utilizada preparativamente para a obtenção de frações de distribuição de massa molar. A separação é realizada em uma coluna empacotada com um material altamente poroso, que separa as moléculas poliméricas de acordo com o tamanho, que por sua vez é definido através do raio hidrodinâmico.

Um cromatograma de permeação em gel mostra a resposta do detector em função do volume da solução do polímero diluído que passa através da coluna (volume de eluição). Para obter a massa molar em um dado volume de retenção, o cromatograma pode ser comparado a uma curva de calibração obtida com frações de massas molares conhecidas, no mesmo solvente e à mesma temperatura.

## ***1.8.4 Técnicas Microscópicas***

### **1.8.4.1 Microscopia de Força Atômica**

A microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) pode atingir resolução molecular e até atômica, e através dela tem sido possível observar a morfologia do ligante asfáltico preservando o seu estado sólido (Masson e col., 2006).

Na análise por AFM a imagem é gerada através da varredura da sua superfície da amostra com uma agulha ultrafina. Devido a esse procedimento, as amostras devem ser muito bem presas à superfície de um substrato sólido, a fim de que estas não sejam arrancadas durante a varredura. Os métodos de fixação propostos na literatura são químicos ou físicos (Morris, 1994). O químico envolve, principalmente, a fixação da amostra ao substrato através de ligações covalentes. Esse procedimento não é simples, uma vez que envolve reações químicas entre a amostra e o substrato. Já a fixação através de uma interação física se baseia principalmente em uma ligação eletrostática que pode ocorrer entre a amostra e o substrato com cargas opostas.

Baseado na análise morfológica de várias amostras, pesquisadores sugeriram uma nova classificação para os ligantes (Loeber e col., 1996). Estes seriam classificados em três grupos distintos: (1) aqueles que apresentam domínios de cerca de 0,1  $\mu\text{m}$ ; (2) domínios abaixo de 0,1  $\mu\text{m}$ ; e (3) um terceiro grupo apresentando mais de quatro diferentes fases e domínios. Estas características distintas levariam a propriedades reológicas diversas.

## **CAPÍTULO 2. OBJETIVOS**

---

### **2.1 Objetivo Geral**

Estudar as propriedades químicas e os parâmetros reológicos estabelecidos em especificação Superpave do Cimento Asfáltico de Petróleo CAP 50/70, avaliando os efeitos resultantes da modificação do ligante por adição de polímeros (SBS e EVA), óleo extensor, cal hidratada e líquido da castanha de caju (LCC).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- I. Caracterização dos polímeros SBS e EVA e dos aditivos (cal hidratada, LCC e óleo extensor) quanto as suas propriedades químicas e estruturais, e em relação aos processos decorrentes de suas decomposições térmicas.
- II. Caracterização (FTIR e RMN) do ligante asfáltico original e modificado quanto as suas propriedades químicas, estruturais e reológicas.
- III. Estudo das propriedades de degradação e estabilização dos asfaltos modificados por análise térmica (TGA e DSC).
- IV. Isolamento e caracterização dos asfaltenos e maltenos.
- V. Estudo das propriedades reológicas do ligante asfáltico, empregando os parâmetros estabelecidos nas especificações vigentes.
- VI. Estudo do comportamento de fluxo do CAP puro e modificado.
- VII. Determinação das temperaturas de mistura e compactação.
- VIII. Estudo do efeito do envelhecimento RTFOT e PAV e avaliação das modificações estruturais e reológicas do cimento asfáltico em decorrência dos processos de degradação.

## CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Ligante Asfáltico

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

#### 3.1.2 Polímeros

- O polímero SBS foi fornecido pela Petroflex Ind. e Com. S/A na forma de *pellets*. As características específicas do SBS estão indicadas na Tabela 1.
- O polímero EVA foi fornecido pela Politen na forma de *pellets*, denominado Evateno HM 728, com teor de acetato de vinila de 28% (m/m). As características específicas do EVA estão indicadas na Tabela 2.

**Tabela 1.** Características do polímero SBS utilizado.

Propriedades físicas	Valor típico
Tensão Ruptura	23,6 MPa
Dureza	69 Shore A
Alongamento na Ruptura	830%
Modulo a 300%	2,2 MPa

**Tabela 2.** Características do polímero EVA utilizado.

Propriedades físicas	Valor típico
Densidade	0,95 g/cm <sup>3</sup>
Dureza	80 Shore A
Ponto de Amolecimento Anel e Bola	135°C
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental	> 300 h/ F50

#### 3.1.3 Óleo Extensor

Utilizou-se o óleo extensor PDAB/LPE/Asfalto-Extrato Aromático NP C698/00, cedido pelo Cenpes/Petrobras, para homogeneizar a mistura do asfalto com o

copolímero SBS.

### 3.1.4 Líquido da Castanha de Caju

O LCC foi proveniente da fábrica de castanha Cione (Fortaleza/CE).

### 3.1.5 Cal Hidratada

A cal foi fornecida pela empresa Carbomil na forma de pó, passante em uma peneira de 200 Mesh. As características específicas da cal hidratada estão listadas na Tabela 3.

**Tabela 3.** Certificado da cal hidratada, cedida da Carbomil.

<b>Análises Químicas</b>				
<b>Composição</b>		<b>Mínimo (%)</b>	<b>Resultado (%)</b>	<b>Máximo (%)</b>
Perda ao fogo		23,0	25,0	25,0
Resíduo Insolúvel em HCl		-----	0,4	0,5
Ca(OH) <sub>2</sub> disponível		90,0	90,1	-----
CaO		70,0	70,6	
MgO		-----	2,6	3,5
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-----	1,4	1,5
SiO <sub>2</sub>		-----	0,2	0,3
Óxidos totais não voláteis		88,0	97,5	-----
Pureza		92,5	93,3	-----
<b>Análises Físicas</b>				
<b>Peneiras</b>	<b>Acúmulo (%)</b>	<b>Mínimo (%)</b>	<b>Retido (%)</b>	<b>Máximo (%)</b>
# + 325 mesh	1,0	-----	1,0	1,5
<b>Diâmetro Médio</b>		<b>Mínimo</b>	<b>Resultado</b>	<b>Máximo</b>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )		-----	0,50	0,65
Umidade (%)		-----	2,00	2,00

### 3.1.6 Mistura CAP30/45 REDUC+SBS+EVA+EABS+EANP

Esta mistura foi produzida pelo Cenpes/Petrobras, utilizando o CAP 30/45 produzido na Refinaria Duque de Caxias (REDUC). As percentagens dos polímeros não foram informadas. Utilizou-se esta mistura a fim de se obter um dado comparativo entre

o desempenho reológico apresentado pelas misturas desenvolvidas nesta pesquisa e o de uma amostra desenvolvida e utilizada pelo Cenpes/Petrobras.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Preparo das Misturas

As misturas foram preparadas no Laboratório de Mecânica de Pavimentos (LMP)/UFC, utilizando-se um agitador de baixo cisalhamento, IKA modelo RW20, com agitação de  $540 \pm 5$  rpm por um período de três (misturas com SBS) e duas (misturas com EVA) horas, na temperatura de  $160 \pm 5$  °C. O misturador é equipado com controle de temperatura, agitador mecânico de baixo cisalhamento e hélice cisalhante (Figura 9).



**Figura 9.** Agitador de baixo cisalhamento utilizado na preparação das misturas.

As misturas de CAP modificado pelo polímero SBS foram feitas com o CAPFA e 4,5% em peso de SBS. Outra mistura foi realizada adicionando-se também 1,5% em peso do diluente aromático como agente compatibilizante. As amostras foram denominadas CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.

O CAPFA também foi modificado pelo polímero EVA, utilizando-se 4 e 6% em peso do polímero, e pelos aditivos cal hidratada e líquido da castanha de caju (LCC), utilizando-se 2% em peso de cada aditivo. Desse modo, três misturas foram produzidas: CAPFA+6%EVA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.

Estes teores de polímero utilizados foram escolhidos após a verificação do comportamento das misturas através de um ensaio de viscosidade. Observou-se que as misturas com teores de SBS e EVA acima de 6% apresentavam-se extremamente viscosas, tornando-se inadequadas para utilização.

### **3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear**

As amostras de CAPFA, puro e modificado, asfaltenos e maltenos foram analisadas por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  em solução de clorofórmio deuterado. Os espectros foram obtidos em espectrômetro Bruker DRX-500 operando a 500 MHz na frequência do  $^1\text{H}$  e a 125 MHz no  $^{13}\text{C}$ . A medida do  $^{13}\text{C}$ , para o CAPFA, foi realizada em solução de concentração 40%, preparada por dissolução da amostra em clorofórmio deuterado. O tetrametilsilano foi usado como padrão interno. Soluções para medida do espectro de  $^1\text{H}$  foram preparadas como descritas para o espectro de  $^{13}\text{C}$ . As condições experimentais usadas foram: número de transientes de 500 para o  $^{13}\text{C}$  e de 128 para o  $^1\text{H}$ ; sendo que o tempo de relaxação foi de 10 e 1s para  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , respectivamente.

### **3.2.3 Infravermelho**

A análise da composição química do CAP puro e modificado foi realizada através de espectroscopia de infravermelho a partir da análise *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Todos os experimentos foram realizados em espectrômetro da Shimadzu modelo FTIR-8300. A caracterização FTIR do SBS foi feita utilizando-se pastilha de KBr. A caracterização do polímero EVA foi feita através dos espectros de transmitância, obtidos do filme do polímero. Os espectros das amostras do CAP puro e modificado foram realizados na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , no módulo da reflectância total atenuada (ATR).

### **3.2.4 Análise Térmica**

A decomposição térmica foi estudada através de técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Um estudo da

cinética de degradação térmica foi feito em atmosfera oxidativa e atmosfera inerte. Neste estudo utilizou-se o método de Ozawa (2000) para o cálculo da energia de ativação.

#### **3.2.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial**

Amostras foram analisadas em um sistema Shimadzu DSC-50, utilizando-se de um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Aproximadamente 10 mg destas amostras, na forma original, foram pesadas em uma balança Mettler e aquecidas em um forno à razão de 5 °C/min, em uma faixa de temperatura que variou de -80 a 120 °C.

#### **3.2.4.2 Termogravimetria**

As curvas termogravimétricas das amostras foram obtidas em um equipamento TGA-50 da Shimadzu Corporation, sob fluxo (50 mL/min) de ar. Foram utilizadas aproximadamente 10mg das amostras, que foram aquecidas à razão de 10 °C/min, sendo que a faixa de temperatura foi de 25 a 700 °C.

#### **3.2.4.3 Estudo Cinético**

O estudo cinético da decomposição foi realizado utilizando-se das curvas termogravimétricas obtidas no equipamento TGA-50 da Shimadzu Corporation. Aproximadamente 10 mg das várias amostras foram aquecidas, em atmosfera oxidativa, considerando-se taxas de aquecimento de 5, 10, 20, 30 e 40 °C/min.

Os valores da temperatura de decomposição obtidos nas curvas TG, para cada taxa de aquecimento (5,0; 10; 20, 30 e 40 °C/min) relacionadas às conversões (10% a 50%), foram usados como dados de entrada num programa que calcula a energia de ativação através de um software (turbo Pascal) pelo método de Ozawa (2000).

#### **3.2.5 Extração dos Asfaltenos**

A extração dos asfaltenos foi realizada através da norma IP-143, que descreve a metodologia para quantificação destas frações pesadas em petróleo. O método para a extração consistiu em misturar 5 g de CAP com o solvente n-heptano na razão 1:40. A solução foi mantida em aparelhagem Soxhlet, sob refluxo a 60 °C, por cinco dias. Em seguida, o material foi retirado do sistema e filtrado. O sólido retido no filtro foi submetido a lavagens sucessivas com n-heptano. Após algumas lavagens, o n-heptano foi substituído por tolueno para a extração dos asfaltenos. Em seguida, o tolueno foi

roto-evaporado sob vácuo, a uma temperatura de 40 °C. Os maltenos foram recuperados a partir da evaporação do n-heptano proveniente da solução residual da extração na aparelhagem Soxhlet, seguindo os mesmos procedimentos utilizados para os asfaltenos.

### **3.2.6 Massa Molar dos Asfaltenos**

Após a extração dos asfaltenos, procedeu-se o cálculo da massa molar dos mesmos através das técnicas osmometria e cromatografia de permeação em gel (GPC).

#### **3.2.6.1 Osmometria**

Utilizou-se um osmômetro de pressão de vapor da VAPRO modelo 5520. Para essas medidas foram utilizadas duas soluções: (1) asfaltenos em piridina (20 g/L) e (2) asfaltenos em tolueno (15 g/L) (Oh e col., 2004).

#### **3.2.6.2 Cromatografia de Permeação em Gel**

O sistema é constituído de uma bomba modelo LC-10AD funcionando isocriticamente com um detector de índice de refração modelo RID-6A, ambos da Shimadzu. Foram empregadas uma pré-coluna e duas colunas em série da Phenomenex, do tipo Phenogel LINEAR/MIXED 5 e 5U com 7,80 x 50 mm e 7,8 x 300 mm, respectivamente, ambas empacotadas com o copolímero estireno-divinilbenzeno (SDVB). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Polímeros (LABPOL).

A amostra e os padrões foram injetados em alíquotas de 50 µL. A fase móvel empregada foi o tolueno com o fluxo de 1 mL/min. O volume injetado de amostra foi de 50 µL. A curva de calibração para a determinação da massa molar dos picos foi construída utilizando padrões de poliestireno (Shodex-Showa denko), com as seguintes concentrações:  $c = 0,10\%$  ( $\bar{M}_w = 1,13 \times 10^3$ ;  $\bar{M}_w = 2,96 \times 10^3$  g/mol),  $c = 0,08\%$  ( $\bar{M}_w = 2,85 \times 10^4$ ;  $\bar{M}_w = 6,60 \times 10^4$ ;  $\bar{M}_w = 1,72 \times 10^5$ ;  $\bar{M}_w = 5,65 \times 10^5$  g/mol),  $c = 0,05\%$  ( $\bar{M}_w = 1,01 \times 10^6$ ;  $\bar{M}_w = 2,16 \times 10^6$  g/mol).

### **3.2.7 Microscopia de Força Atômica**

O microscópio de força atômica utilizado foi um Nanoscope Multimode IIIa (Digital Instruments – Santa Bárbara – CA), equipado com um *scanner* J cuja resolução lateral é de 125 µm. Foram adquiridas imagens de 15 x 15 µm<sup>2</sup> e 5 x 5 µm<sup>2</sup> sobre a

superfície de todas as amostras. O modo de varredura utilizado foi contato intermitente ou *tapping mode*, em ar, com um *cantilever* cuja constante de mola era de 40 N/m (Digital Instruments) com raio da ponta da ordem de 15 nm.

A metodologia empregada na preparação das amostras consistiu em dissolver o ligante asfáltico puro em clorofórmio PA, à temperatura ambiente. Mica limpa e clivada foi mergulhada na solução para que a amostra aderisse à superfície formando um filme fino. Estas amostras secaram por no mínimo 12 horas, protegidas contra partículas contaminantes à temperatura ambiente antes de serem levadas ao AFM.

Também foi analisada a superfície do filme formado pelo polímero EVA sobre mica fresca. Este foi dissolvido em xilol PA à temperatura de 50 °C na concentração de 2 g/ml, em seguida resfriado à temperatura ambiente. Então, a mica foi submersa na solução e seca por 12h, também à temperatura ambiente e protegida contra contaminantes do ar.

Amostras do ligante asfáltico puro e modificado (CAPFA+4%EVA+2%LCC) foram analisadas para a avaliação da micro-elasticidade utilizando o modelo de Hertz, que descreve o comportamento de uma sonda dura, de formato conhecido, ao indentar uma superfície macia. Esse modelo foi aplicado a um grupo de 32 x 32 curvas de força (1024) colhidas sobre uma área de varredura de 15 x 15 µm, e através dele calculou-se o módulo elástico ou módulo de Young  $E$  para cada ponto sobre os quais foram realizadas as curvas de força. As amostras foram aquecidas até a temperatura de 100 °C (temperatura suficiente para liquefazer as mesmas) e depois espalhadas sobre um disco de metal de 8 mm de diâmetro. Após um resfriamento de 1h à temperatura de 22 °C, os discos foram levados ao microscópio de força atômica (AFM) para o ensaio de microelasticidade.

### ***3.2.8 Envelhecimento Oxidativo em Estufa de Filme Fino Rotativo***

O CAP puro e modificado foi testado usando uma estufa de filme fino rotativo (*Rolling Thin Film Oven Test - RTFOT*) (fabricante DESPATCH) (Figura 10), conforme o ASTM D2872 (1997). Este método de teste aponta mudanças nas propriedades do asfalto que podem ocorrer durante a usinagem a 150 °C, verificadas por variações nas medidas reológicas. Também pode ser usado para se determinar a variação de massa indicando assim a volatilidade do asfalto.

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 estruturais foram verificadas por RMN e FTIR. A especificação Superpave considera a alteração das propriedades reológicas ocorridas após o envelhecimento do CAP para a determinação do grau de desempenho (PG) do ligante.



**Figura 10.** Estufa RTFOT.

### ***3.2.9 Envelhecimento Oxidativo em Sistema de Vaso de Pressão***

O estudo que simula o envelhecimento do CAPFA de 5 a 10 anos de serviço também foi realizado, baseado na norma ASTM D6521 (2003), em um vaso de pressão (*Pressure Aging Vessel - PAV*) (fabricante Prentex, modelo 9300) (Figura 11).

Como o asfalto para ser aplicado em campo deve ser primeiramente usinado, o ensaio no PAV é precedido de um ensaio na estufa RTFOT. Assim, 50 g de amostras obtidas após o RTFOT foram envelhecidas à temperatura de 100 °C por 20 h em vaso pressurizado com 2,10 MPa de ar. Após o envelhecimento foram verificadas as alterações estruturais ocorridas por RMN e FTIR.



**Figura 11.** PAV.

### ***3.2.10 Determinação da Viscosidade***

A viscosidade absoluta foi determinada conforme o ASTM D4402 (1987) nas seguintes temperaturas: 135, 150, e 175 °C a diferentes taxas de cisalhamento, utilizando-se o viscosímetro rotacional cilíndrico Brookfield modelo DVII<sup>+</sup> (Figura 12) acoplado a um controlador de temperatura THERMOSEL, que mede a viscosidade através do torque necessário para rodar uma haste de prova (*spindle*) imersa na amostra de asfalto quente. Utilizou-se uma rotação de 20 rpm e *spindles* 21 e 27, respectivamente para o CAP e para as misturas.

Realizando-se a viscosidade a 135 °C, antes e após o envelhecimento simulado em estufa RTFOT, calculou-se o índice de envelhecimento (IE) que é traduzido em função de uma relação de viscosidades entre o ligante asfáltico (puro e modificado) antes e após o envelhecimento simulado.

O viscosímetro rotacional foi também utilizado para determinar a energia de ativação de fluxo dos ligantes asfálticos puros e modificados. Utilizando-se a dependência da viscosidade em função da temperatura, a energia de ativação de fluxo foi calculada a partir da equação de Arrhenius.



**Figura 12.** Viscosímetro Rotacional Brookfield.

### ***3.2.11 Reologia em Ensaios Dinâmico-Mecânicos***

Estes ensaios foram realizados utilizando-se o reômetro de cisalhamento dinâmico modelo AR 2000 (fabricante TA Instruments) (Figura 13). 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, em uma frequência de 10 rad/s no intervalo de 46 a 90 °C e tensão de 120 Pa (não envelhecido) e 220 Pa (após RTFOT).

Com o objetivo de se correlacionar os parâmetros viscoelásticos com o desempenho dos ligantes asfálticos, verificou-se o comportamento do  $G^*/\sin\delta$  em função da temperatura, utilizando-se como base a norma AASHTO TP5 (1993) e ASTM 6373 (1999) numa tensão de cisalhamento de 120 Pa e frequência de 1,6 Hz. Observou-se também, para as amostras de CAP original e modificado, o efeito da temperatura nos parâmetros  $G^*$ ,  $G'$ ,  $G''$ ,  $\delta$ . Os resultados de  $G^*$ ,  $G'$ ,  $G''$  e  $\tan \delta$  (*frequency sweep* de 0,01 a 10 Hz e temperaturas de 10 a 65 °C), a uma temperatura de referência em 25 °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 das amostras.



**Figura 13.** Reômetro AR 2000.

### ***3.2.12 Estabilidade à Estocagem***

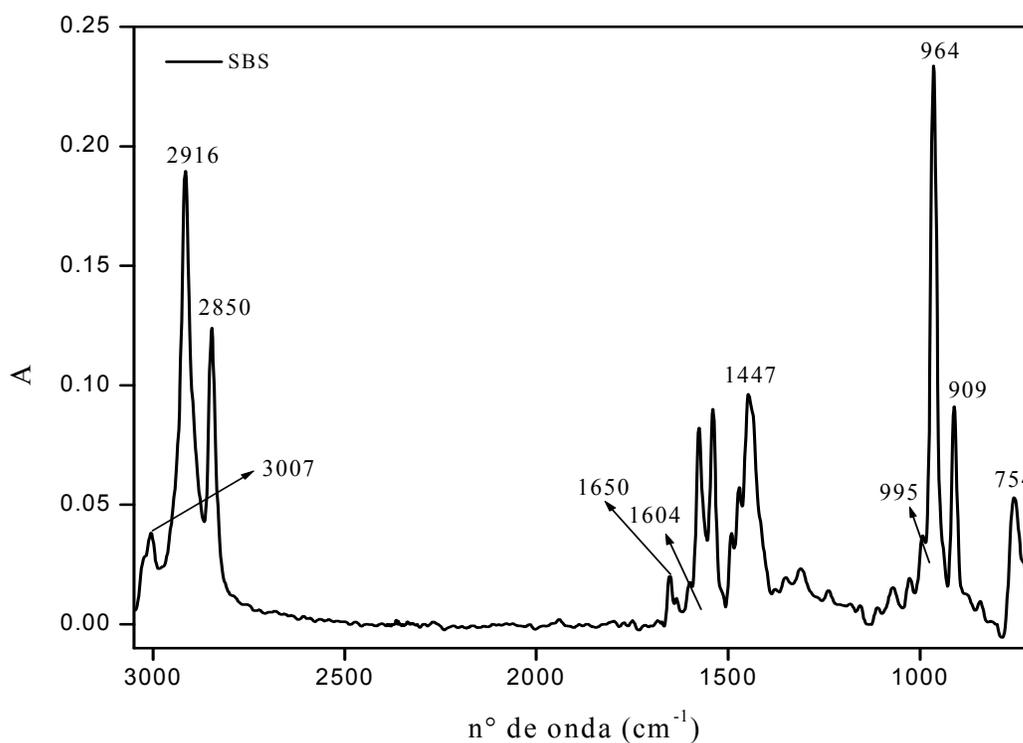
Um teste de tubo metálico foi usado para determinar a estabilidade de estocagem do CAPFA modificado por 4,5% p/p de polímero SBS. Depois de armazenar o tubo verticalmente a 180 °C durante 24 horas, ensaios dinâmicos mecânicos (*frequency sweep* entre 0,01 e 10 Hz) a 25 °C e 60 °C foram realizados nas amostras retiradas do topo e do fundo do tubo. As medidas também foram executadas no correspondente asfalto original. O logaritmo da razão entre  $G^*$  do fundo e o  $G^*$  do topo do tubo é definido como índice de separação ( $I_s$ ).

### 4.1 Caracterização dos Polímeros

#### 4.1.1 Copolímero de Estireno-Butadieno-Estireno

##### 4.1.1.1 Infravermelho

A Figura 14 mostra o espectro FTIR do copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS), estando às atribuições das bandas de absorção mais importantes sintetizadas na Tabela 4. Esta análise foi realizada apenas como uma ferramenta na identificação dos principais grupos constituintes do SBS.



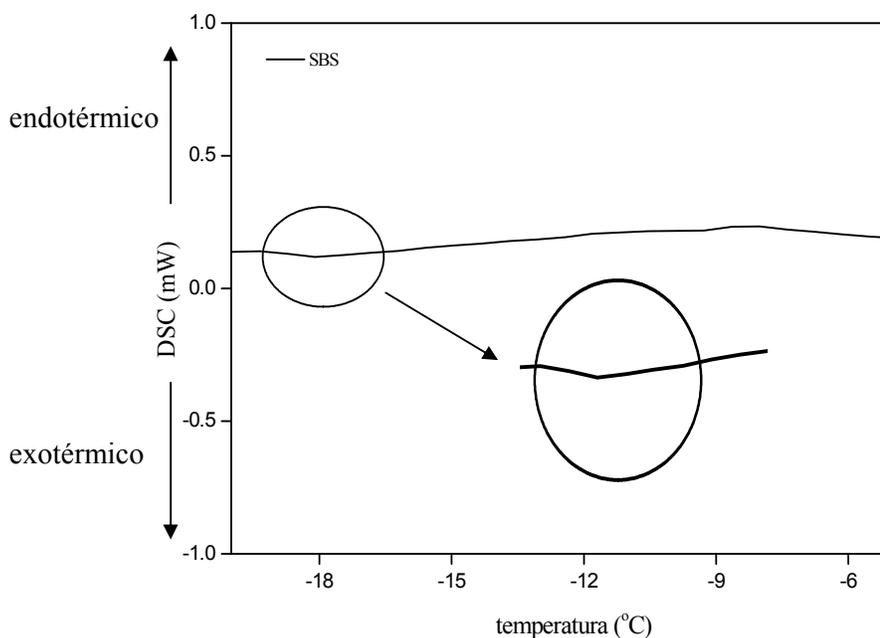
**Figura 14.** Espectro na região do infravermelho do SBS.

**Tabela 4.** Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do polímero SBS (Romero-Sánchez e col., 2005; Masson e col., 2001)\*.

Composto	Atribuições	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )*	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> ) (SBS)
PS	δC-H fora do plano	705, 753 e 912	754 e 909
	v C-C de aromáticos	1602	1604
PB	δC-H do alceno terminal	911	909
	δC-H do alceno <i>trans</i>	966	964
	δC-H do alceno <i>cis</i>	993	995
	δC-H no plano	1456	1447
	v C=C (CH=CH <sub>2</sub> )	1650	1650
	v C-H (CH <sub>2</sub> )	2919 e 2851	2916 e 2850
	v =CH	3005	3007

#### 4.1.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

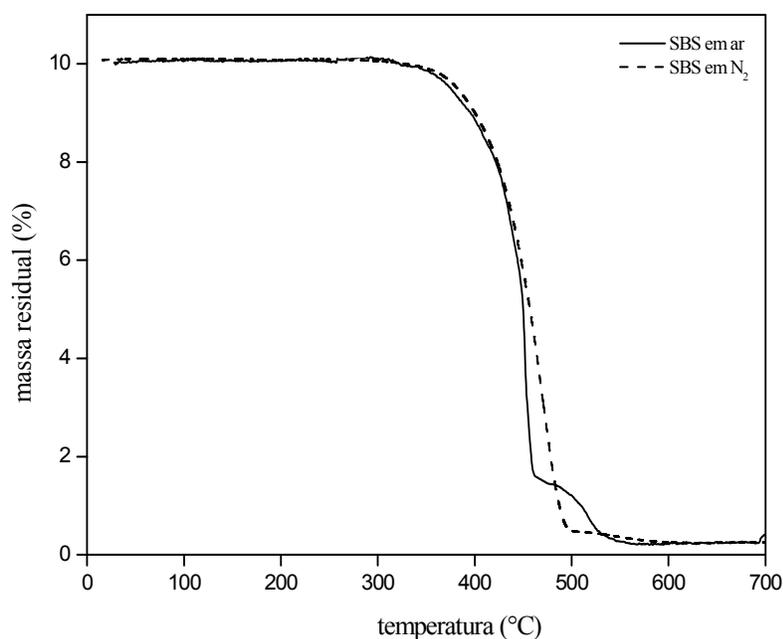
A curva de DSC do polímero SBS está mostrada na Figura 15. Observou-se um evento a -18 °C, que foi atribuído à transição vítrea (T<sub>g</sub>) do polímero.



**Figura 15.** Curva de DSC do SBS. Taxa de aquecimento: 5 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.

#### 4.1.1.3 Análise Termogravimétrica

A Figura 16 mostra as curvas termogravimétricas do polímero SBS em atmosfera oxidativa e inerte. Em atmosfera oxidativa foram observados dois eventos de decomposição. O primeiro evento apresentou temperatura de decomposição de 464 °C e o segundo evento apresentou temperatura de 543 °C. A temperatura inicial de decomposição do SBS em ar foi 334 °C e a final foi de 593 °C. O teor de resíduo obtido foi de 0,2%. Já em atmosfera inerte observou-se apenas um único evento de decomposição a 496 °C. As temperaturas inicial e final de decomposição foram 358 e 512 °C, respectivamente. O resíduo obtido no final do ensaio em atmosfera de nitrogênio foi de aproximadamente 0,4%.



**Figura 16.** Curvas termogravimétricas do SBS em ar e N<sub>2</sub>. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo do gás: 50 mL/min.

Este estudo da degradação térmica do SBS se faz necessário a fim de que se possa analisar o efeito da temperatura na decomposição do polímero, pois após este ser incorporado ao ligante asfáltico estará sujeito a condições extremamente agressivas como, por exemplo, os processos de usinagem, armazenamento e transporte do ligante em carretas aquecidas. Levando em consideração o fato de que as condições térmicas dos ensaios de termogravimetria utilizados nesta pesquisa são excessivas em comparação as condições nas quais o ligante asfáltico é submetido, pode-se dizer que o

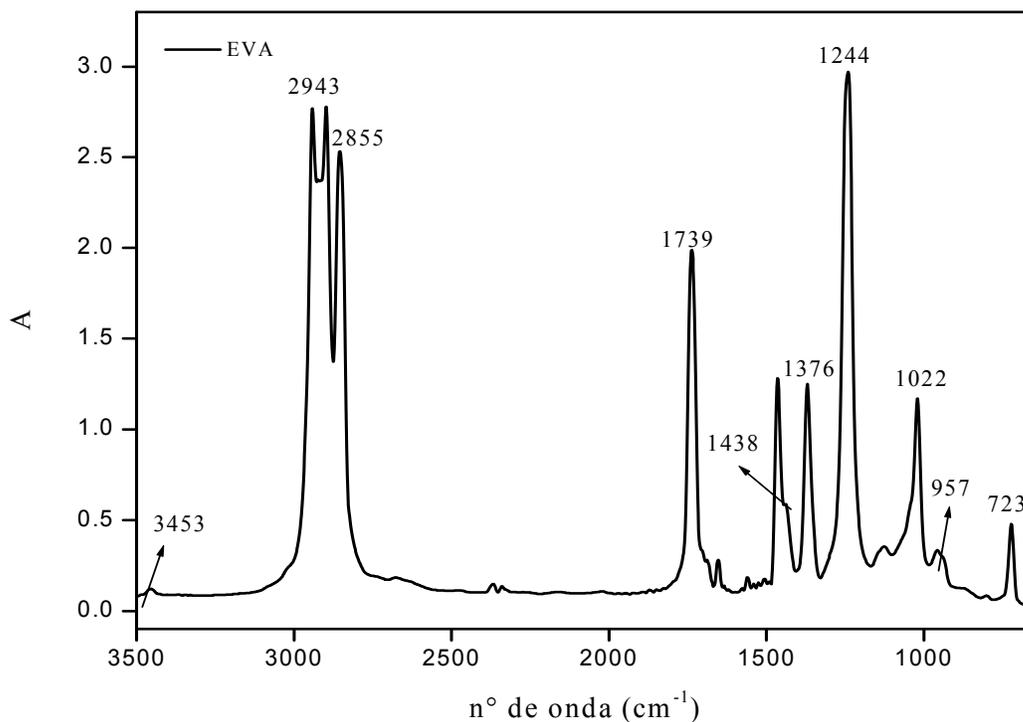
polímero SBS apresenta uma boa resistência térmica, sendo então adequado utilizá-lo como modificador de asfaltos.

As curvas termogravimétricas mostraram que até a temperatura de aproximadamente 330 °C o SBS permanece estável e não há perda de massa detectável por volatilização, tanto em atmosfera inerte como na presença de oxigênio. O oxigênio parece atuar em temperaturas mais elevadas.

#### 4.1.2 Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila

##### 4.1.2.1 Infravermelho

O copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA) foi caracterizado através de seu espectro na região do infravermelho (Figura 17). A Tabela 5 apresenta as atribuições das bandas mais representativas encontradas para a caracterização do EVA.



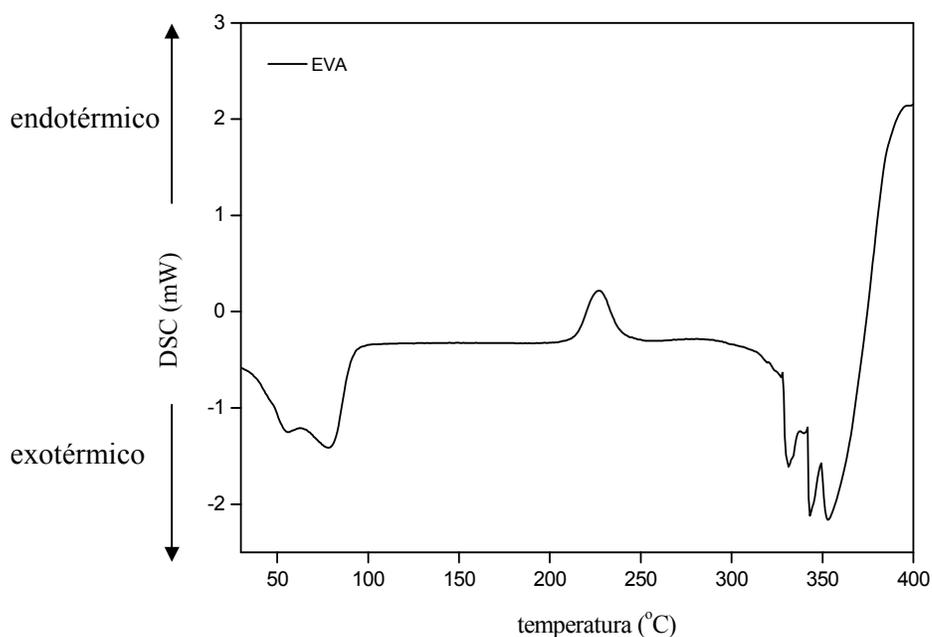
**Figura 17.** Espectro de infravermelho do filme do copolímero EVA.

**Tabela 5.** Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do polímero EVA (Silva e Roman, 2002)\*.

Atribuições	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )*	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> ) (EVA)
δC-H	748	723
v C-C do grupo (CH <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup>	944	957
v <sub>sim</sub> C-O-C	1022	1022
v <sub>ass</sub> C-O-C	1244	1244
δCH <sub>3</sub>	1378	1376
δCH <sub>2</sub>	1442	1438
v C=O	1740	1739
v C-H (CH <sub>2</sub> )	2864 e 2940	2855 e 2953
v C=O	3380 - 3450	3450

#### 4.1.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

A curva de DSC do polímero EVA está mostrada na Figura 18.



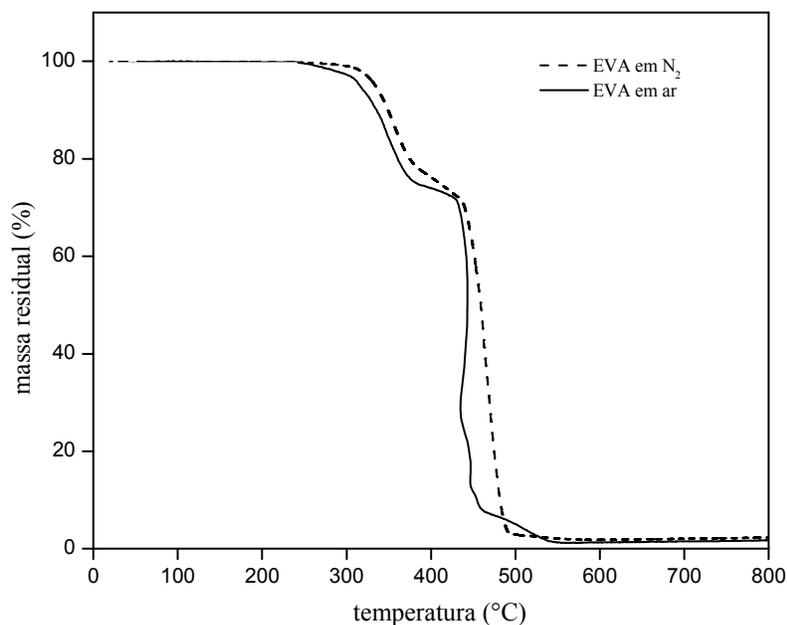
**Figura 18.** Curva de DSC do EVA. Taxa de aquecimento: 5 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.

Observam-se cinco picos endotérmicos. O primeiro evento à temperatura de aproximadamente 54 °C é referente à transição vítrea do polímero EVA. O pico que

aparece em 77 °C (sobrepeso) é referente à fusão do polímero (Lucena, 2005). Constatou-se também a presença de três picos consecutivos (330, 342 e 352 °C), provavelmente relativos à formação de produto decorrente da decomposição do EVA. Desse modo, pode-se dizer que o polímero EVA apresenta uma boa resistência térmica, sendo então adequado utilizá-lo como modificador de asfaltos.

#### 4.1.2.3 Análise Termogravimétrica

A Figura 19 mostra as curvas termogravimétricas do polímero EVA em atmosfera oxidativa e inerte. Foram observados dois eventos de decomposição: o primeiro envolvendo a formação de ácido acético e o segundo atribuído à degradação da cadeia principal do polímero. Estes eventos ocorreram em temperaturas diferentes em atmosfera oxidativa (376 e 461 °C) e inerte (370 e 493 °C), observando-se assim que a presença de oxigênio acelera os processos de degradação.



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

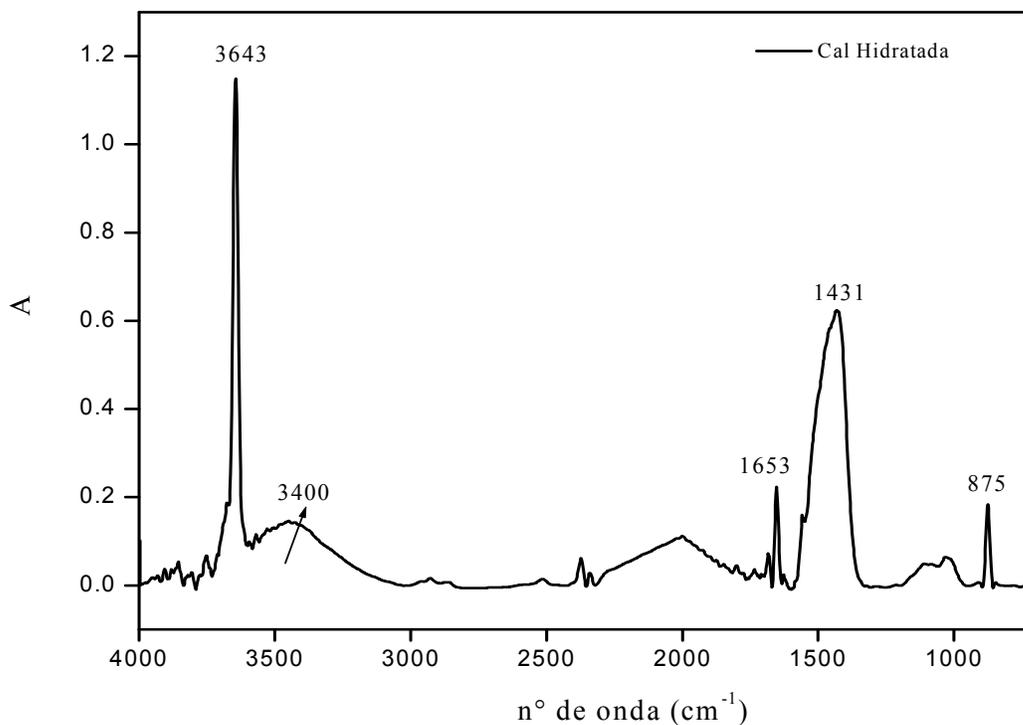
Vásquez e col. (2006) sugerem que os mecanismos de degradação do grupo acetato de vinila e dos grupos hidrocarbonetos presentes na cadeia polimérica do EVA ocorrem separadamente e sem correlações.

## 4.2 Caracterização dos Aditivos

### 4.2.1 Cal Hidratada

#### 4.2.1.1 Infravermelho

A Figura 20 mostra o espectro de infravermelho da cal hidratada. Esta análise foi realizada como uma ferramenta na identificação dos principais grupos constituintes da cal.

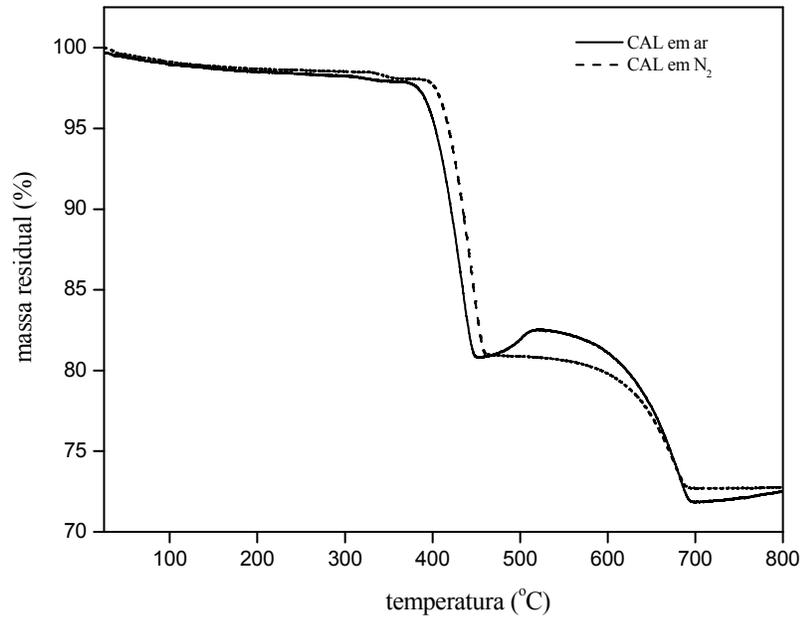


**Figura 20.** Espectro de absorção na região do infravermelho (em pastilha de KBr) da cal hidratada.

Através do espectro de infravermelho observa-se a presença do hidróxido de cálcio (banda em  $3643\text{ cm}^{-1}$ ), atribuída a vibrações de estiramento de grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ). A região de  $3400$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$  e a banda em  $1653\text{ cm}^{-1}$  referem-se a estiramentos da água. A presença de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) é destacada devido aos picos referentes aos estiramentos de grupos carbonatos em  $1431\text{ cm}^{-1}$  e  $875\text{ cm}^{-1}$  (Saikia e col., 2002.)

#### 4.2.1.2 Análise Termogravimétrica

A Figura 21 mostra as curvas termogravimétricas da cal hidratada em atmosfera oxidativa e inerte.



**Figura 21.** Curvas termogravimétricas da cal hidratada em ar e N<sub>2</sub>. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo do gás: 50 mL/min.

O primeiro evento deve-se a evaporação da água livre e perda de água combinada. O segundo evento de decomposição observado nas curvas termogravimétricas se deve a liberação de óxidos de cálcio (cal virgem) e anidridos carbônicos (CO<sub>2</sub>). O resíduo final decorrente da decomposição total foi elevado devido ao fato de ainda existir a presença de alguns minerais.

O calcário, depois de extraído, selecionado e moído, é submetido a elevadas temperaturas em fornos industriais em um processo conhecido como calcinação, que dá origem ao CaO (óxido de cálcio: cal) e ao CO<sub>2</sub> (gás carbônico). A Equação 19 indica a reação química dessa calcinação:



Para essa reação ocorrer a temperatura do forno da caieira (indústria produtora de cal) deve ser de, no mínimo, 850 °C, mas a eficiência total da calcinação se dá a temperatura de 900 a 1000 °C. Para a obtenção da cal hidratada é necessário promover a reação da cal virgem com a água. Essa reação é expressa pela Equação 20.



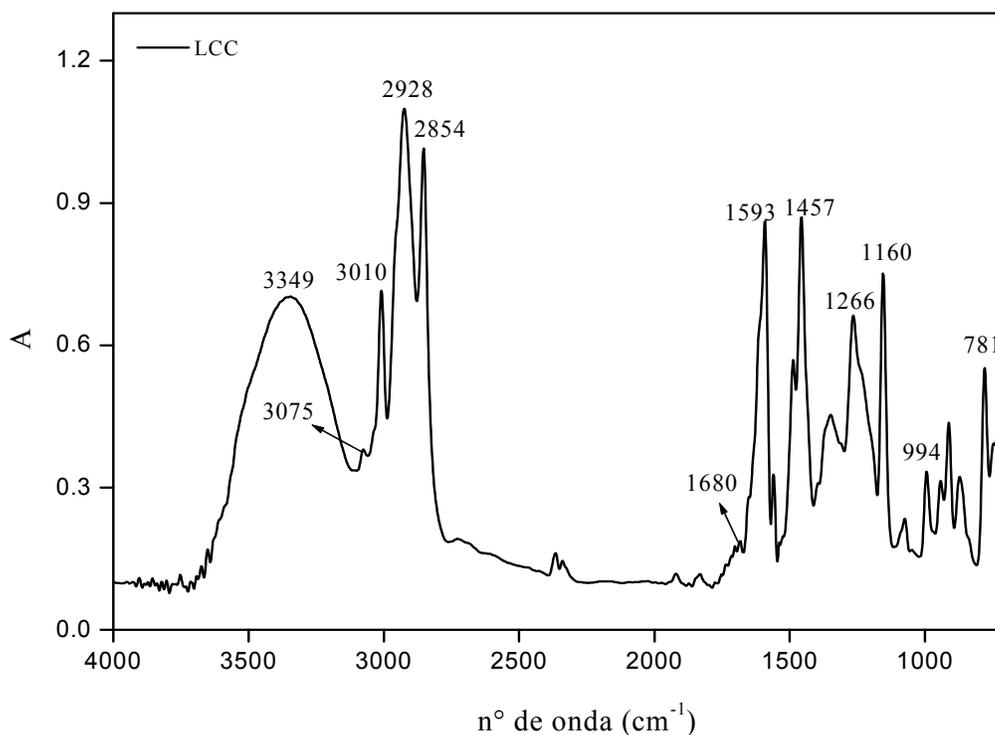
Estes comportamentos podem estar associados ao fato de a cal hidratada ter a habilidade de reduzir o envelhecimento da mistura asfáltica através da interação com compostos polares reativos presentes no ligante, reduzindo produtos da oxidação do tipo carboxil formados durante o envelhecimento e reduzindo a razão dos asfaltenos pelos produtos da oxidação formados (Little, 1996).

Verificando que a cal suporta temperaturas elevadas desde a sua produção o estudo da sua degradação térmica se faz necessário a fim de que se possa analisar o efeito da temperatura em sua decomposição, uma vez que ao ser incorporada ao ligante asfáltico a cal estará sujeita a condições de temperaturas elevadas como, por exemplo, os processos de usinagem, armazenamento e transporte do ligante. Então, pode-se dizer que a cal apresenta uma boa resistência térmica, sendo então adequada a sua incorporação aos ligantes asfálticos.

#### 4.2.2 Líquido da Castanha de Caju

##### 4.2.2.1 Infravermelho

A Figura 22 mostra o espectro FTIR do líquido da castanha de caju (LCC), estando às atribuições das bandas de absorção mais importantes sintetizadas na Tabela 6.



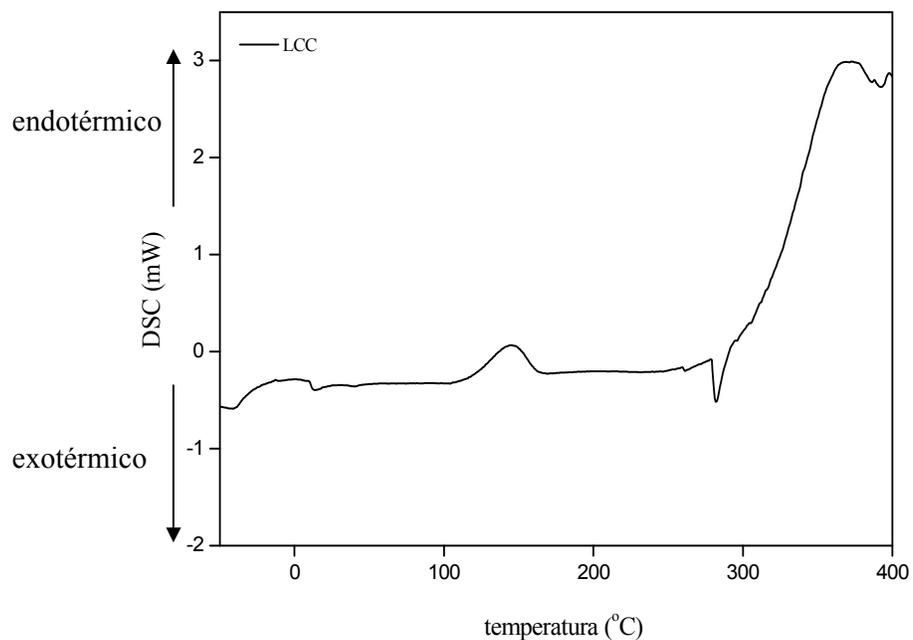
**Figura 22.** Espectro de infravermelho (em pastilha de KBr) do LCC.

**Tabela 6.** Atribuição das bandas de absorção do LCC (Bhunia e col.,1999)\*.

Atribuições	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )*	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> ) (LCC)
$\delta$ CH do anel (3H adj)	779	781
$\delta_{\text{assim}}$ CH <sub>2</sub> de olefina	995	994
$\nu$ (C-O) fenol	1155	1160
$\nu$ (C-O) fenol + $\tau$ (CH <sub>2</sub> ) + $\omega$ (CH <sub>2</sub> ) da cadeia alquílica	1265	1266
$\delta_s$ (CH <sub>2</sub> ), $\delta_{\text{ass}}$ (CH <sub>3</sub> ) da cadeia alquílica	1456	1457
$\nu$ (C=C) aromático	1591	1593
$\nu$ (C=C)	1652	1680
$\nu_{\text{sim}}$ (CH <sub>2</sub> ) alifático do grupo CH <sub>2</sub>	2853	2854
$\nu_{\text{ass}}$ (CH <sub>2</sub> ) alifático do grupo CH <sub>2</sub>	2925	2928
$\nu$ (CH) aromático	3008	3010
$\nu$ (CH)	3076	3075

#### 4.2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Figura 23 mostra a curva de DSC do LCC.

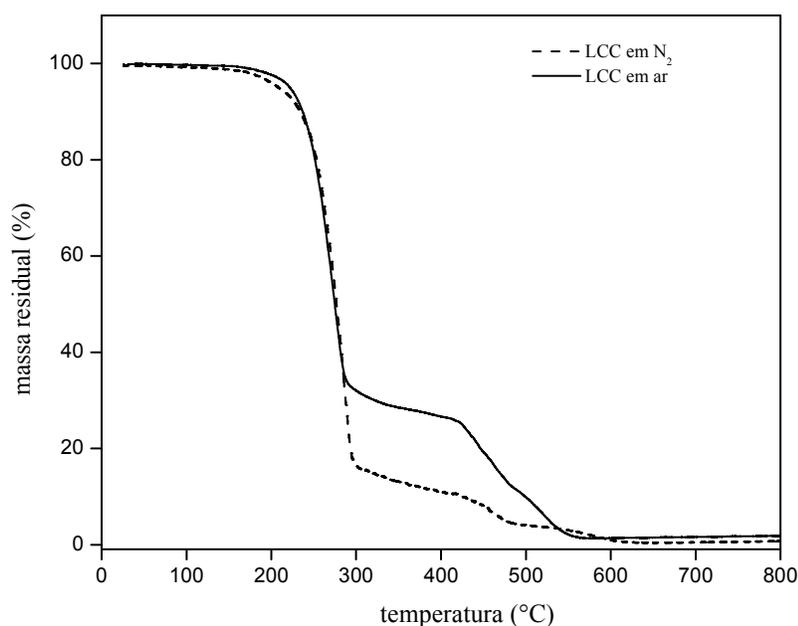


**Figura 23.** Curva de DSC do LCC. Taxa de aquecimento: 5 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.

Observaram-se dois eventos: (1) o primeiro evento a 145 °C, exotérmico, atribuído à cura residual de material polimérico adquirido naturalmente ou durante a extração do líquido da castanha de caju; e (2) o segundo evento a 282 °C, endotérmico, devido à perda de componentes voláteis ou mudança química na composição da amostra analisada (Aziz e Ansell, 2004).

#### 4.2.2.3 Análise Termogravimétrica

A Figura 24 mostra as curvas termogravimétricas do LCC em atmosfera oxidativa e inerte. Observa-se uma perda de produtos voláteis até 100 °C e em seguida dois eventos associados aos processos de decomposição (reação de descarboxilação e primeiro estágio de decomposição).



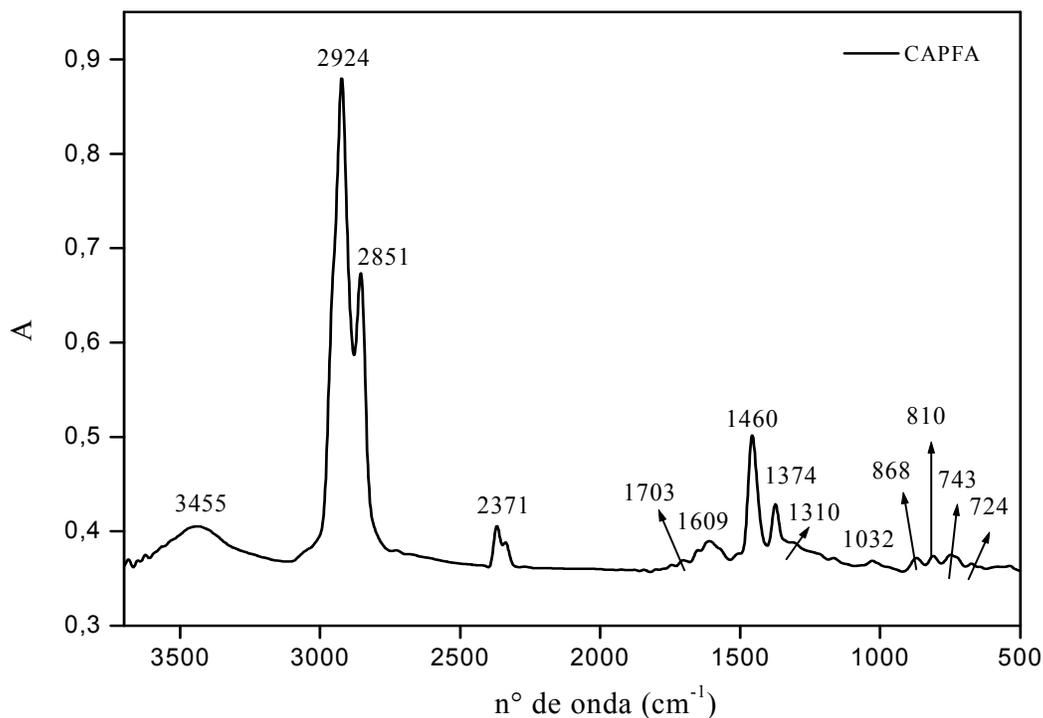
**Figura 24.** Curvas termogravimétricas do LCC em ar e N<sub>2</sub>. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo do gás: 50 mL/min.

### 4.3 Caracterização do Cimento Asfáltico de Petróleo

#### 4.3.1 Infravermelho

A Figura 25 mostra o espectro FTIR do CAPFA, estando às atribuições das bandas de absorção mais importantes sintetizadas na Tabela 7. Esta análise foi realizada apenas como uma ferramenta na identificação dos principais grupos constituintes do

CAPFA, comparando este ligante com os já citados na literatura (<sup>a</sup>Ouyang e col., 2006; Lamontagne e col., 2001; Masson e col., 2001).



**Figura 25.** Espectro na região do infravermelho do CAPFA.

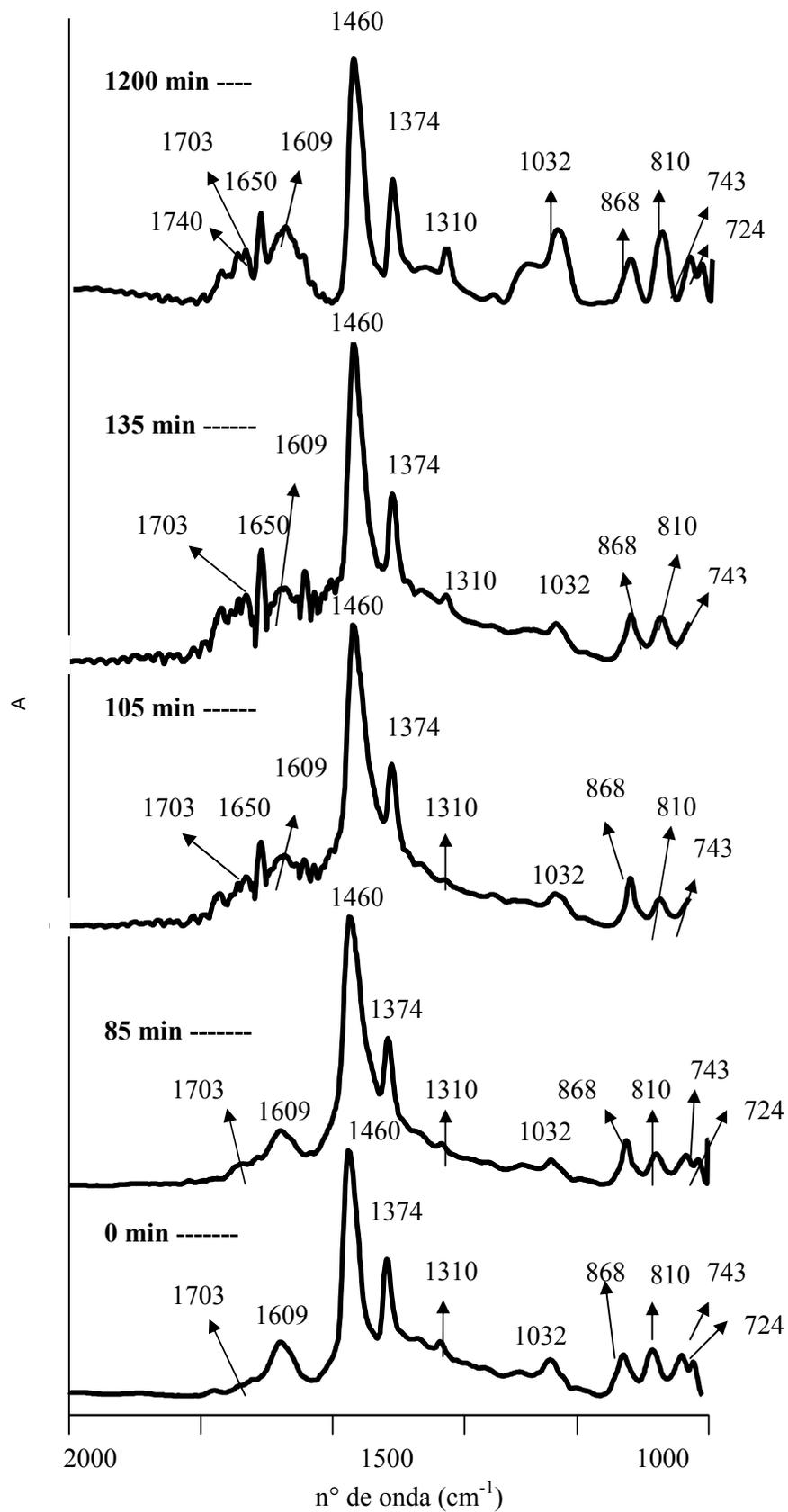
**Tabela 7.** Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do CAP (<sup>a</sup>Ouyang e col., 2006; Lamontagne e col.; 2001; Masson e col., 2001)\*.

Atribuições	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )*	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> ) (CAPFA)
$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n > 4	722	724
$\delta$ C-H em aromáticos substituídos	746, 814 e 874	743, 810 e 868
$\nu$ S=O	1030	1032
$\nu$ SO <sub>2</sub>	1310	1310
$\delta_{sim}$ CH <sub>3</sub>	1376	1374
$\delta_{ass}$ CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	1460	1460
$\nu$ C=C	1600	1609
$\nu$ C=O	1700	1703
$\nu$ C-H (CH <sub>2</sub> )	2860	2851
$\nu$ C-H (CH <sub>3</sub> )	2920	2924
$\nu$ O-H	3450	3455

#### **4.3.1.1 Mudanças Estruturais Decorrentes do Envelhecimento Oxidativo**

O CAPFA após o envelhecimento RTFOT e PAV foi também caracterizado analisando-se os espectros na região do infravermelho (Figura 26).

À medida que se aumentou o tempo de aquecimento do ligante asfáltico, principalmente após o envelhecimento PAV, observou-se um aumento da absorção da banda na faixa de carbonilas ( $1703\text{ cm}^{-1}$ ) e, a partir daí, a evolução de substâncias oxigenadas (cetonas, anidridos e ácidos carboxílicos). A evolução de sulfóxidos (aumento da banda em  $1032\text{ cm}^{-1}$ ) oscilou entre 0 e 135 minutos de envelhecimento. Sabe-se que os grupos decorrentes do processo de envelhecimento do ligante asfáltico, formados por ácidos carboxílicos, cetonas, sulfóxidos e anidridos (Masson e col., 2001), interagem fortemente, ocasionando um aumento na viscosidade e nas propriedades de fluxo do ligante.



**Figura 26.** Espectros FTIR-ATR do CAPFA antes e após o RTFOT (0, 85, 105 e 135 min) e PAV (1200 min).

### 4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  para o CAPFA são mostrados nas Figuras 27 e 28, respectivamente. As atribuições dos picos encontram-se nas Tabelas 8 e 9.

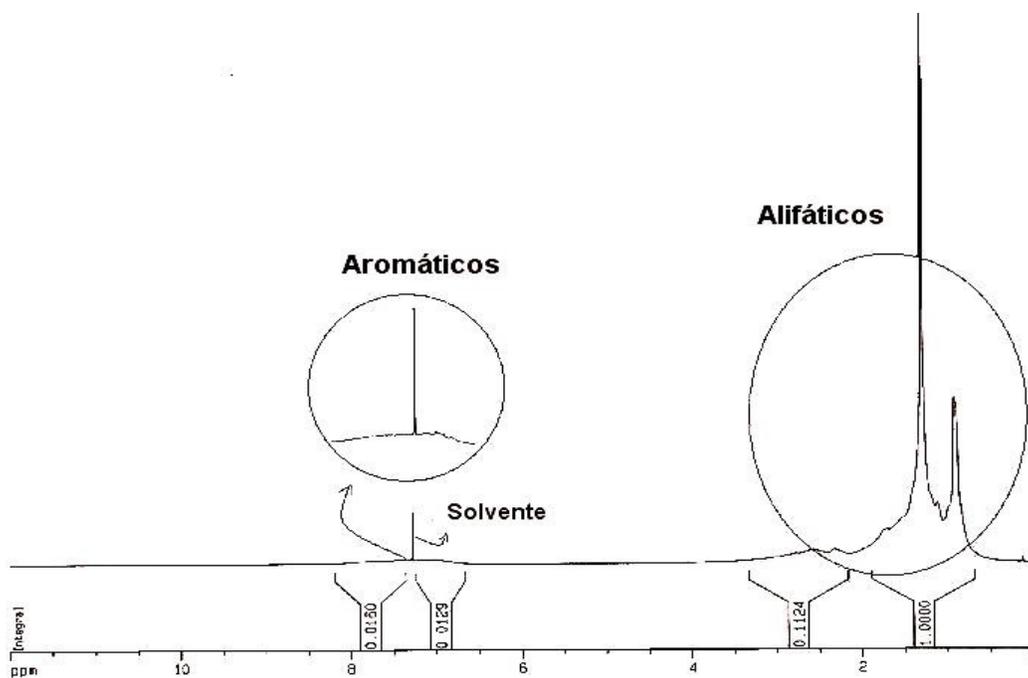


Figura 27. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do CAPFA.

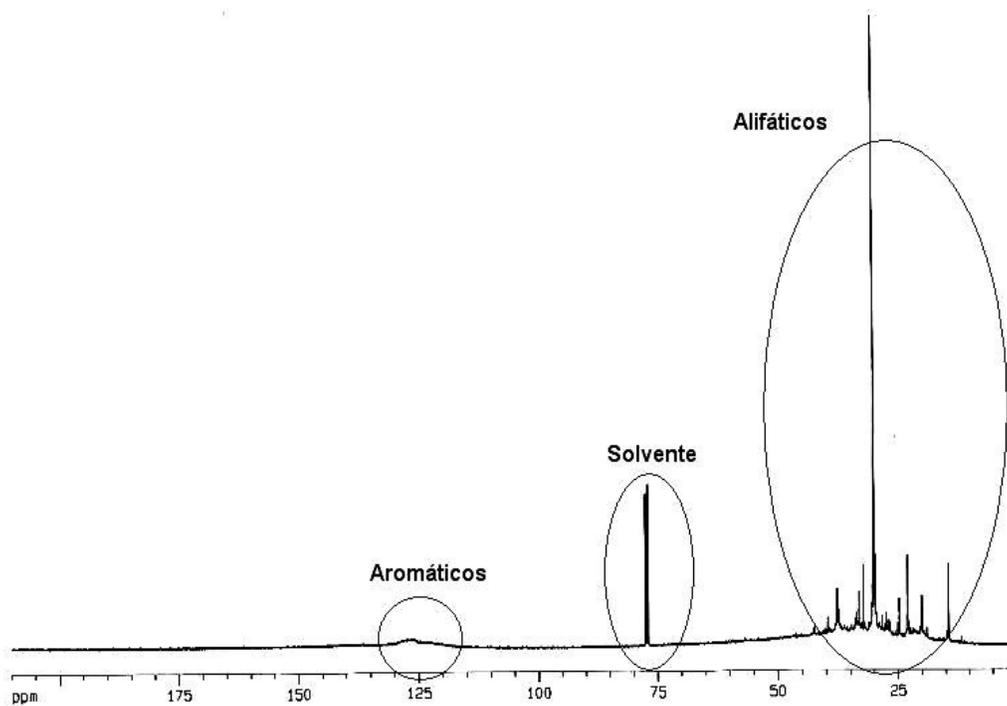
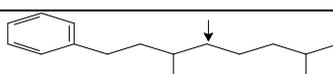
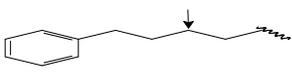
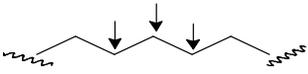
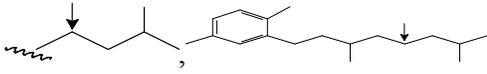
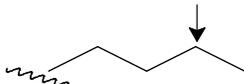
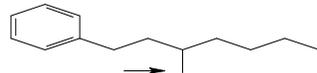
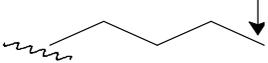


Figura 28. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do CAPFA.

**Tabela 8.** Atribuições dos picos do espectro RMN  $^1\text{H}$  do CAPFA (Shakirullah e col., 2006; Jennings e Pribanic, 1991)\*.

Descrição	Faixa/ppm*	Faixa/ppm (CAPFA)
Qualquer $\text{CH}_3$ , exceto $\alpha$ ou $\beta$ aromáticos; $\text{CH}_2$ em cicloalcanos e substituintes naftênicos	0 - 1,0	0,8 - 0,9
$\text{CH}_2$ em cadeia longa	1,0	1,3
$\text{CH}_2$ e $\text{CH}$ que não seja $\alpha$ aromático e $\text{CH}_3$ $\beta$ aromáticos	1,0 - 2,0	1,1
$\text{CH}_2$ $\beta$ aromáticos e de $\text{CH}$ em hidroaromáticos	1,5 - 2,0	1,7
H benzílicos e outros H alifáticos	2	2,1
Aromáticos	5 - 10	6 - 8

**Tabela 9.** Atribuições dos picos do espectro RMN  $^{13}\text{C}$  do CAPFA (Michon e col., 1997; Jennings e Pribanic, 1991)\*.

Descrição	Faixa/ppm*	Faixa/ppm (CAPFA)
	37,4	37,4
	30	29,9
	29,7	29,6
 e $\text{CH}_2$ -	24,5 - 24,9	24,7
	22,7	22,9
	19,7	19,8
	14	14,3

No espectro RMN  $^1\text{H}$  (Figura 27) a região de 0 a 2 ppm foi atribuída à região de prótons de natureza alifática e a região de 6 a 8 ppm foi atribuída à região de natureza aromática. Relacionando os picos obtidos para o CAPFA (Tabela 8) com os citados na literatura (Michon e col., 1997; Jennings e Pribanic, 1991), foi possível observar

características estruturais presentes no ligante relativas a compostos naftênicos, aromáticos e saturados.

Após avaliação do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 28) foram feitas as atribuições dos picos mais representativos (Tabela 9). A região alifática foi definida entre 5 e 50 ppm e a região aromática de 115 a 135 ppm. A região alifática apresentou-se melhor definida do que a região aromática, visto que a aromática apresentou picos alargados e mal definidos. O pico a aproximadamente 77 ppm foi atribuído ao clorofórmio utilizado na preparação da amostra.

A técnica de GATED inverso  $^{13}\text{C}$  foi utilizada para o cálculo dos parâmetros (% carbono aromático e % carbono alifático) do ligante. Na Tabela 10 estão inseridos os resultados do valor da percentagem de carbono aromático e alifático do CAPFA. Este cálculo é útil quando se deseja fazer uma distinção entre os asfaltos oriundos de fontes de petróleos diferentes (Lucena, 2005).

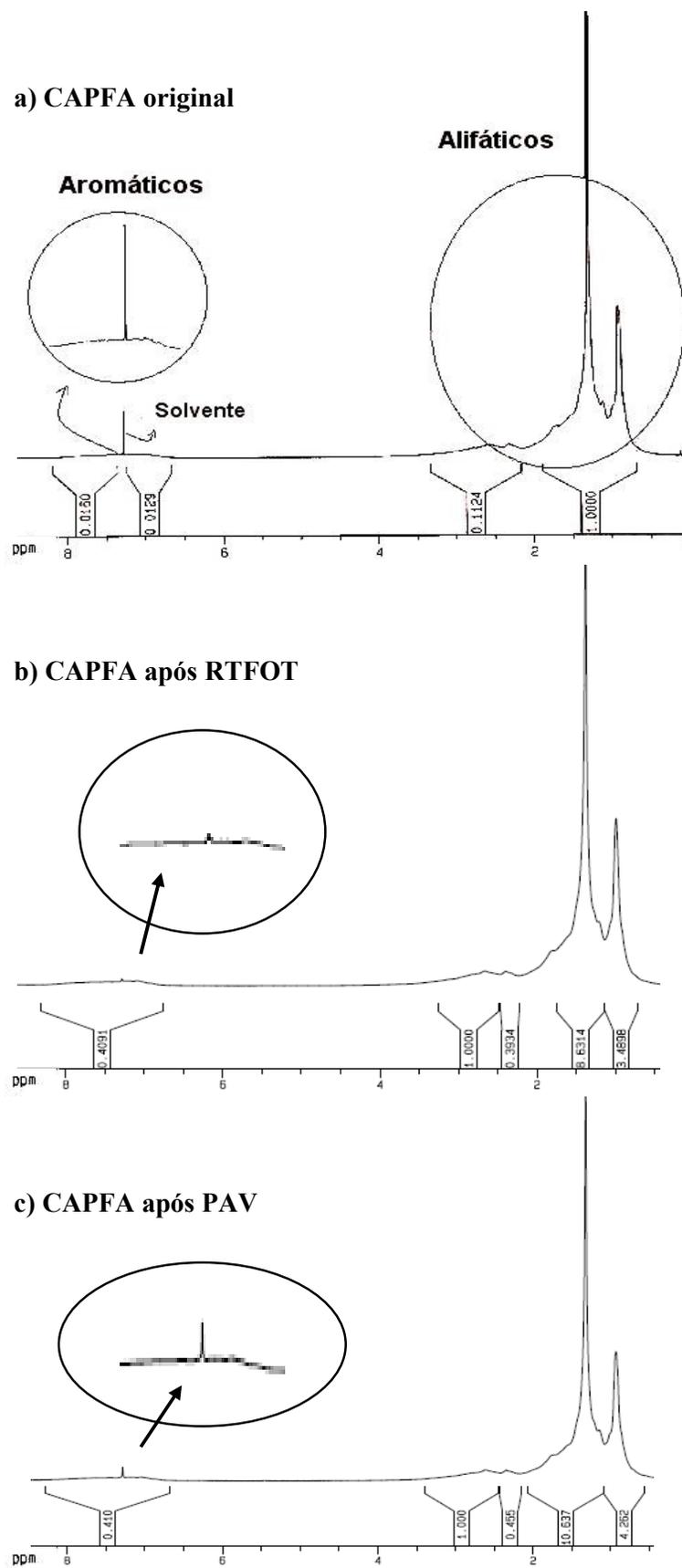
**Tabela 10.** Valores de carbono aromático e carbono alifático calculados a partir da técnica integrável de  $^{13}\text{C}$  GATED inverso.

<b>Amostra</b>	<b>% de carbono aromático</b>	<b>% de carbono alifático</b>
CAPFA	18,8	81,2

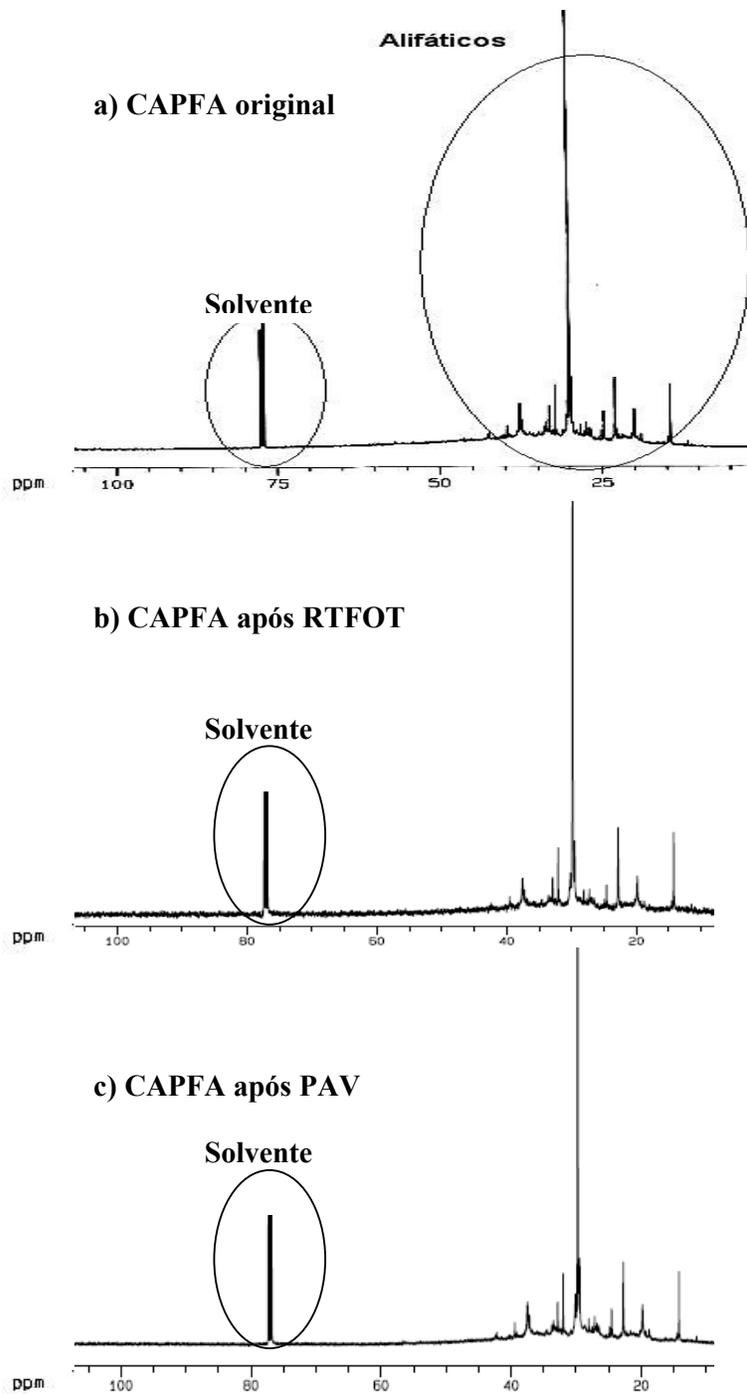
Sabe-se que os componentes aromáticos contribuem para a melhoria das propriedades físicas do ligante (Morales e col., 2004). Na presença de quantidades suficientes de resinas e aromáticos, os ligantes asfálticos exibem características de fluido Newtoniano, podendo apresentar uma consistência menos rígida. Quando a razão aromáticos/resinas não é suficiente para que ocorra a peptização das micelas, os asfaltenos podem associar-se e, assim sendo, os CAP's apresentam uma consistência mais rígida.

#### **4.3.2.1 Mudanças Estruturais Decorrentes do Envelhecimento Oxidativo**

Visando ilustrar a mudança da composição química do ligante asfáltico com o tempo, as Figuras 29 e 30 apresentam as variações observadas, obtidas através dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  do ligante asfáltico CAPFA, após a realização dos ensaios de envelhecimento RTFOT e PAV.



**Figura 29.** RMN  $^1\text{H}$  do CAPFA **(a)** original; **(b)** após RTFOT; e **(c)** após PAV.



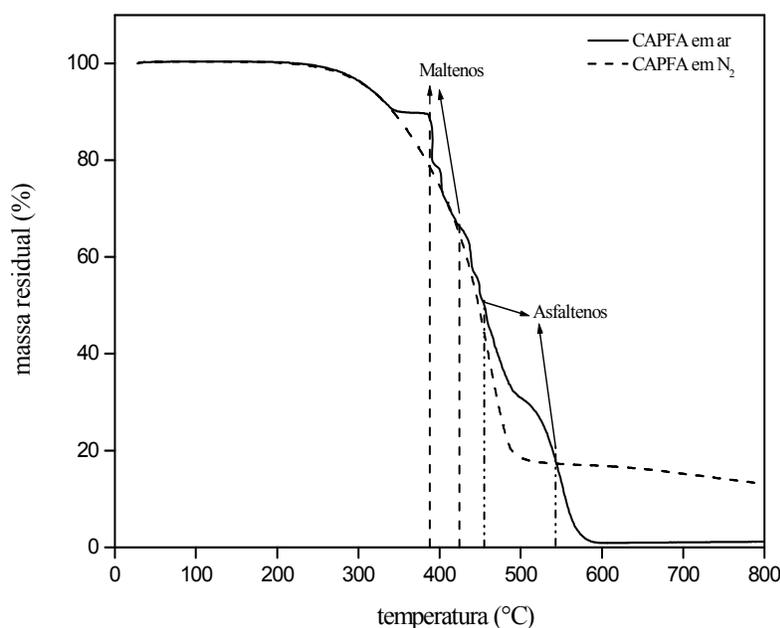
**Figura 30.** RMN  $^{13}\text{C}$  do CAPFA (a) original; (b) após RTFOT; e (c) após PAV.

Verifica-se que não surgiram novas bandas nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 29) do ligante asfáltico após o processo de envelhecimento induzido. Entretanto, observou-se de acordo com o tempo de envelhecimento uma sutil variação da banda encontrada na região de 7 ppm, referente a um aumento de aromáticos, o que justifica o

fato de o ligante se tornar mais rígido depois de envelhecido (Tonial, 2001). Nos espectros de carbono 13 (Figura 30) não se observaram diferenças antes e após o processo de envelhecimento oxidativo.

#### 4.3.3 Análise Termogravimétrica

A Figura 31 mostra as curvas termogravimétricas do CAPFA em atmosfera oxidativa e inerte. Na atmosfera oxidativa o CAPFA apresentou quatro eventos de decomposição e na atmosfera inerte apenas um único evento. É possível associar que em atmosfera oxidativa os dois primeiros eventos estão relacionados à decomposição dos componentes da fase maltênica do ligante, e os dois últimos eventos à decomposição dos asfaltenos (Lucena e col., 2004).



**Figura 31.** Curvas termogravimétricas do CAPFA em ar e  $N_2$ . Taxa de aquecimento: 10  $^{\circ}C/min$ . Fluxo do gás: 50 mL/min.

A curva termogravimétrica obtida em atmosfera oxidativa para o CAPFA apresenta um comportamento característico da complexa estrutura química do betume, que é composta por estruturas de caráter insaturado que apresentam alta reatividade frente ao oxigênio (Lewandowski, 1994).

A Tabela 11 apresenta os valores das temperaturas de decomposição do ligante asfáltico CAPFA, obtidos a partir do cálculo da primeira derivada, e o valor das

percentagens de resíduos encontrados ao final do ensaio, em uma temperatura de aproximadamente 700 °C.

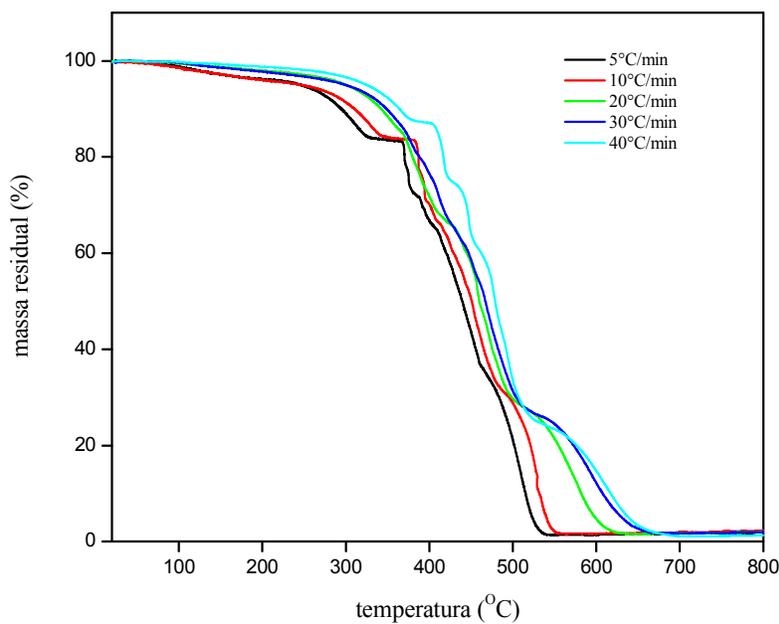
**Tabela 11.** Dados extraídos das curvas termogravimétricas do CAPFA em ar e N<sub>2</sub>.

Amostra	T <sub>d</sub> * em ar, °C				Resíduo em ar (%) a 700 °C	T <sub>d</sub> * em N <sub>2</sub> , °C	Resíduo em N <sub>2</sub> (%) a 700 °C
	Evento					Evento	
	1°	2°	3°	4°	único		
CAPFA	385	422	451	547	1,1	472	13

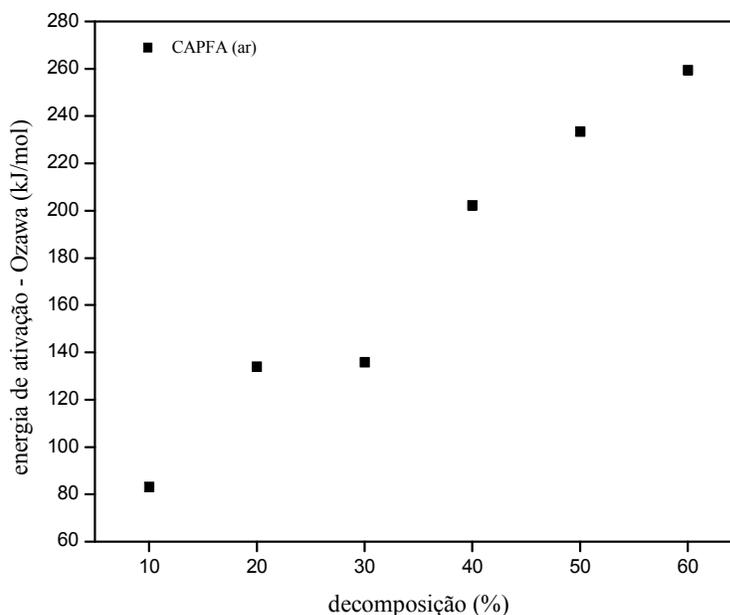
T<sub>d</sub>\* corresponde à temperatura de decomposição máxima calculada pela 1ª derivada das curvas termogravimétricas.

#### 4.3.3.1 Energia de Ativação

As Figuras 32 e 33 mostram as curvas do CAPFA em atmosfera oxidativa a várias taxas de aquecimento.



**Figura 32.** Curvas termogravimétricas do CAPFA a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera oxidativa.



**Figura 33.** Gráfico da energia de ativação em função da % de decomposição do CAPFA em atmosfera oxidativa.

A energia de ativação ( $E_a$ ) do CAPFA em atmosfera oxidativa foi calculada utilizando-se o método Ozawa e os valores obtidos estão listados na Tabela 12.

**Tabela 12.** Valores da energia de ativação do CAPFA em atmosfera oxidativa.

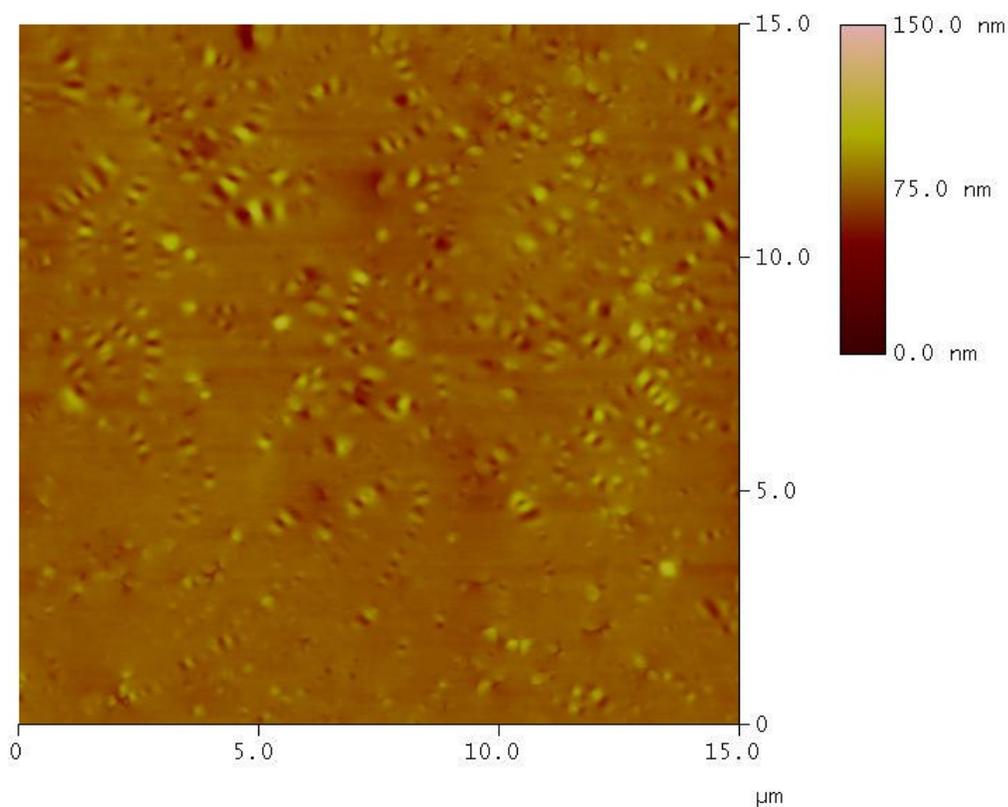
Decomposição (%)	$E_a$ em atmosfera oxidativa (kJ/mol)
10	83
20	134
30	136
40	202
50	234
60	260
70	419

Observa-se que a energia de ativação do ligante asfáltico CAPFA aumenta de acordo com o processo de decomposição. Este aumento da  $E_a$  pode estar relacionado aos produtos de decomposição formados, tais como peróxidos, hidroperóxidos entre outros (Lucena e col., 2004). Os valores da energia de ativação para as etapas de decomposição subsequentes não são representativos, uma vez que estes valores

correspondem a reações secundárias (decomposição e/ou oxidação do resíduo, por exemplo).

#### 4.3.4 Microscopia de Força Atômica

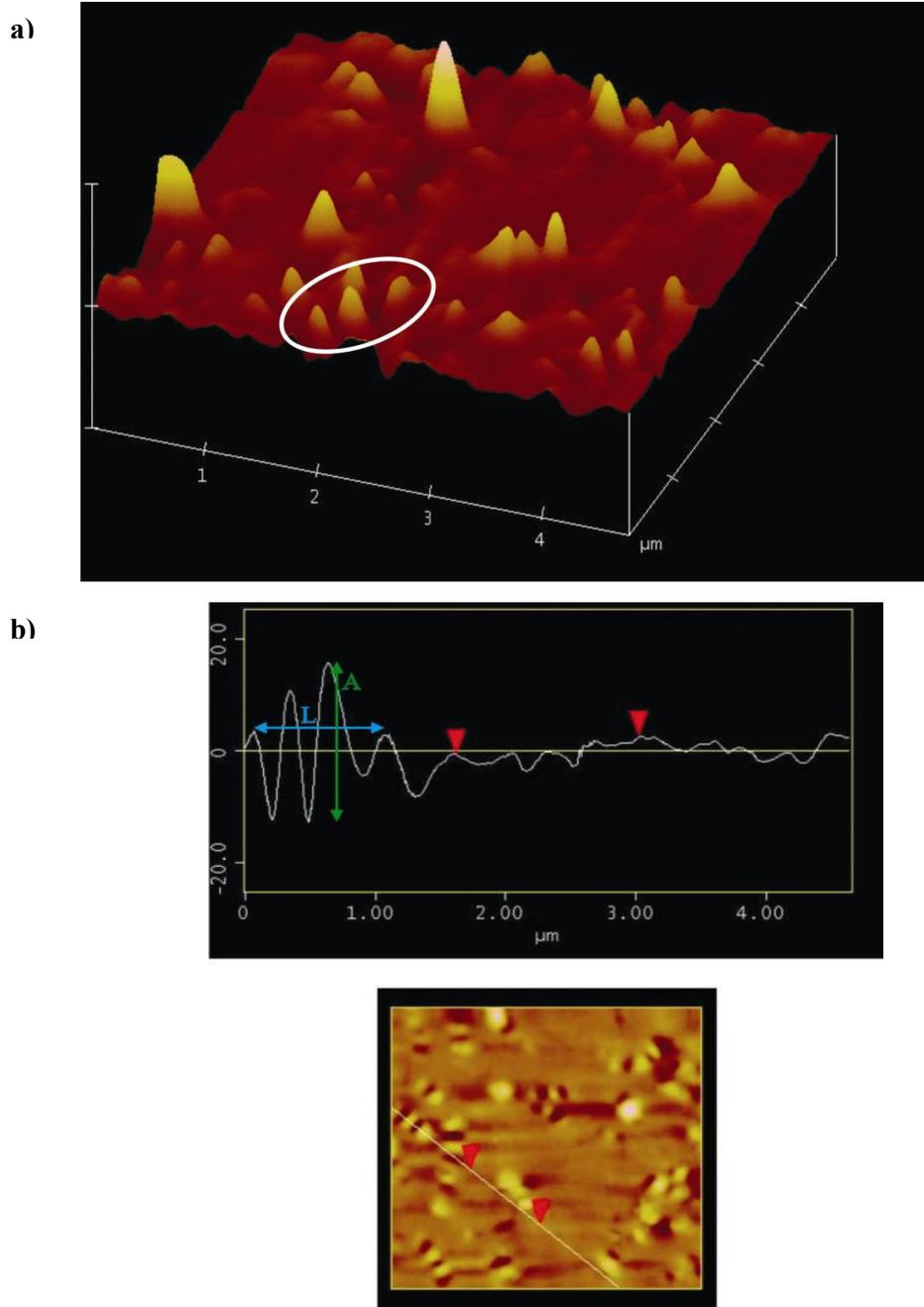
A imagem da Figura 34 apresenta uma área sobre a superfície do filme do ligante CAPFA depositado sobre a mica. Observa-se nesta imagem um perfil conhecido como “perfil de abelha”, atribuído à estrutura dos asfaltenos (Masson e col., 2006; Loeber e col., 1996).



**Figura 34.** Imagem do CAPFA sobre mica, obtida através da deposição de sua solução em clorofórmio PA, à concentração de 200 g/L. A fase com “perfil de abelha” (asfaltenos) é evidenciada na imagem.

Percebe-se que os asfaltenos encontram-se distribuídos uniformemente nos outros componentes do ligante asfáltico na região analisada, conforme citado na literatura (Fernandes, 2007). Este perfil é composto por regiões marcadas por uma ondulação na superfície da amostra, uma seqüência de elevações e vales, como pode ser visto na representação tridimensional mostrada na Figura 35 (a) e subsequente corte transversal da mesma imagem mostrada na Figura 11 (b). Foram analisadas a altura (A)

e largura (L) destas estruturas, com valores médios encontrados de aproximadamente  $0,037 \mu\text{m}$  e  $1,06 \mu\text{m}$  respectivamente (grandezas indicadas no corte transversal da Figura 11 (b)).



**Figura 35.** Imagens do CAPFA: **(a)** constituição tridimensional do “perfil de abelha” visualizado na Figura 32; e **(b)** corte transversal evidenciando o perfil de elevação e vale da fase (região marcada pela elipse branca).

#### 4.3.5 Separação das Principais Frações do CAP: Maltenos e Asfaltenos

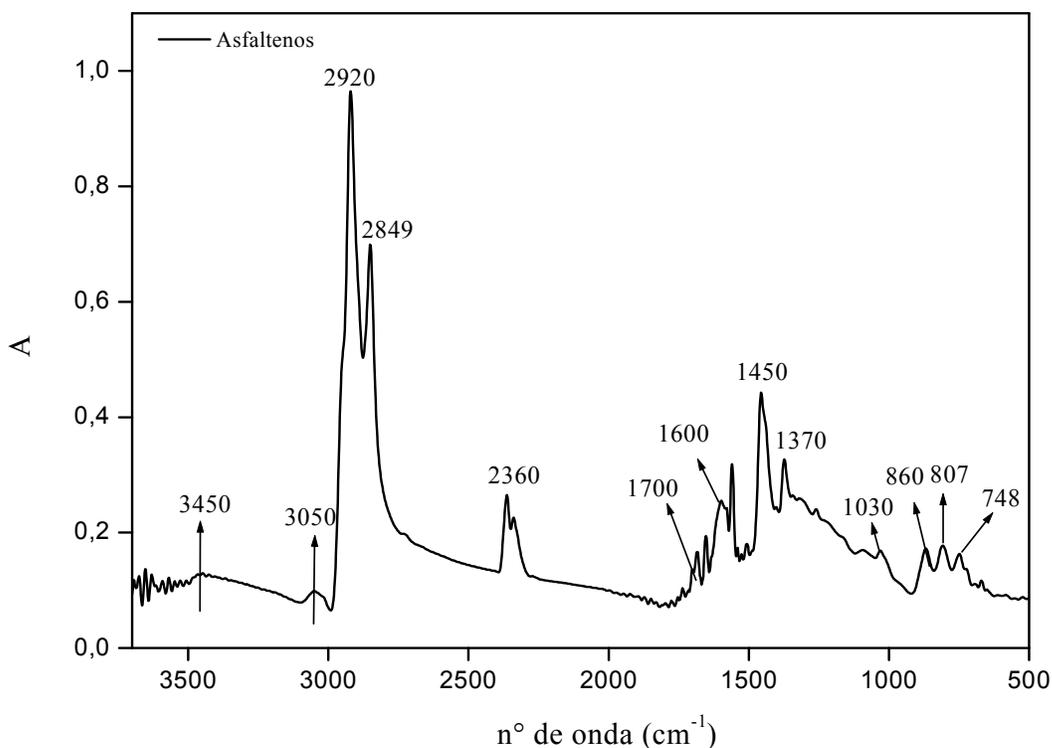
Partiu-se de 5,0 g do CAPFA com o solvente n-hexano na razão 1:40. Os ensaios foram realizados segundo a norma IP-143 (1989) e foram obtidas as seguintes porcentagens de asfaltenos e maltenos: 17,1% asfaltenos e 82,9% maltenos.

Através do fracionamento SARA, Feitosa e col. (2003) obtiveram 18% de asfaltenos para o ligante asfáltico oriundo do Campo Fazenda Alegre, o que comprova que os valores obtidos nesta separação de asfaltenos e maltenos realizada são válidos.

### 4.4 Caracterização do Principal Componente do CAP: os Asfaltenos

#### 4.4.1 Infravermelho

O espectro de infravermelho dos asfaltenos é mostrado na Figura 36.



**Figura 36.** Espectro de infravermelho em pastilha de KBr dos asfaltenos.

Observa-se absorção em 3050  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo a uma ligação dupla aromática e bandas em 2920 e 2849  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem a  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  (estiramento em um grupo alifático). Bandas próximas a 1450  $\text{cm}^{-1}$  e 1370  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à absorção do grupo metil ( $-\text{CH}_3$ ). A banda em 3050  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às vibrações axiais

de ligações C-H de carbonos  $sp^2$  de grupos aromáticos, enquanto a região de  $1600\text{ cm}^{-1}$  indica vibrações axiais das ligações C=C de grupos aromáticos. O pico de absorção em  $1030\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao grupo funcional sulfóxido ( $C_2SyO$ ). Além disso, duas outras bandas em  $807$  e  $860\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas com a deformação fora do plano do C-H aromático de um único átomo de hidrogênio adjacente. Uma outra banda em  $748\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à deformação fora do plano do C-H aromático de quatro átomos de hidrogênios adjacentes. Neste estudo não foi observada a presença de grupos C-N nos espectros dos asfaltenos. Andersen (1991), no entanto, identificou a presença destes grupos ao analisar seus espectros.

#### **4.4.2 Ressonância Magnética Nuclear**

Os espectros de RMN  $^1H$  e RMN  $^{13}C$  para os asfaltenos são mostrados nas Figuras 37 e 38, respectivamente.

No espectro de RMN  $^1H$  (Figura 37) verificou-se pico em 7,3 ppm indicativo de deslocamento químico de hidrogênio de grupos aromáticos e picos em 2,3; 1,7; 1,3; 0,9 e 0,1 ppm que correspondem a hidrogênios de grupos alifáticos. Já no espectro de RMN  $^{13}C$  (Figura 38) verificou-se a presença de pico na região de 126 ppm que corresponde ao deslocamento químico de carbono de grupos aromáticos; os picos 37,4; 33; 32; 30; 25; 23; 19,7 e 14,1 ppm indicam carbonos de grupos alifáticos.

Relacionando-se o espectro de RMN  $^{13}C$  dos asfaltenos com o do CAPFA (Figura 28) observa-se que a proporção relativa de aromáticos é maior nos asfaltenos, pois verifica-se que o pico representativo dos grupos aromáticos (126 ppm) é relativamente mais acentuado do que o observado no CAPFA. Quanto à proporção relativa de alifáticos, observa-se uma menor proporção nos asfaltenos, pois verifica-se que alguns grupos alifáticos estão menos representados nos asfaltenos (14 ppm e 33 ppm) que no CAPFA. Esta aromaticidade característica dos asfaltenos resulta em alterações da viscosidade, das propriedades reológicas e em mudanças de fase dos ligantes asfálticos. Observa-se que o carbono e o hidrogênio são os dois elementos principais. Os asfaltenos têm sido propostos como unidades repetidas de composição similar, onde cada unidade está ligada por forças intermoleculares e por cadeias alifáticas (Christopher e col., 1996; Ali e col., 1990; Yen e col., 1984).

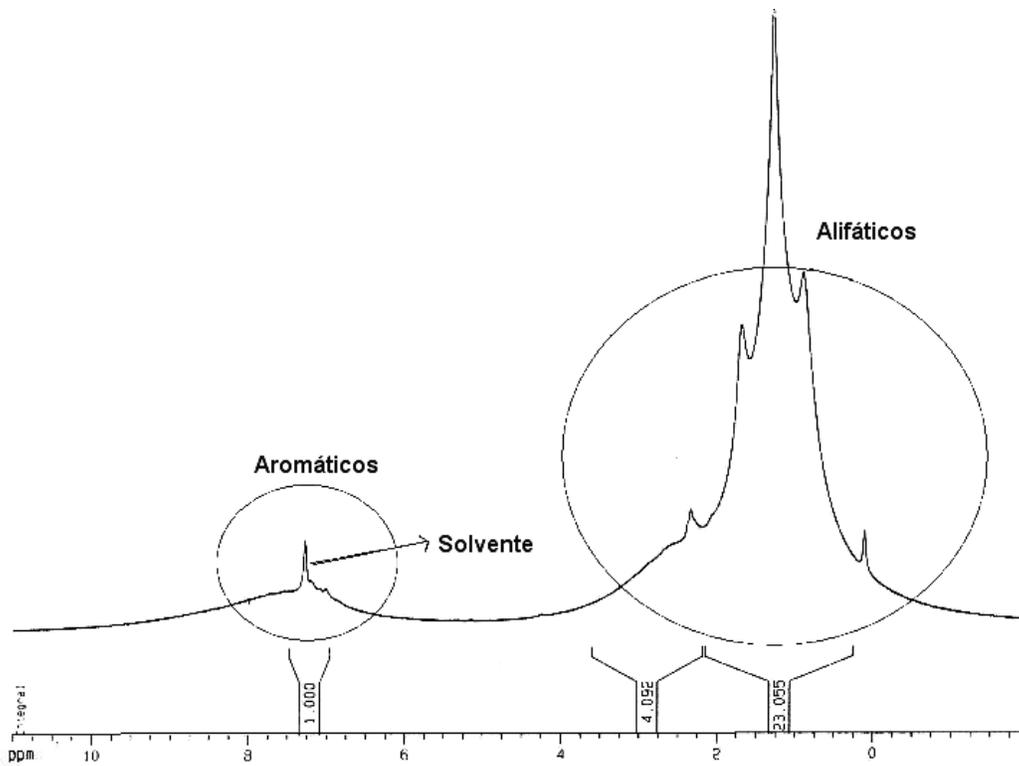


Figura 37. Espectro RMN  $^1\text{H}$  dos asfaltenos.

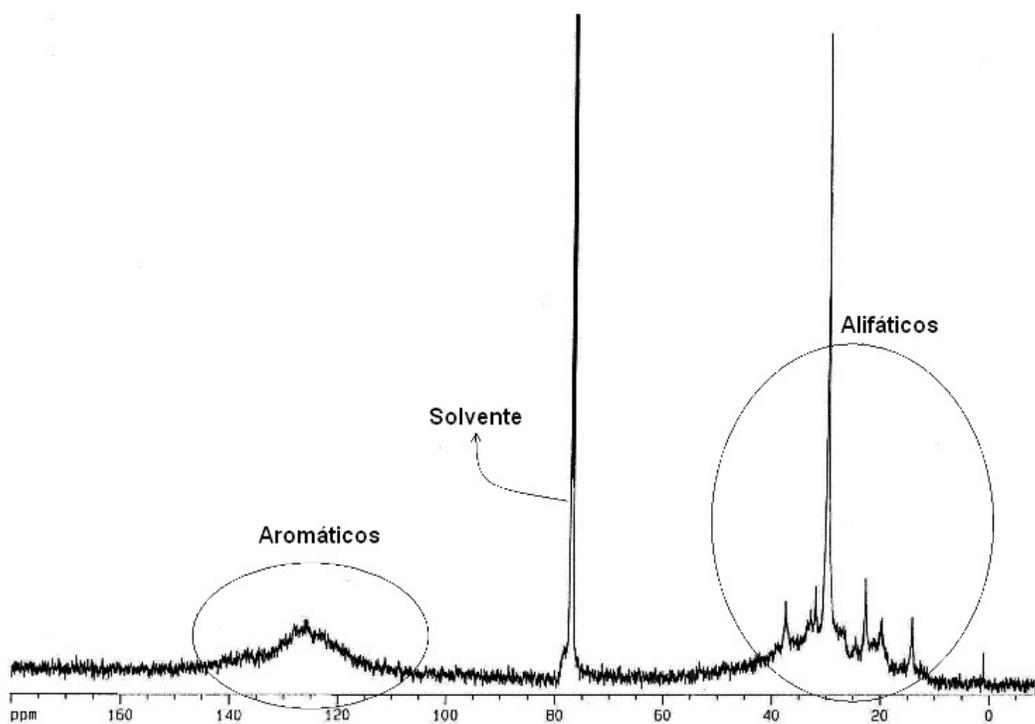
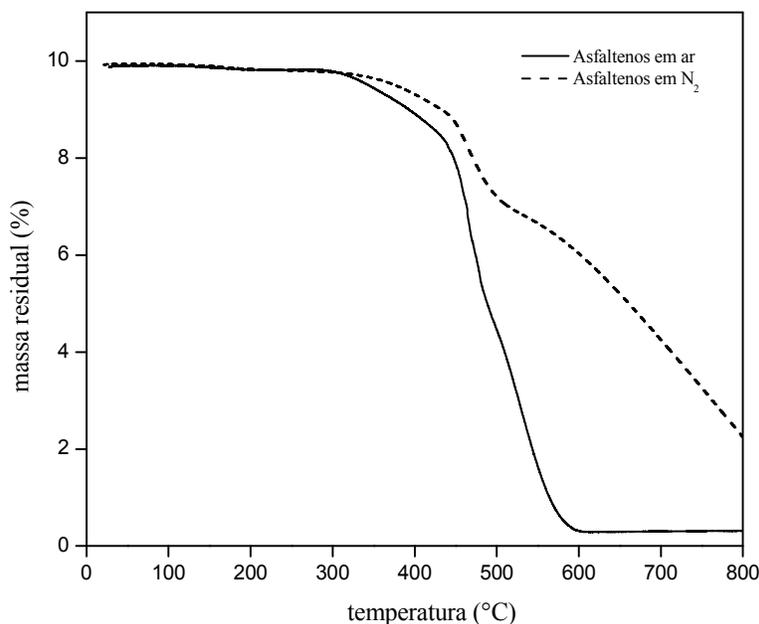


Figura 38. Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  dos asfaltenos.

#### 4.4.3 Análise Termogravimétrica

A Figura 39 mostra as curvas termogravimétricas dos asfaltenos em atmosfera oxidativa e inerte. Observa-se que ocorre apenas um único evento de decomposição em atmosfera inerte e dois eventos em atmosfera oxidativa.



**Figura 39.** Curvas termogravimétricas dos asfaltenos em ar e  $N_2$ . Taxa de aquecimento:  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Fluxo do gás:  $50\text{ mL}/\text{min}$ .

A Tabela 13 apresenta os valores das temperaturas de decomposição dos asfaltenos, obtidos a partir do cálculo da primeira derivada, e o valor das percentagens de resíduos encontrados ao final do ensaio, em uma temperatura de aproximadamente  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tabela 13.** Dados extraídos das curvas termogravimétricas dos asfaltenos em ar e  $N_2$ .

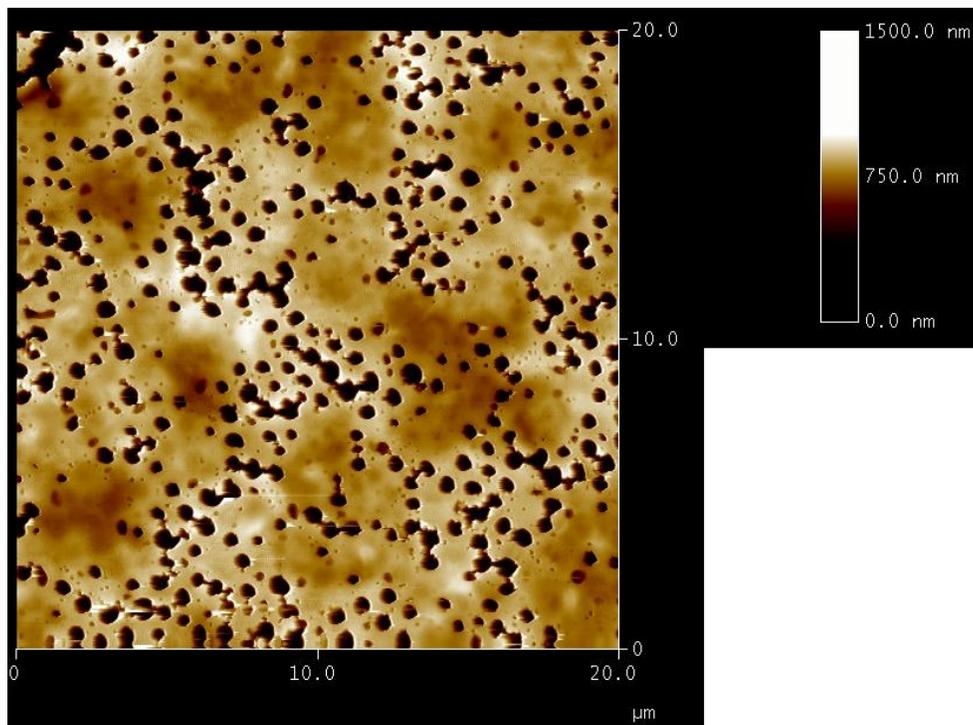
Amostra	$T_d^*$ em ar, $^\circ\text{C}$		Resíduo em ar (%) a $700\text{ }^\circ\text{C}$	$T_d^*$ em $N_2$ , $^\circ\text{C}$	Resíduo em $N_2$ (%) a $700\text{ }^\circ\text{C}$
	Evento			Evento	
	1 $^\circ$	2 $^\circ$	único		
Asfaltenos	464	554	1,3	464	41

$T_d^*$  corresponde à temperatura de decomposição máxima calculada pela 1 $^\text{a}$  derivada das curvas termogravimétricas.

#### 4.4.4 Microscopia de Força Atômica

##### 4.4.4.1 Comportamento dos Asfaltenos no CAPFA

A Figura 40 mostra a organização dos asfaltenos na presença de clorofórmio.



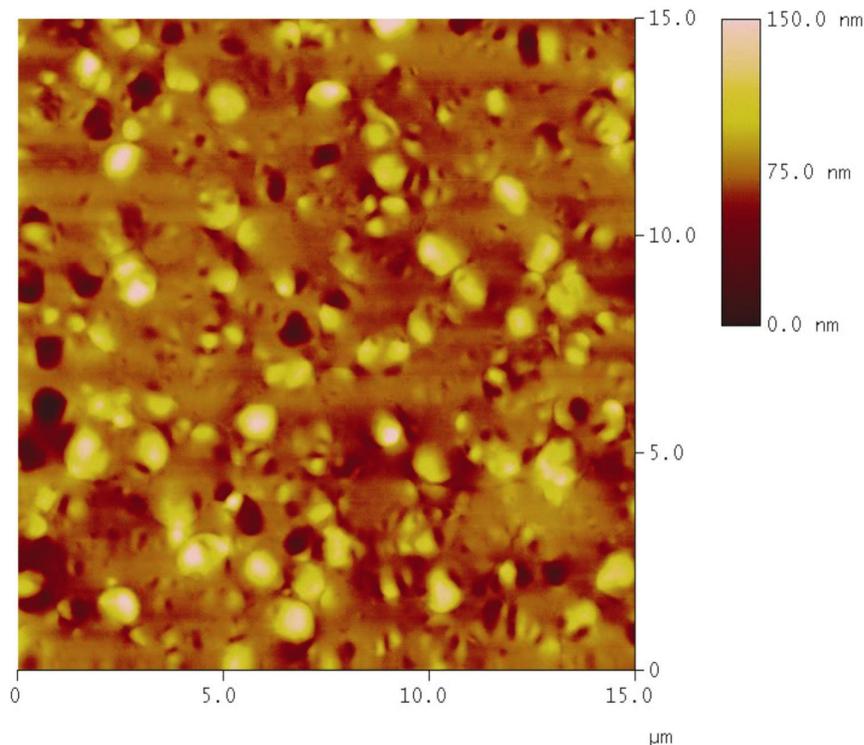
**Figura 40.** Organização dos asfaltenos do CAPFA em clorofórmio.

Os asfaltenos encontram-se, geralmente, estabilizados pelas resinas, existindo assim em um estado de perfeito equilíbrio coloidal. Além das resinas, alguns solventes orgânicos também podem estabilizar os asfaltenos, entre estes os solventes orgânicos benzênicos e o clorofórmio. Espectro RMN  $^1\text{H}$  dos asfaltenos (Figura 62) em clorofórmio refletem este comportamento.

##### 4.4.4.2 Comportamento dos Asfaltenos no CAPFA modificado por EVA

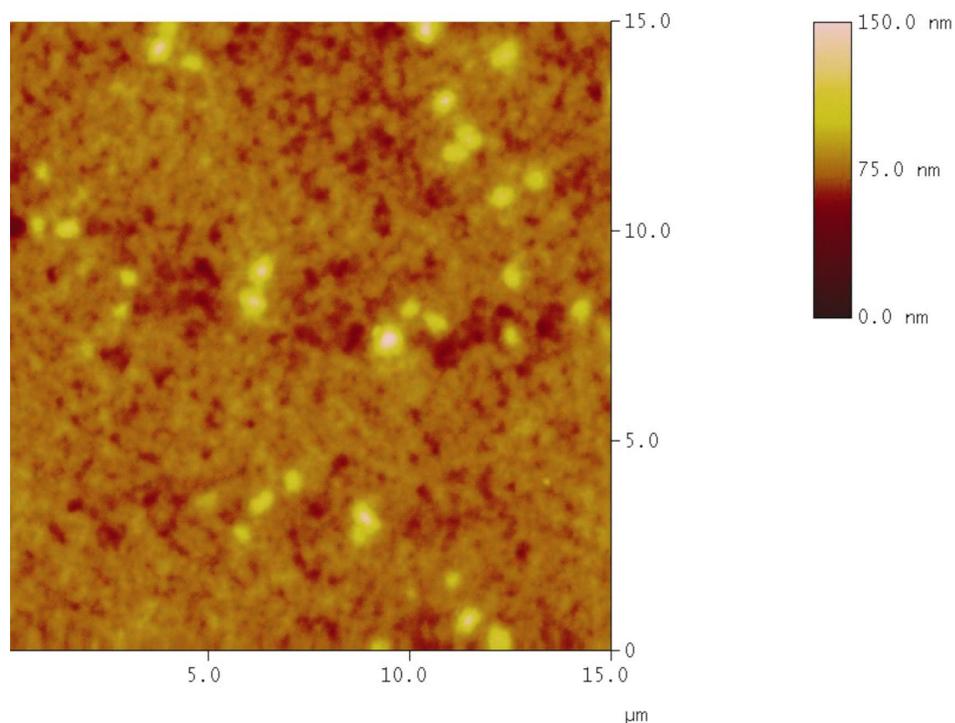
A Figura 41 mostra a superfície ligante asfáltico modificado por 4% p/p de polímero EVA e 2% p/p de líquido da castanha de caju. Observa-se a presença de partículas de grande calibre na superfície, uma vez que estas não foram detectadas anteriormente (Figura 34). Acredita-se que tais partículas representem a fase referente ao polímero EVA (Fernandes e col., 2007). Verifica-se também nessa imagem a fase com “perfil de abelha” (asfaltenos). Entretanto, esta se encontra em menor número e

dispersa no meio das partículas mais altas, mostrando a provável associação entre os asfaltenos e o polímero. Desse modo, sugere-se que o EVA provavelmente está agregado à fase asfáltica. Medidas de altura (A) e largura (L) médias, já citadas anteriormente, resultaram em 0,028  $\mu\text{m}$  e 1,13  $\mu\text{m}$ , respectivamente.



**Figura 41.** Imagem AFM da mistura CAPFA+4%EVA+2%LCC.

A análise do filme de EVA depositado sobre a superfície da mica é mostrado na Figura 42. Nota-se uma fase plana inferior, possivelmente referente ao arranjo uniforme da primeira camada do polímero. Sobre esta camada encontram-se partículas isoladas, indicando a formação de uma nova camada superior. O diâmetro médio dessas partículas foi encontrado em torno de 0,97  $\mu\text{m}$ . Para as partículas presentes na mistura de CAPFA+4%EVA+2%LCC, o diâmetro médio ficou em torno de 1,15  $\mu\text{m}$ , indicando uma percentagem de aumento de 15,6%. Este fato demonstra o intumescimento do polímero que, provavelmente, adsorveu parte da fração maltênica do ligante. Tal fato acarreta uma modificação nos parâmetros relógicos do CAP, devido à mudança na composição relativa dos constituintes do mesmo (Fernandes e col., 2007).

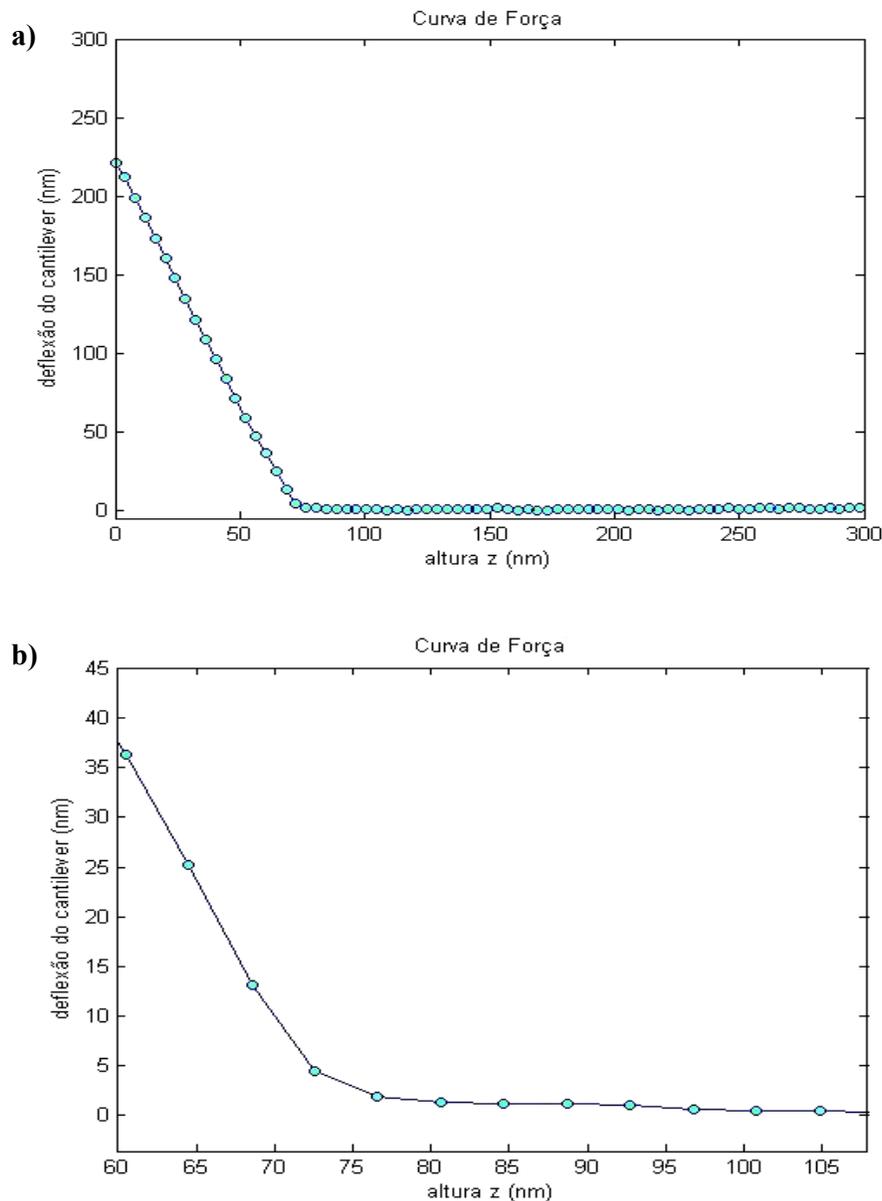


**Figura 42.** Filme do polímero EVA depositado sobre mica a uma de concentração de 2 g/mL em xilol.

A incorporação dos componentes mais leves do asfalto no polímero pode resultar numa quebra da estabilização da estrutura coloidal. Em adição, a partir do intumescimento do polímero pela fração maltênica, a fase do ligante é enriquecida de asfaltenos (uma vez que ocorre a “absorção física” das frações mais leves do ligante pelo polímero). Quando o asfalto é pobre em componentes leves e exibe maior teor de asfaltenos, a adição do polímero pode levar a coagulação ou precipitação dos asfaltenos. Neste caso, faz-se necessário a adição de óleos extensores para estabelecer este equilíbrio.

#### 4.4.4.3 Análise da Microelasticidade do CAPFA Puro e Modificado por EVA

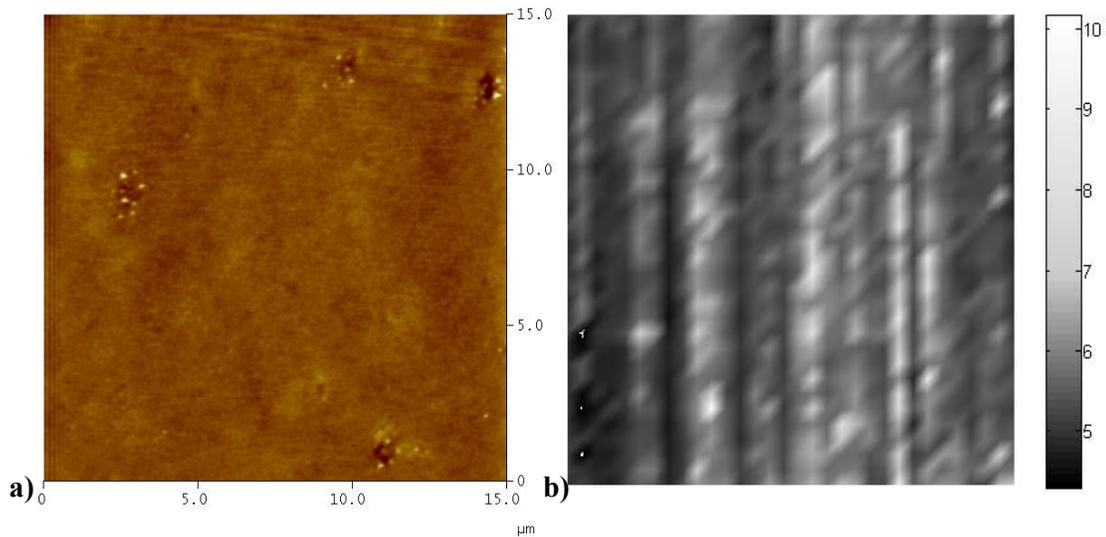
A microelasticidade do ligante asfáltico foi avaliada após a análise das medidas de força (Fernandes e col., 2008). A Figura 43 (a) mostra a porção de aproximação de uma curva de força obtida sobre a superfície do CAPFA. O perfil desta curva indica que a relação entre a deflexão e a posição  $z$  da sonda apresenta-se linear. Contudo, um exame mais detalhado da região correspondente à mudança de regime da curva mostra que, neste seguimento, a relação não é linear (Figura 43 (b)), indicando que a sonda penetra consideravelmente a superfície neste intervalo de  $z$ .



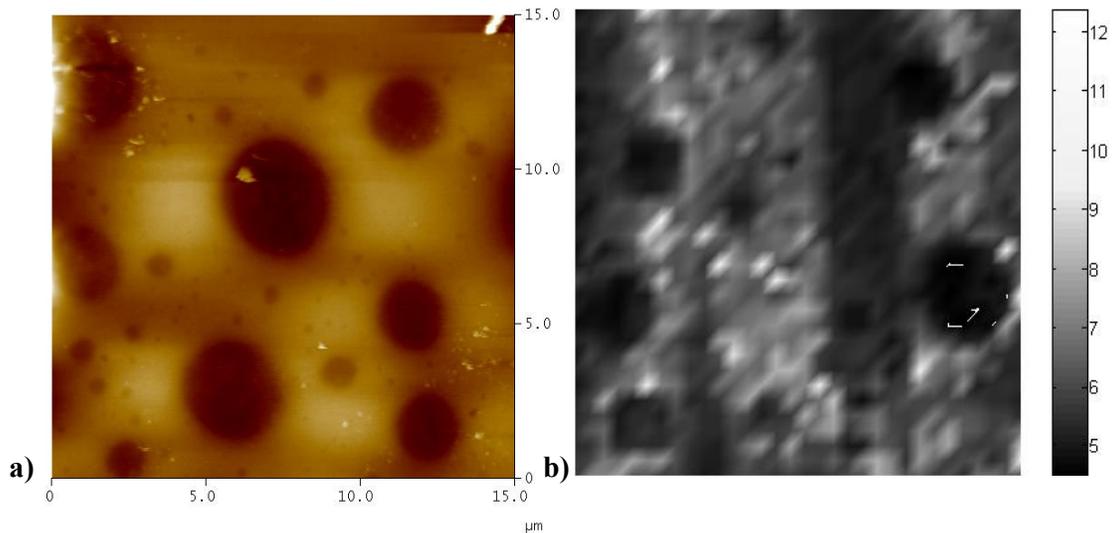
**Figura 43. (a)** Curva de força para o CAPFA; e **(b)** detalhe da região de regime da curva em (a), evidenciando o comportamento não-linear nesta região.

As imagens das Figuras 44 e 45 mostram os mapas de elasticidade gerados com o modelo de Hertz para o CAPFA puro e modificado com 4% p/p de EVA e 2% p/p de LCC. Os valores do módulo de Young  $E$  médio para os dois casos foram 5,62 GPa e 9,65 GPa, respectivamente. Desse modo, através dos resultados de microelasticidade verifica-se que o ligante asfáltico modificado apresenta-se mais elástico do que o ligante original. Esta condição, associada à possível formação de agregados, altera o

comportamento reológico do ligante, como será comprovado posteriormente nos ensaios reológicos.



**Figura 44.** Imagens do CAPFA: (a) imagem de altura; e (b) mapa de elasticidade correspondente.



**Figura 45.** Imagens do CAPFA+4%EVA+2%LCC: (a) imagem de altura; e (b) mapa de elasticidade correspondente.

#### 4.4.5 Cálculo da Massa Molar

##### 4.4.5.1 Osmômetria

Neste trabalho os pesos moleculares dos asfaltenos foram determinados no Osmômetro de Pressão e Vapor da VAPRO, modelo 5520. Para essas medidas,

utilizaram-se duas soluções contendo os asfaltenos: uma em piridina (20 g/L) e outra em tolueno (15 g/L). Os valores obtidos estão listados nas Tabelas 14 e 15

**Tabela 14.** Valores da massa molar dos asfaltenos em piridina.

<b>Medidas</b>	<b>Valores (mmol/kg)</b>
<b>1</b>	171
<b>2</b>	166
<b>3</b>	166
<b>Média:</b> 168 mmolkg <sup>-1</sup> <b>Desvio Padrão:</b> 2,9 <b>Valor em g/mol:</b> 5963	

**Tabela 15.** Valores da massa molar dos asfaltenos em tolueno.

<b>Medidas</b>	<b>Valores (mmol/kg)</b>
<b>1</b>	155
<b>2</b>	150
<b>3</b>	146
<b>Média:</b> 150 mmolkg <sup>-1</sup> <b>Desvio Padrão:</b> 3,5 <b>Valor em g/mol:</b> 6653	

O peso molecular aparente dos asfaltenos é dependente da natureza do solvente e também da temperatura, devido ao diferente grau de associação em ambientes ou circunstâncias diferentes. Valores publicados sobre o peso molecular dos asfaltenos abrangem a faixa de 1000 a 5000 g/mol (Ali e Al-Ghannam, 1981). Desse modo, o peso molecular encontrado para os asfaltenos do CAPFA condiz com os valores citados na literatura.

#### 4.4.5.2 Cromatografia de Permeação em Gel

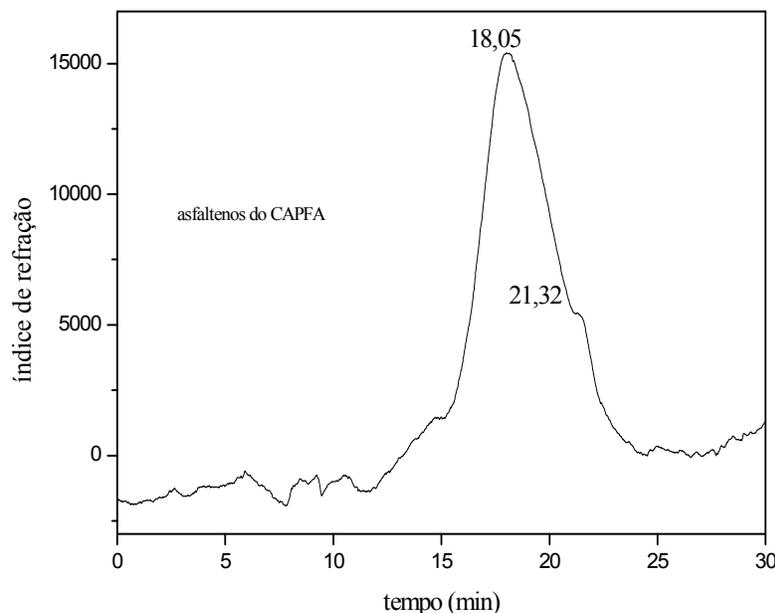
A Figura 46 apresenta o cromatograma dos asfaltenos extraídos do CAPFA. Pode-se evidenciar dois tempos de eluição para a amostra, com a curva de calibração obtida utilizando-se padrões de poliestireno.

A partir da equação da reta (Equação 21), calculou-se a massa molar do pico de maior valor (tempo de eluição = 18,05 minutos). A massa molar calculada para o pico foi de 6622 g/mol.

$$\log MpK = - 0,38 (Te) + 10,68 \quad (21)$$

onde  $M_pK$  = massa molar de pico e  $T_e$  = tempo de eluição.

Observa-se que os valores obtidos nos dois métodos utilizados (osmometria e cromatografia de permeação em gel) foram bem próximos. Desse modo, propõe-se a utilização do osmômetro para o cálculo da massa molar dos asfaltenos, uma vez que este método é mais simples e rápido.



**Figura 46.** Cromatograma dos asfaltenos extraídos do CAPFA.

## 4.5 Caracterização do CAPFA Modificado Antes e Após o Envelhecimento Oxidativo

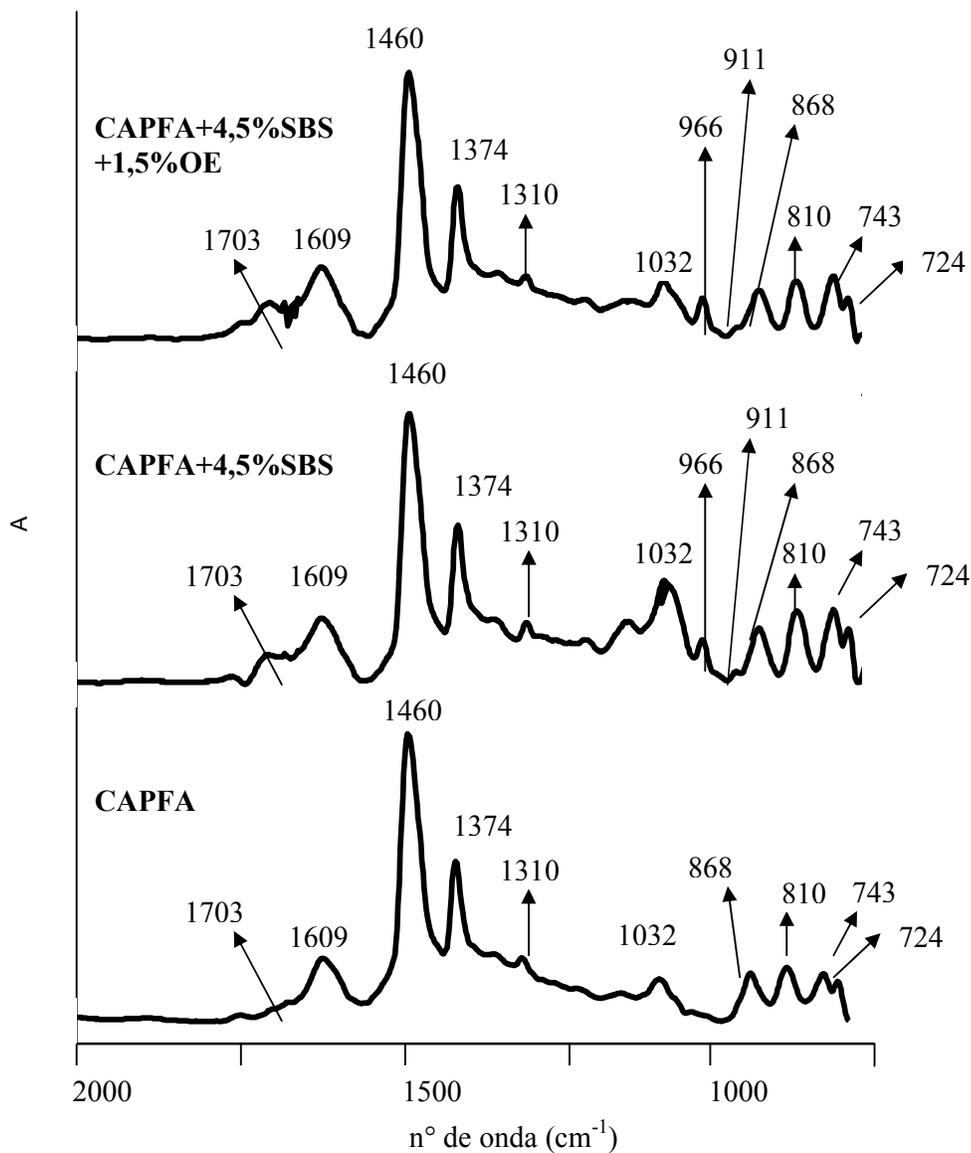
### 4.5.1 CAPFA modificado por polímero SBS e óleo extensor

#### 4.5.1.1 Infravermelho

A Figura 47 mostra o infravermelho do CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.

Observou-se no ligante modificado o surgimento de bandas referentes à porção polibutadiênica do polímero SBS: em  $911\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao  $\delta\text{CH}$  do alceno terminal; e em  $966\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à concentração dos alcenos terminais produzidos a partir da polimerização do polibutadieno (Masson e col., 2001). Desse modo, verifica-se que a incorporação do polímero SBS e do óleo extensor ao ligante asfáltico não alterou as características espectrais do CAPFA. Essa característica é mantida, uma vez que não se

espera que ocorra ligação química entre os componentes. A interação é física.



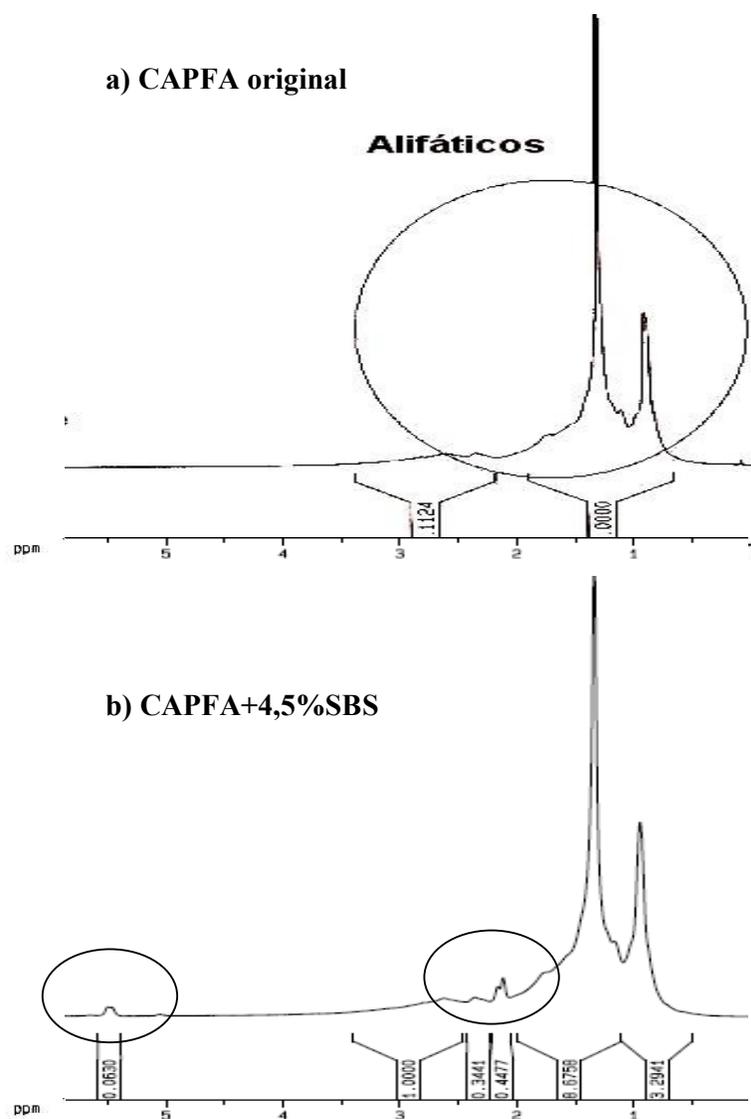
**Figura 47.** Espectro de FTIR do CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.

#### 4.5.1.2 Ressonância Magnética Nuclear

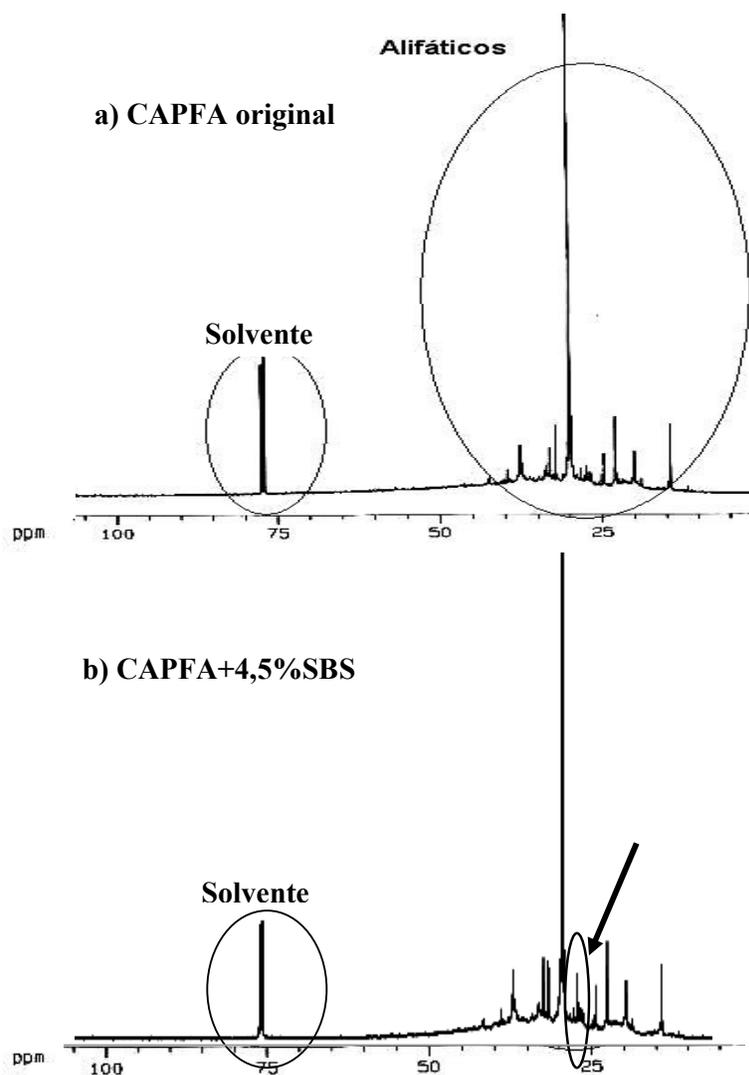
Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  para o CAPFA e CAPFA+4,5%SBS são mostrados nas Figuras 48 e 49, respectivamente.

Através dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  do CAPFA puro e modificado por SBS (Figura 48), a diferença observada consiste na formação de dois picos adjacentes, a aproximadamente 2,1 ppm, que são atribuídos ao  $\text{CH}_2$  do poliestireno do polímero SBS.

O pico a aproximadamente 5,5 ppm foi atribuído à presença de olefinas na porção polibutadiênica do SBS (Lucena, 2005).



**Figura 48.** RMN  $^1\text{H}$  do (a) CAPFA e (b) CAPFA+4,5%SBS.

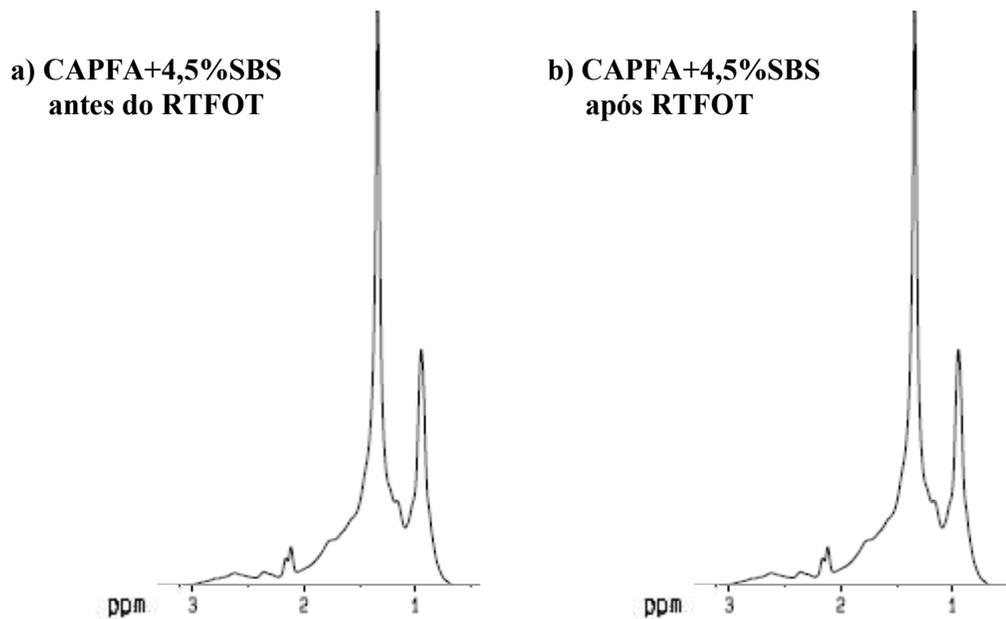


**Figura 49.** RMN  $^{13}\text{C}$  do (a) CAPFA e (b) CAPFA+4,5%SBS.

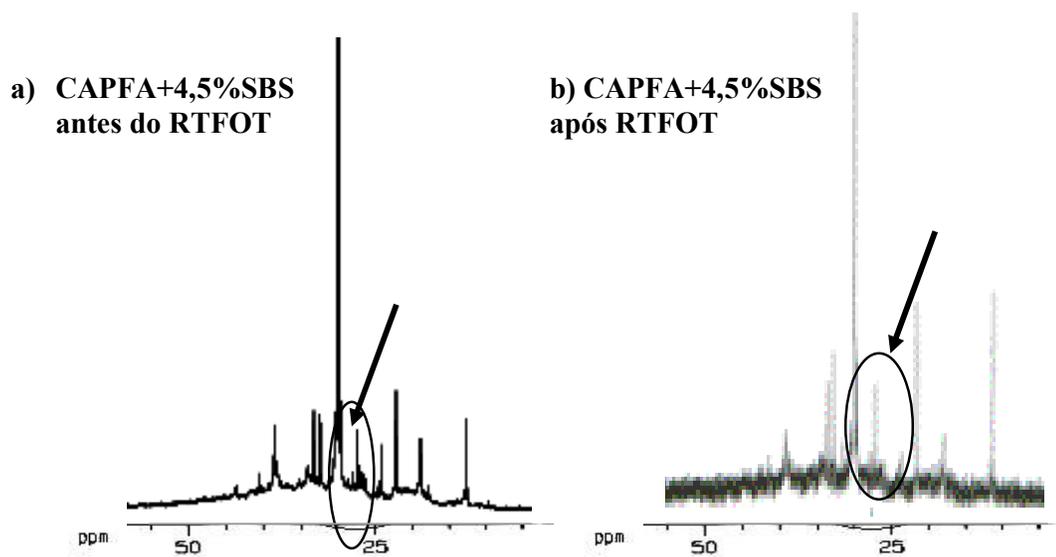
Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do CAP puro e modificado por SBS (Figura 49) também se mostraram semelhantes, com exceção do pico em 28 ppm atribuído à presença do SBS.

#### 4.5.1.2.1 Mudanças Estruturais Decorrentes do Envelhecimento Oxidativo

O efeito do polímero SBS após a realização do ensaio de envelhecimento RTFOT foi analisado através dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ , conforme indicam as Figuras 50 e 51, respectivamente.



**Figura 50.** RMN  $^1\text{H}$  do CAPFA+4,5%SBS (a) antes; e (b) após RTFOT.



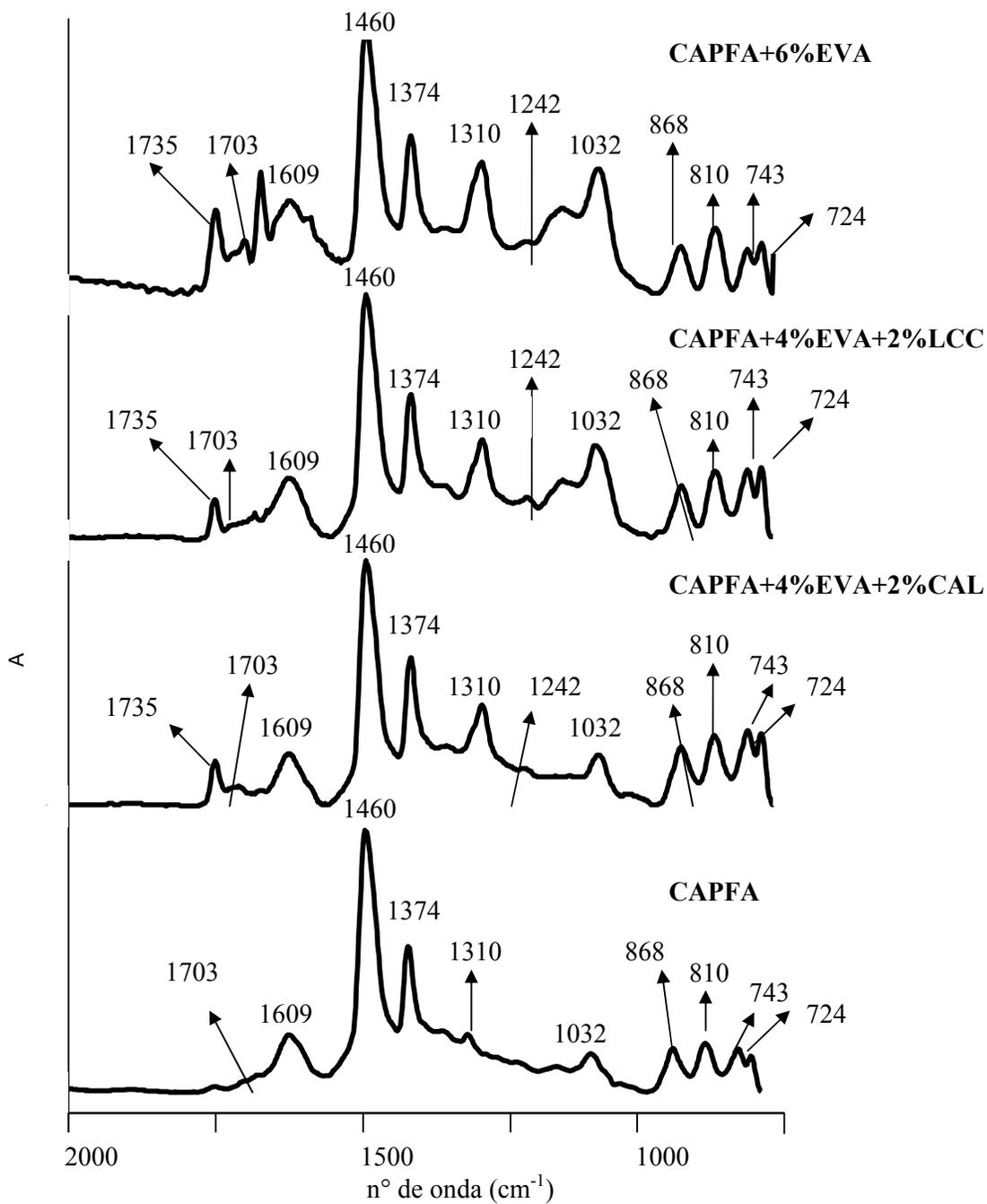
**Figura 51.** RMN  $^{13}\text{C}$  do CAPFA+4,5%SBS (a) antes; e (b) após RTFOT.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  do CAP modificado por SBS e diluente aromático, antes e após o envelhecimento oxidativo, se mostraram semelhantes. Comparando-os com o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do CAPFA puro após RTFOT, observa-se que a diferença entre eles é a presença do pico em 27 ppm, atribuído à oxidação do polímero SBS (Lucena, 2005).

## 4.5.2 CAPFA modificado por EVA, cal hidratada e LCC

### 4.5.2.1 Infravermelho

A Figura 52 mostra o infravermelho do CAPFA, CAPFA+4%EVA+2%LCC, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+6%EVA.



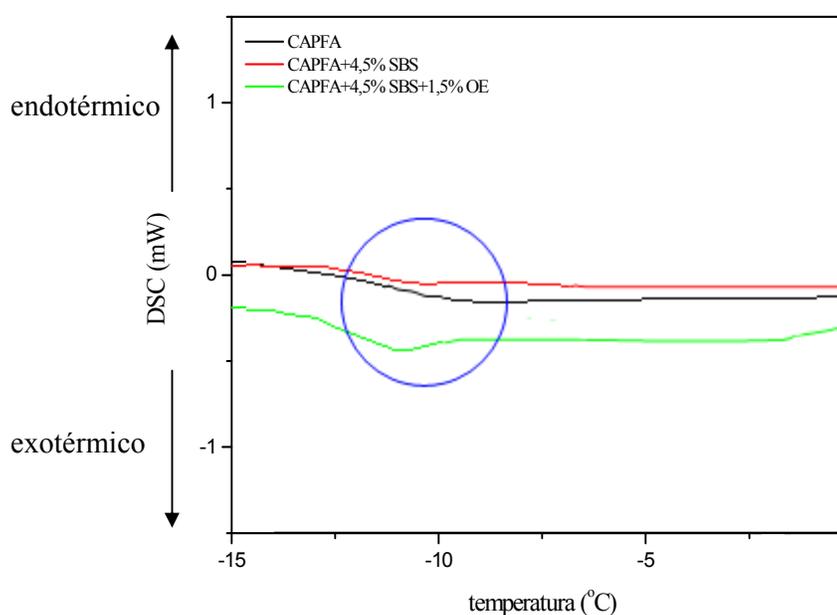
**Figura 52.** Espectro de FTIR do CAPFA, CAPFA+4%EVA+2%CAL, CAPFA+4%EVA+2%LCC e CAPFA+6%EVA.

Observa-se nos ligantes modificados pelo polímero EVA a presença de duas bandas características deste polímero: uma em  $1735\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$  da carbonila; e outra em  $1242\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento assimétrico  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  que é característico do grupo acetila da cadeia polimérica. Desde que não ocorreu variação espectral, conclui-se que a incorporação do polímero EVA e dos aditivos (LCC e cal) ao ligante original tem característica física.

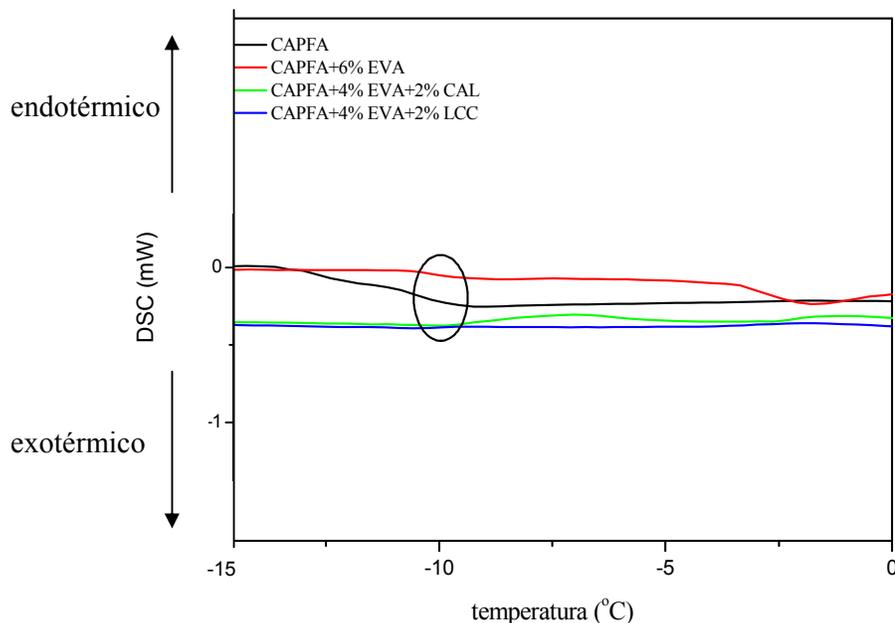
#### 4.6 Efeitos Térmicos por Calorimetria Exploratória Diferencial

As Figuras 53 e 54 mostram as curvas de DSC para o CAPFA puro e modificado pelos polímeros SBS e EVA, respectivamente.

Verificam-se em ambos os gráficos que o CAPFA puro apresentou uma transição vítrea ( $T_g$ ) em aproximadamente  $-9\text{ }^\circ\text{C}$ , provavelmente oriunda da região interfacial maltenos-asfaltenos de composição misturada, possivelmente rica em resinas, a qual por conveniência pode ser chamada interfase, embora não possa ser uma fase estritamente separada (Masson col., 2005).



**Figura 53.** DSC do CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE. Taxa de aquecimento:  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Fluxo de gás:  $50\text{ mL}/\text{min}$ .



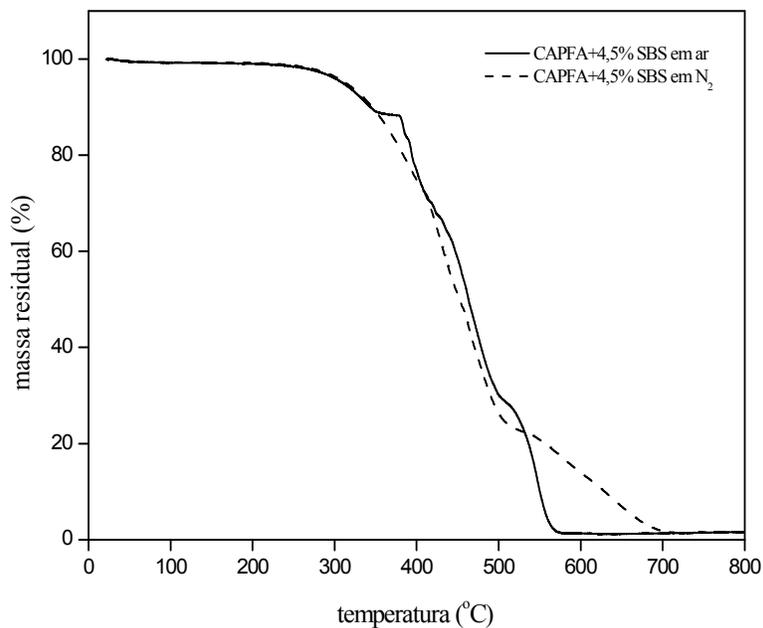
**Figura 54.** DSC do CAPFA, CAPFA+6%EVA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC. Taxa de aquecimento: 5 °C/min. Fluxo de gás: 50 mL/min.

O ligante asfáltico CAPFA modificado por polímeros e aditivos apresentou as seguintes transições vítreas: Tg em -9 °C para o CAPFA+6%EVA; Tg em -10 °C para o CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4%EVA+2%CAL; e Tg em -11 °C para o CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE. A influência do aditivo LCC sobre a Tg do ligante CAPFA não pôde ser observada na faixa de temperatura analisada, uma vez se faz necessário uma faixa de temperatura mais alta, fato este confirmado pelo DSC do LCC.

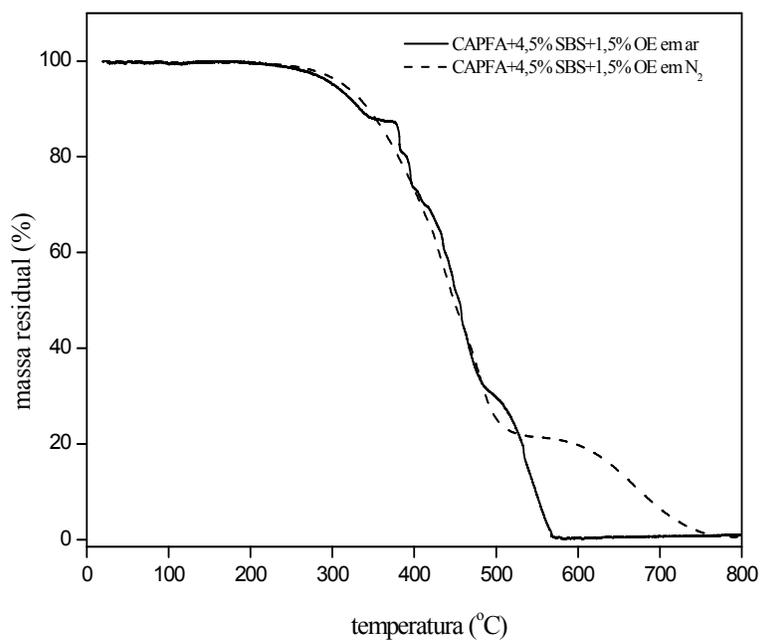
Como a temperatura de transição vítrea do ligante asfáltico modificado foi menor, espera-se então uma melhoria nas propriedades do CAPFA a temperaturas baixas quando a este se adiciona os polímero SBS e EVA, além dos aditivos (óleo extensor, cal hidratada).

#### 4.7 Termogravimetria e Estabilidade Térmica do CAPFA Modificado

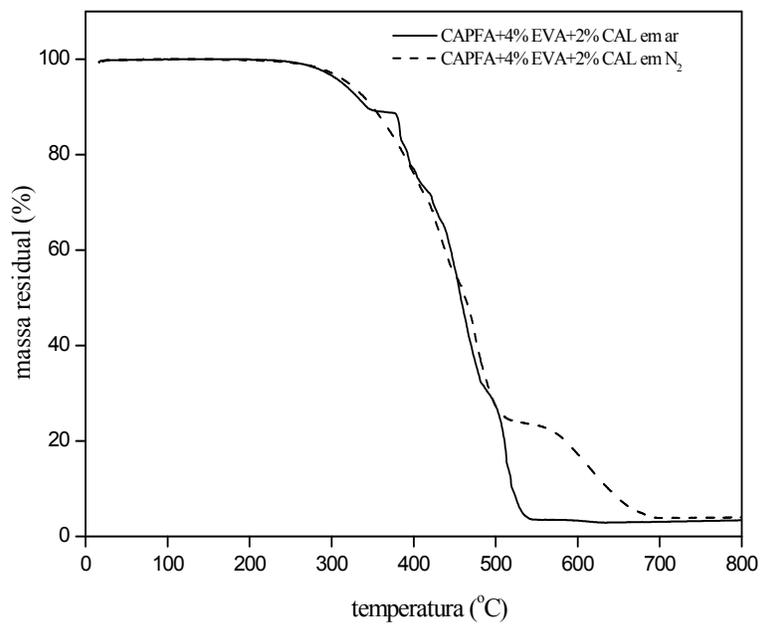
As Figuras 55 - 59 mostram as curvas termogravimétricas do CAPFA+4,5%SBS, CAPFA+4,5%SBS+4,5%OE, CAPFA+4%EVA+2%CAL, CAPFA+4%EVA+2%LCC e CAPFA+6%EVA, respectivamente, em atmosfera oxidativa e inerte.



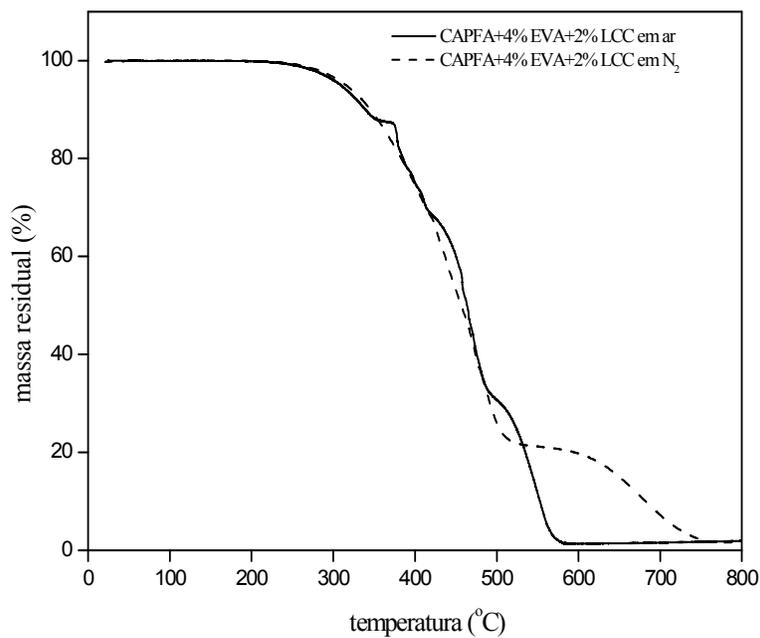
**Figura 55.** Curvas termogravimétricas do CAPFA+4,5%SBS em ar e  $N_2$ . Taxa de aquecimento:  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Fluxo do gás:  $50\text{ mL}/\text{min}$ .



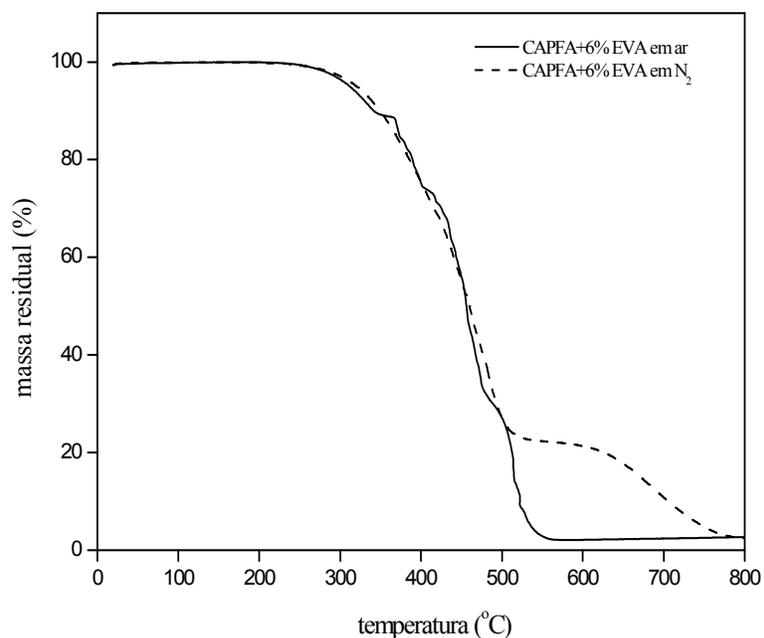
**Figura 56.** Curvas termogravimétricas do CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE em ar e  $N_2$ . Taxa de aquecimento:  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Fluxo do gás:  $50\text{ mL}/\text{min}$ .



**Figura 57.** Curvas termogravimétricas do CAPFA+4%EVA+2%CAL em ar e N<sub>2</sub>. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo do gás: 50 mL/min.



**Figura 58.** Curvas termogravimétricas do CAPFA+4%EVA+2%LCC em ar e N<sub>2</sub>. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo do gás: 50 mL/min.



**Figura 59.** Curvas termogravimétricas do CAPFA+6%EVA em ar e N<sub>2</sub>. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Fluxo do gás: 50 mL/min.

Observa-se que o ligante asfáltico CAPFA modificado pelos polímeros SBS e EVA, com os seus respectivos aditivos, apresentou curvas termogravimétricas com comportamento semelhante ao do ligante não-modificado.

Na Tabela 16 estão atribuídos os valores das temperaturas de decomposição do CAPFA puro e modificado, obtidos a partir do cálculo da primeira derivada, e o valor das percentagens de resíduos encontrados ao final do ensaio, em uma temperatura de aproximadamente 700 °C.

Observou-se uma diminuição do teor de resíduos no processo quando o CAPFA modificado foi submetido à atmosfera oxidativa, semelhante ao que aconteceu com o CAPFA puro. O número de eventos da decomposição térmica do ligante, em atmosfera e inerte e oxidativa, não foram alterados quando se adicionou os polímeros SBS e EVA e os aditivos (óleo extensor, cal hidratada e LCC). Do mesmo modo, não foram observadas grandes variações nas temperaturas de decomposição em ambas as atmosferas. O ligante asfáltico CAPFA modificado por EVA e LCC apresentou os valores mais diferentes, talvez pela presença do líquido da castanha de caju que é tido como um bom antioxidante.

**Tabela 16.** Valores extraídos das curvas termogravimétricas em ar e N<sub>2</sub> do CAPFA puro e modificado.

Amostra	Td* em ar (°C)				Resíduo em ar (%)	Td* em N <sub>2</sub> (°C)	Resíduo em N <sub>2</sub> (%)	
	Evento	1°	2°	3°	4°	a 700°C	único a 700°C	
CAPFA		385	422	451	547	1,1	472	13
CAPFA+4,5%SBS		380	417	453	522	1,0	497	2,6
CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE		376	417	457	535	0,8	488	6,4
CAPFA+4%EVA+2%CAL		375	417	437	542	3,0	506	4,0
CAPFA+4%EVA+2%LCC		373	397	423	520	1,5	504	7,1
CAPFA+6%EVA		367	414	448	549	2,4	508	11,0

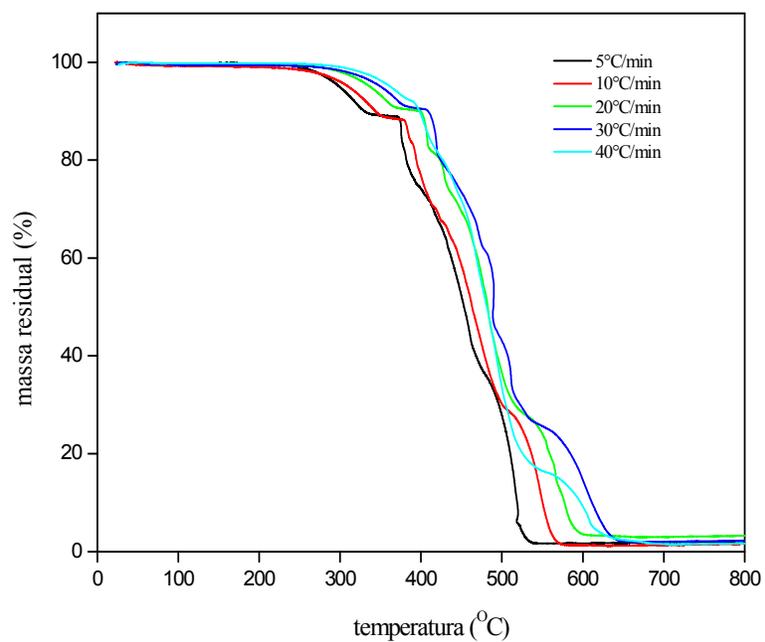
\*Td corresponde à temperatura de decomposição máxima calculada pela 1ª derivada das curvas termogravimétricas.

#### 4.7.1 Energia de Ativação

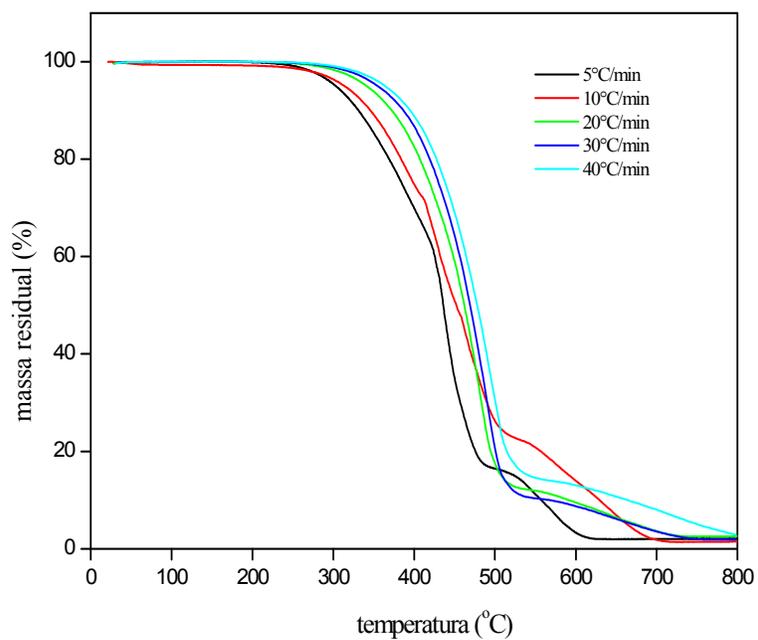
##### 4.7.1.1 CAPFA modificado por SBS e óleo extensor

As Figuras 60 e 61 mostram as curvas termogravimétricas do CAPFA+4,5%SBS em atmosfera oxidativa e inerte, respectivamente, a várias taxas de aquecimento.

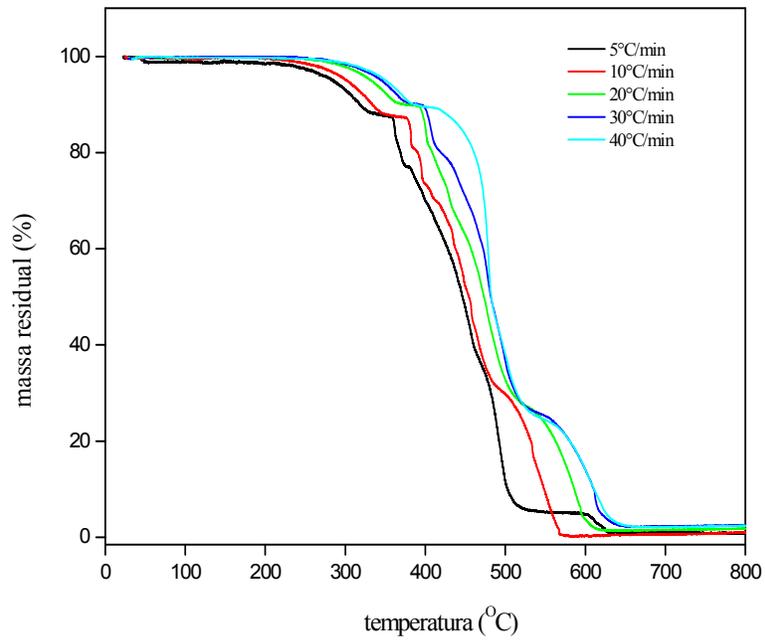
As Figuras 62 e 63 mostram as curvas termogravimétricas do CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE em ar e nitrogênio, respectivamente, a várias taxas de aquecimento.



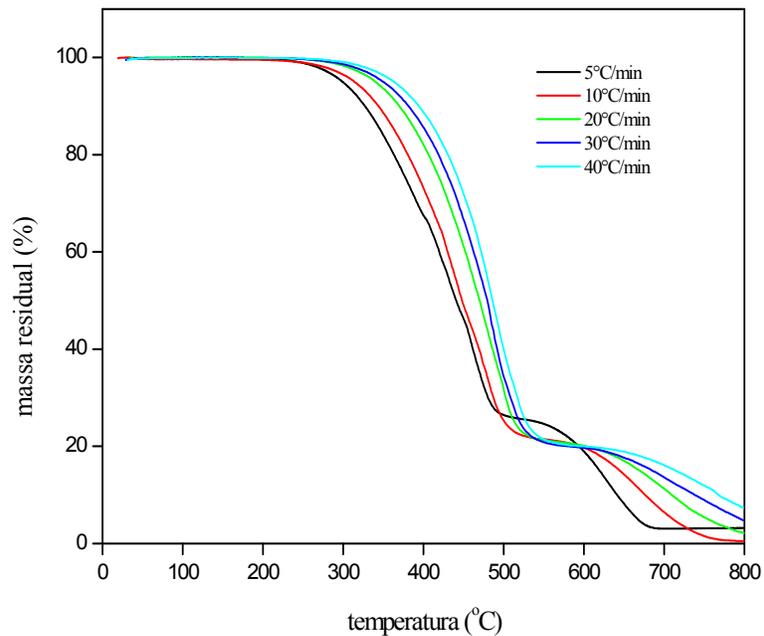
**Figura 60.** Curvas termogravimétricas do CAPFA+4,5%SBS a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera oxidativa.



**Figura 61.** Curvas termogravimétricas do CAPFA+4,5%SBS a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera inerte.

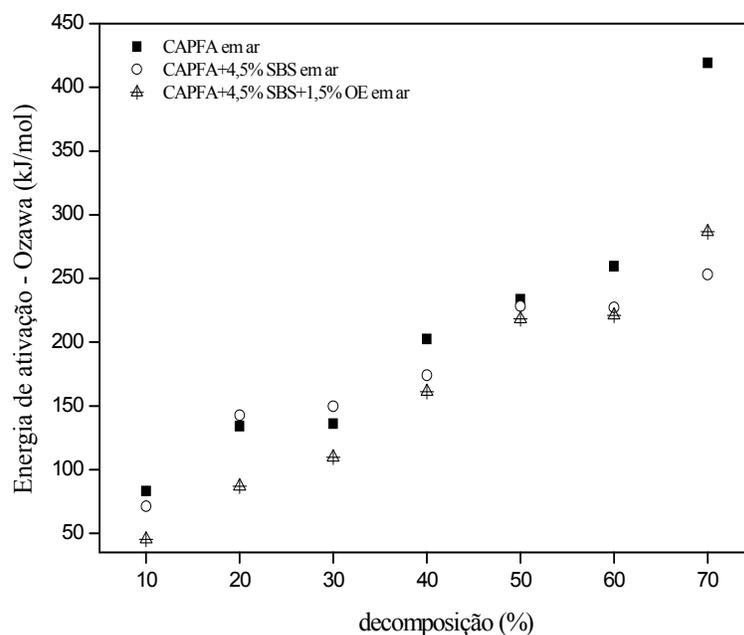


**Figura 62.** Curvas termogravimétricas do CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera oxidativa.



**Figura 63.** Curvas termogravimétricas do CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera inerte.

A energia de ativação ( $E_a$ ) em atmosfera oxidativa do CAPFA modificado por SBS (Figura 64) foi calculada a partir de curvas termogravimétricas utilizando-se o método Ozawa.



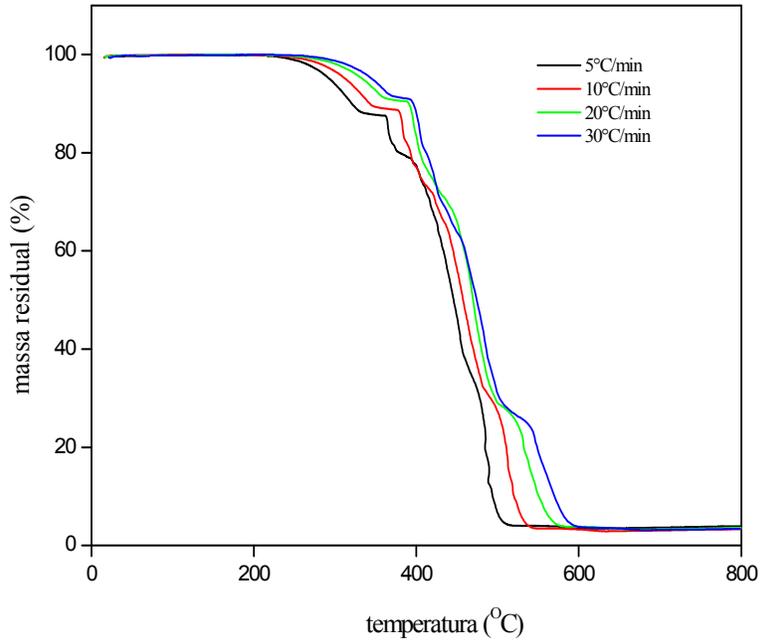
**Figura 64.** Gráfico da energia de ativação em função da % de decomposição em atmosfera oxidativa do CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.

Observa-se que em 20 e 30% de decomposição os valores de energia de ativação para a mistura CAPFA+4,5%SBS apresentaram-se superiores aos do CAPFA, mostrando um aumento da estabilidade do ligante na presença do polímero. Conseqüentemente, obtêm-se assim uma menor velocidade da reação do processo de decomposição do asfalto modificado.

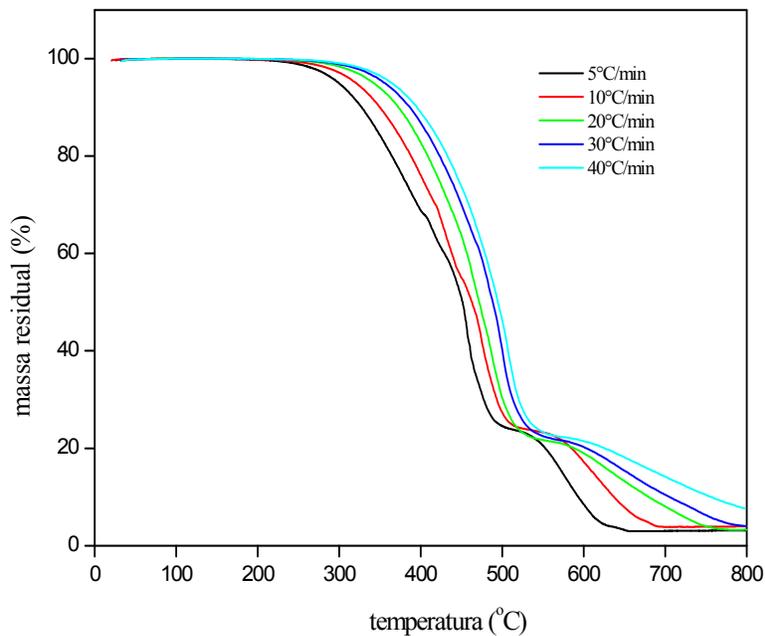
Já a mistura CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE apresentou valores de  $E_a$  inferiores aos do CAPFA, mostrando-se, portanto, menos estável do que o ligante puro. Entretanto, se faz necessário o uso do óleo extensor na mistura, pois a compatibilidade entre o ligante asfáltico e o polímero pode ser alcançada por meio da adição deste diluente, que é um produto rico em óleos aromáticos (Morilha, 2004). Os diluentes aromáticos são normalmente adicionados ao ligante asfáltico, previamente à adição de polímeros, para amolecer o ligante e diminuir a rigidez da mistura.

#### 4.7.1.2 CAPFA modificado por EVA, cal hidratada e LCC

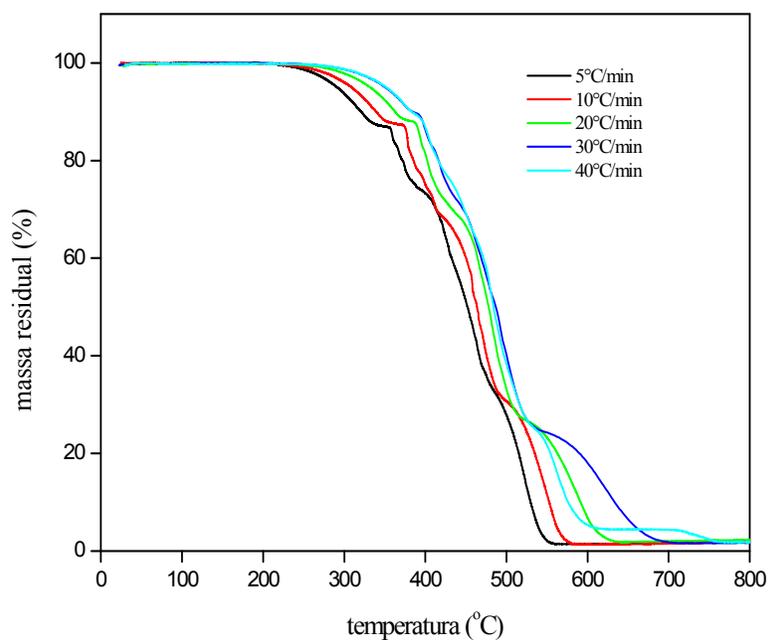
As Figuras 65 - 70 mostram as curvas termogravimétricas em atmosfera oxidativa e inerte, a várias taxas de aquecimento, para o ligante asfáltico CAPFA modificado por EVA e aditivos (cal e LCC).



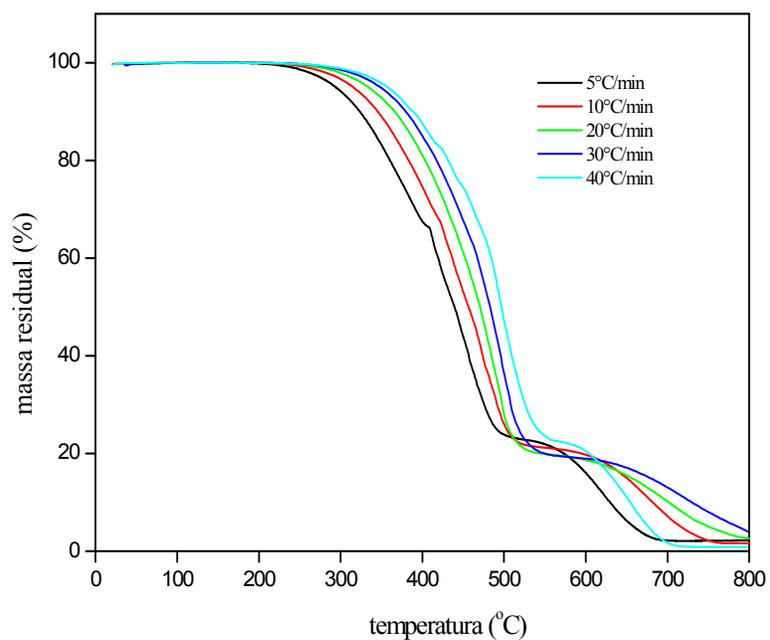
**Figura 65.** Curvas termogravimétricas do CAPFA+4%EVA+2%CAL a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera oxidativa.



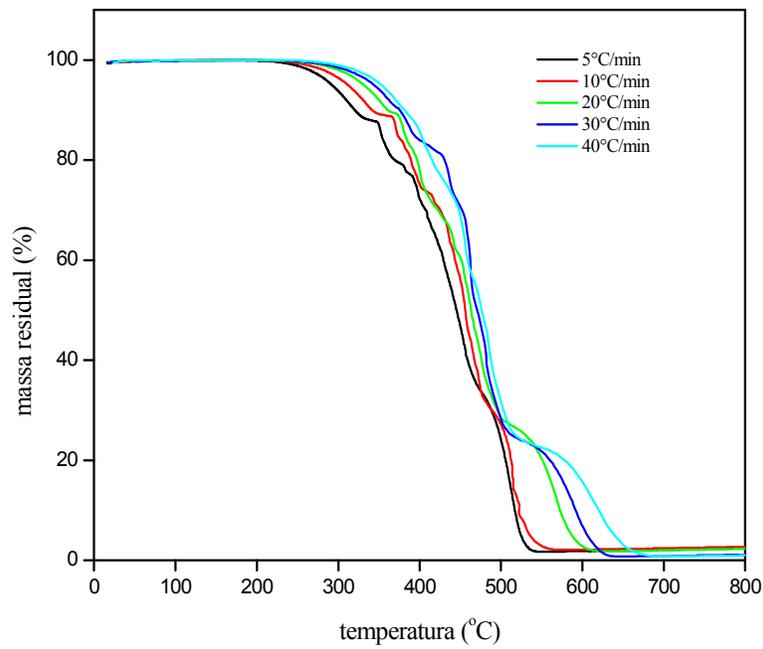
**Figura 66.** Curvas termogravimétricas do CAPFA+4%EVA+2%CAL a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera inerte.



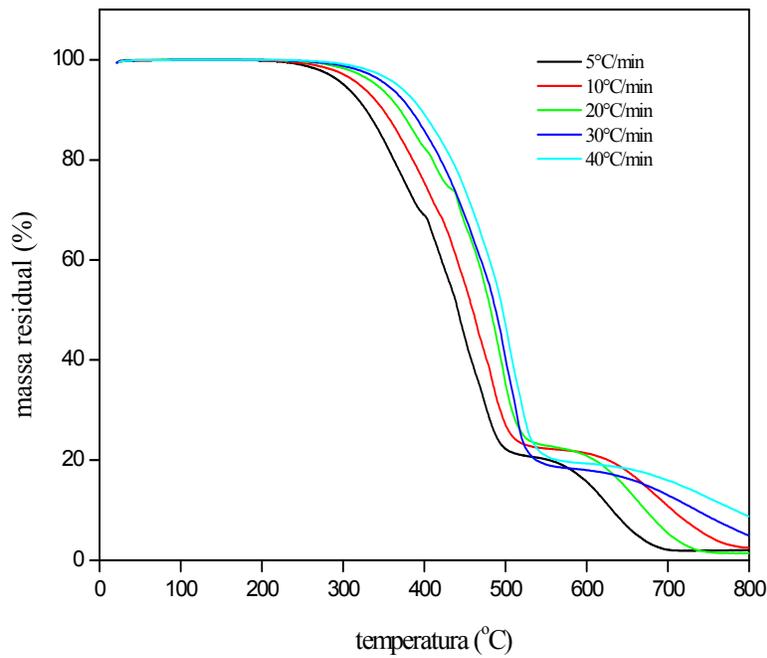
**Figura 67.** Curvas termogravimétricas do CAPFA+4%EVA+2%LCC a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera oxidativa.



**Figura 68.** Curvas termogravimétricas do CAPFA+4%EVA+2%LCC a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera inerte.

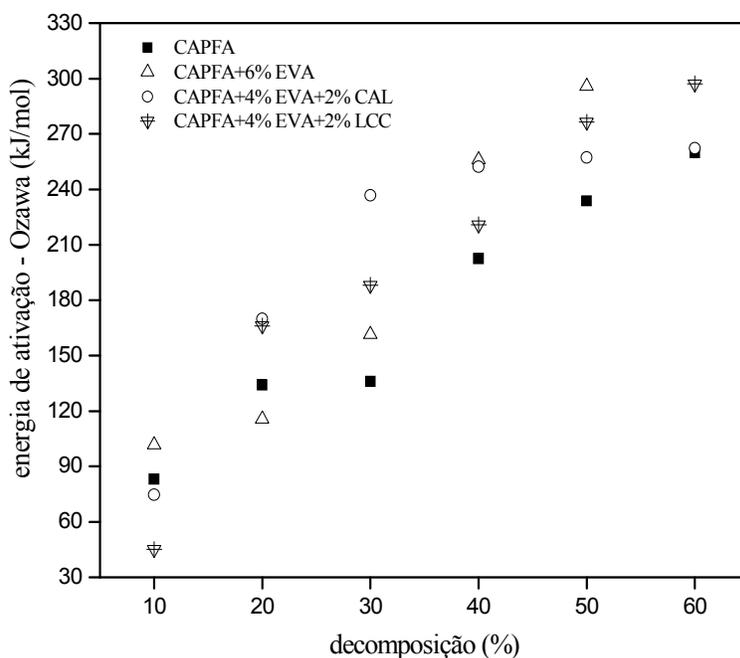


**Figura 69.** Curvas termogravimétricas do CAPFA+6%EVA a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera oxidativa.



**Figura 70.** Curvas termogravimétricas do CAPFA+6%EVA a diferentes taxas de aquecimento em atmosfera inerte.

A energia de ativação ( $E_a$ ) em atmosfera oxidativa do CAPFA modificado por SBS (Figura 71) foi também calculada a partir de curvas termogravimétricas utilizando-se o método Ozawa.



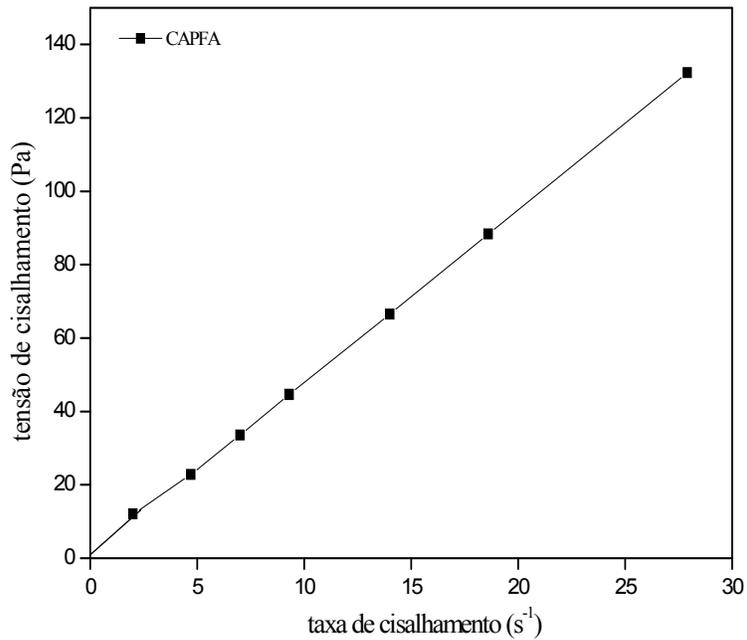
**Figura 71.** Gráfico da energia de ativação em função da % de decomposição em atmosfera oxidativa para o CAPFA, CAPFA+6%EVA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.

Observa-se a partir da Figura 71 que os valores da energia de ativação entre 10 e 20% de decomposição para o CAPFA modificado pelo polímero EVA e aditivos (cal hidratada e LCC), mantém-se inferior aos valores obtidos para o ligante puro. Isto se deve ao efeito catalítico do ácido acético, presente no polímero EVA, que é liberado na temperatura de aproximadamente 300 °C. A partir de 30% de decomposição, entretanto, os valores da  $E_a$  das misturas contendo o polímero EVA apresentaram-se superiores aos do ligante puro, mostrando um aumento da estabilidade do ligante na presença do polímero e, conseqüentemente, obtêm-se assim uma menor velocidade da reação do processo de decomposição do asfalto modificado. A mistura que apresentou uma maior estabilidade térmica foi a do ligante modificado por 6% p/p de polímero EVA (CAPFA+6%EVA). Portanto, a incorporação dos polímeros (SBS e EVA) e aditivos (cal hidratada e LCC) proporcionou uma maior estabilidade térmica ao ligante asfáltico CAPFA.

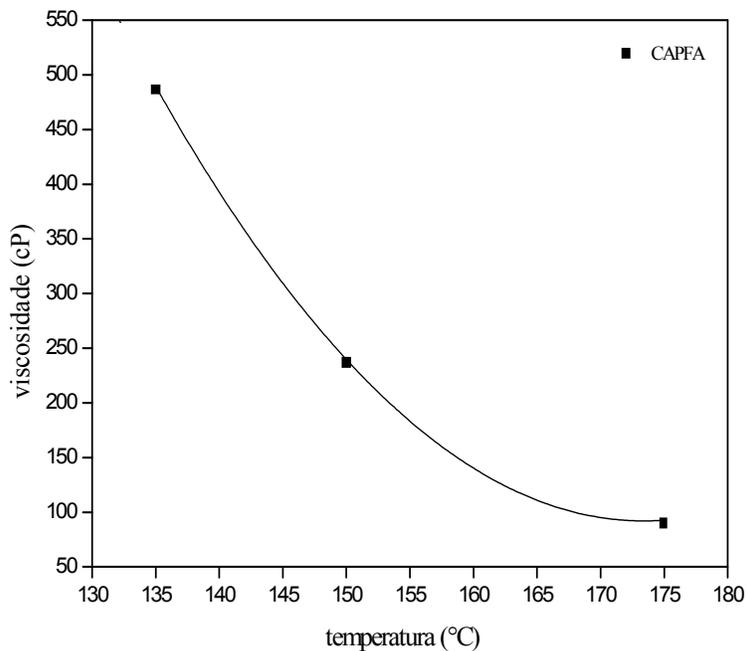
## 4.8 Caracterização Reológica

### 4.8.1 Viscosidade

O comportamento Newtoniano do CAPFA puro foi evidenciado pelos gráficos das Figuras 72 e 73, que mostram um comportamento linear e exponencial, respectivamente.

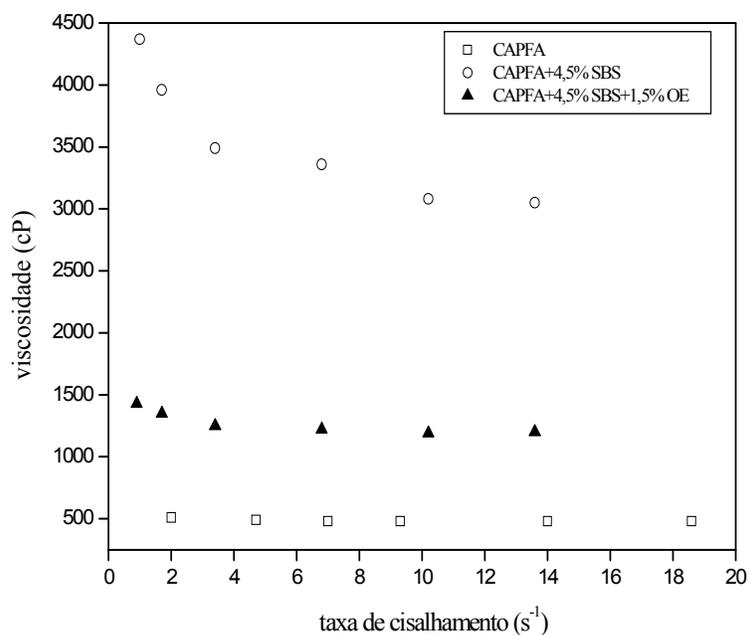


**Figura 72.** Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para o CAPFA a 135 °C.

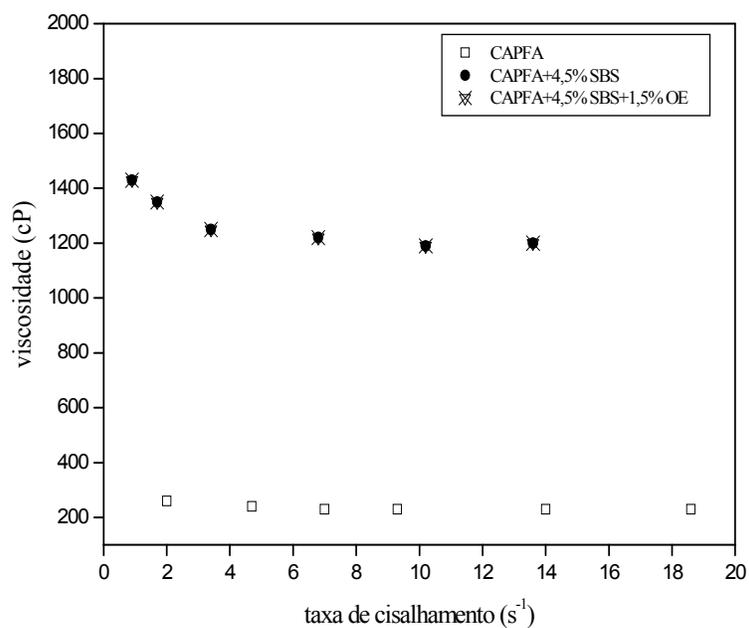


**Figura 73.** Viscosidade em função da temperatura para o CAPFA.

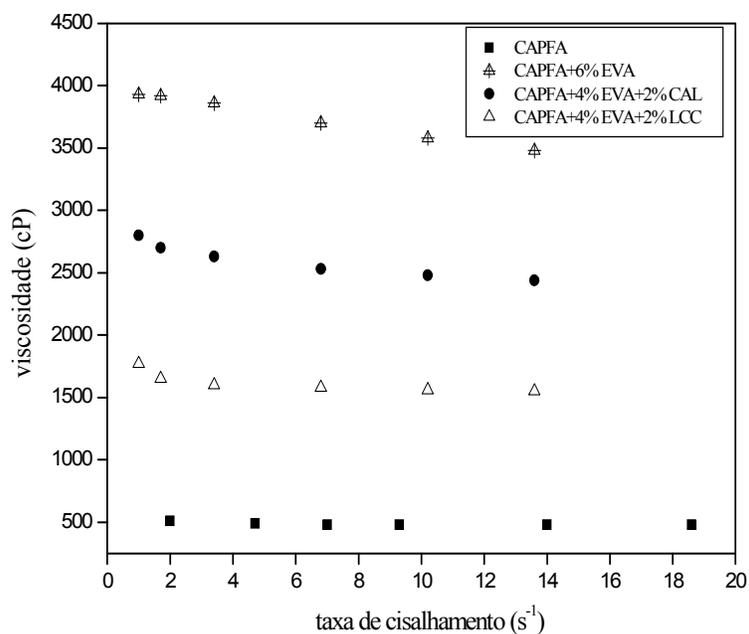
O comportamento do CAPFA puro e modificado foi examinado a partir dos gráficos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, ilustrados nas Figuras 74 - 77.



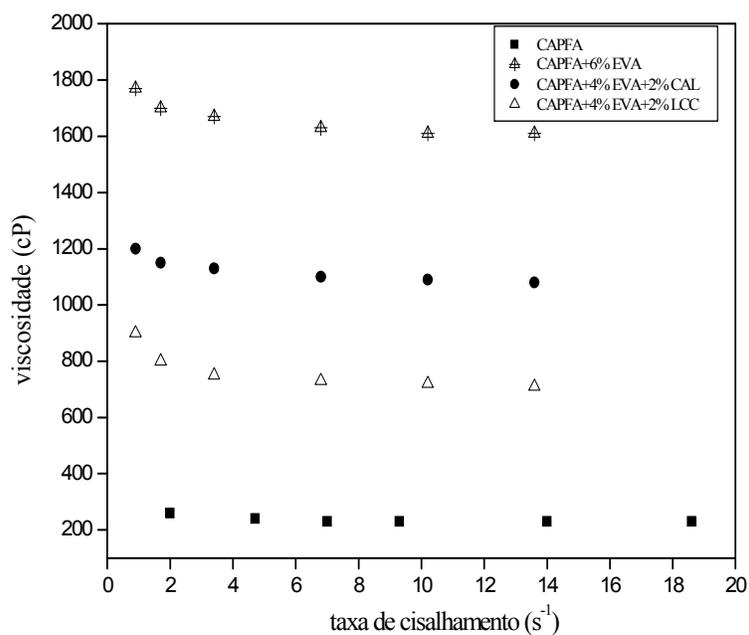
**Figura 74.** Gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 135 °C do CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.



**Figura 75.** Gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 150 °C do CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.



**Figura 76.** Gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 135 °C do CAPFA, CAPFA+6%EVA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.



**Figura 77.** Gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 150 °C do CAPFA, CAPFA+6%EVA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.

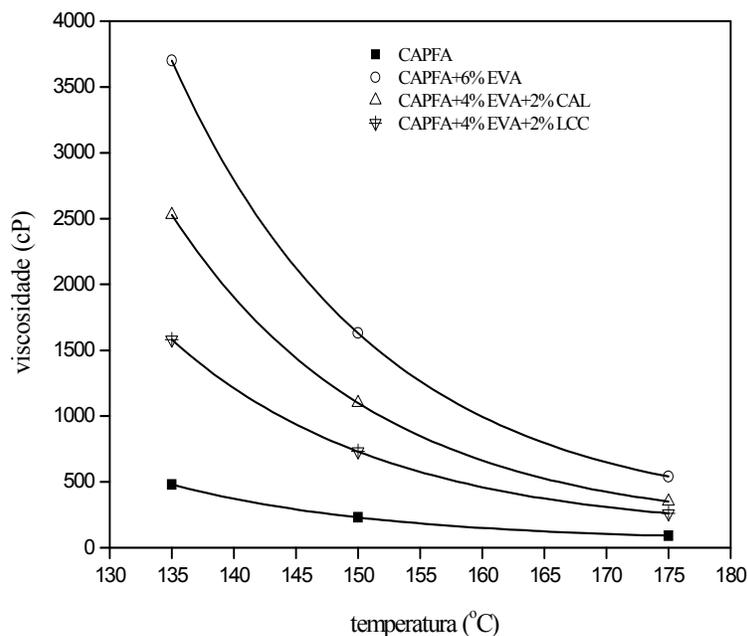
Observa-se que para o ligante puro as viscosidades resultantes, nas faixas de cisalhamento e temperaturas estudadas (135 °C e 150 °C), apresentaram comportamento linear, reafirmando que o CAPFA comporta-se como um fluido Newtoniano.

Além de uma alteração no comportamento Newtoniano do CAPFA, verifica-se também um aumento da viscosidade quando se adiciona ao ligante asfáltico os polímeros SBS e EVA, principalmente quando foram aplicadas taxas de cisalhamento mais baixas (Lucena, 2005), evidenciando-se, portanto, uma dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento.

Comparando-se as misturas CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE e CAPFA+4,5%SBS observa-se que na temperatura de 135 °C (Figura 74) a presença do óleo extensor diminui a viscosidade do ligante asfáltico modificado pelo polímero SBS. Entretanto, na temperatura de 150 °C (Figura 75) o comportamento das misturas contendo SBS, com e sem a adição do óleo extensor, foi igual.

Entre as amostras do ligante asfáltico modificado pelo polímero EVA (Figuras 76 e 77) observa-se um aumento mais pronunciado na viscosidade para o CAPFA modificado com 6% p/p de EVA, característica típica quando da adição de um elastômero ao ligante. Este aumento na viscosidade implica em maiores gastos de energia quando este ligante é submetido a alguns procedimentos usados na pavimentação, como por exemplo, os de bombeamento. Desta forma, observou-se que 6% p/p de polímero EVA é um teor muito alto para modificar o ligante CAPFA.

A partir da Figura 78 verifica-se que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura.



**Figura 78.** Viscosidade em função da temperatura para o CAPFA, CAPFA+6%EVA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.

Verifica-se também que a incorporação dos aditivos (cal hidratada e LCC) reduz os valores de viscosidade do ligante asfáltico modificado pelo polímero EVA. Deste modo, quando o ligante asfáltico modificado apresentar valores elevados de viscosidade, a incorporação de aditivos pode ser um recurso útil para reduzir a viscosidade excessiva e assim minimizar os gastos de energia dos procedimentos aos quais os asfaltos são submetidos como, por exemplo, os de bombeamento.

#### 4.8.1.1 Cálculo do Índice de Envelhecimento

O índice de envelhecimento (IE) é traduzido em função de uma relação de viscosidades entre o ligante asfáltico antes e após o envelhecimento simulado. Este índice de envelhecimento, calculado após o envelhecimento RTFOT, é apresentado na Tabela 17 em termos de viscosidade à 135 °C.

**Tabela 17.** Mudanças na viscosidade após ensaio de envelhecimento RTFOT para o ligante asfáltico modificado por EVA e SBS.

Amostra	Viscosidade à 135°C (cP)		Índice de
			Envelhecimento
	Antes RTFOT	Após RTFOT	Após RTFOT/ Antes RTFOT
CAPFA+4,5%SBS	3075	5843	1,9
CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE	2817	5855	2,0
CAPFA+4%EVA+2%CAL	2884	4904	1,7
CAPFA+4%EVA+2%LCC	1762	3173	1,8

De acordo com os dados da Tabela 16 verifica-se que o comportamento reológico das misturas asfálticas após o ensaio de envelhecimento RTFOT, se traduziu, como esperado, em um aumento da viscosidade. Observa-se também que as misturas asfálticas contendo o polímero EVA apresentam um melhor comportamento quanto ao envelhecimento em relação àquelas contendo SBS, fato este evidenciado pelos menores valores obtidos para o índice de envelhecimento. A razão disto é que no polímero EVA não existem duplas ligações butadiênicas que se oxidam ou se quebram com ar e aquecimento, como no caso do SBS e, portanto, os ligantes modificados por EVA se degradam menos que os ligantes modificados por SBS (Leite, 1999).

#### 4.8.1.2 Determinação da Temperatura de Compactação e Usinagem (TCU) pelo Método Tradicional

Segundo o DNIT (2004), a temperatura do cimento asfáltico empregado na mistura deve ser determinada para cada tipo de ligante, em função da relação temperatura-viscosidade. A temperatura conveniente é aquela na qual o asfalto apresenta uma viscosidade situada dentro da faixa de 75 e 95 segundos, “Saybolt-Furol” (DNER-ME 004, 1994), indicando-se preferencialmente, a viscosidade de 85 a 95 segundos. Entretanto, a temperatura do ligante não deve ser inferior a 107 °C e nem exceder a 177 °C.

Os gráficos de TCU's, baseados no método ASTM D2493, para o CAPFA puro e modificado estão ilustrados nas Figuras 79 - 85. Os resultados estão inseridos na Tabela 18.

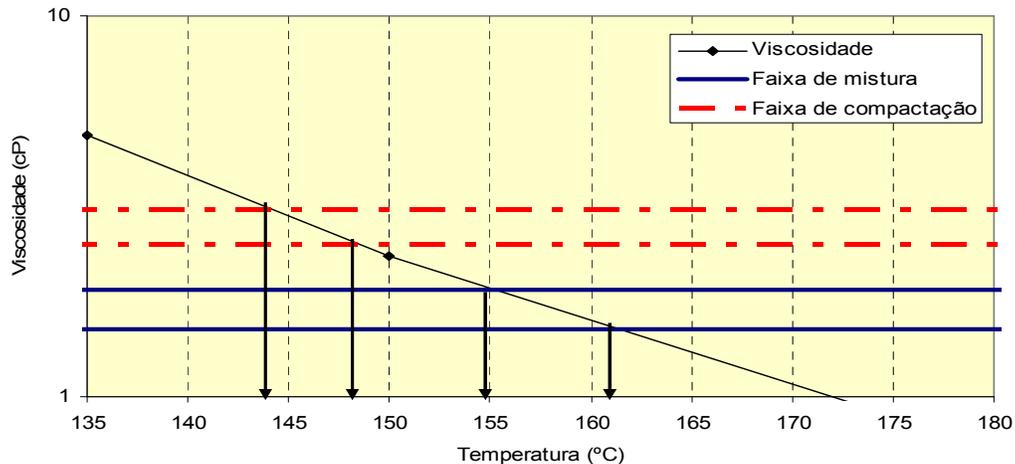


Figura 79. Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPFA.

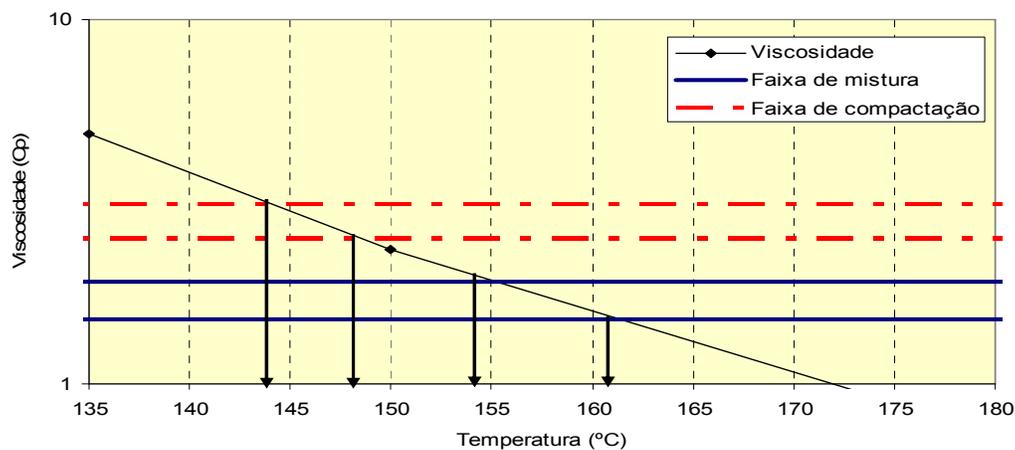
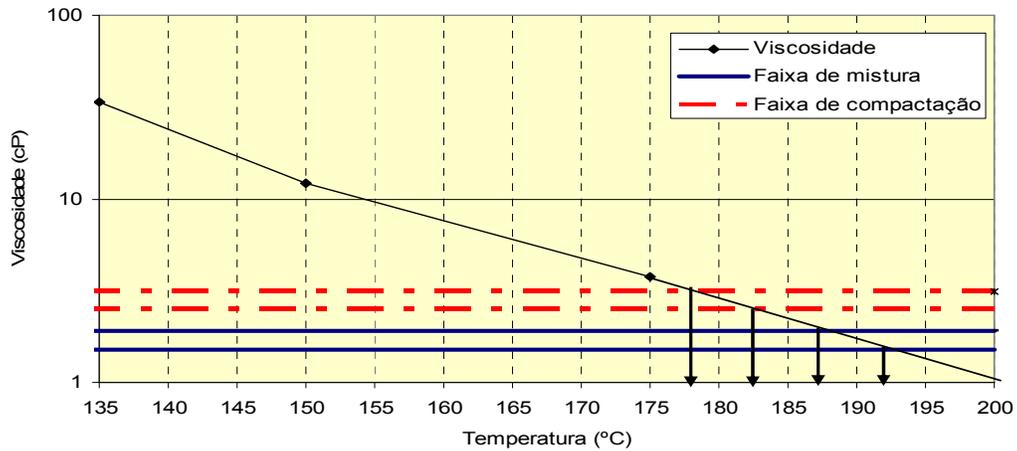
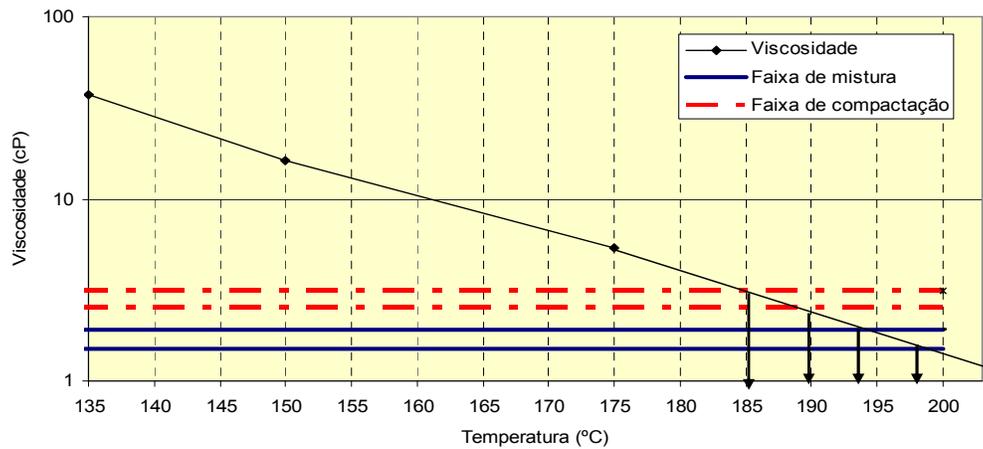


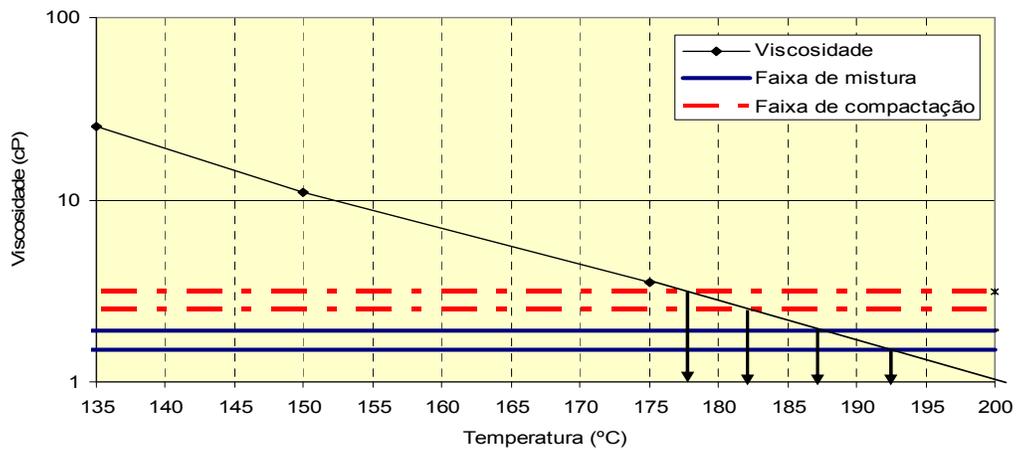
Figura 80. Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPFA+4,5%SBS.



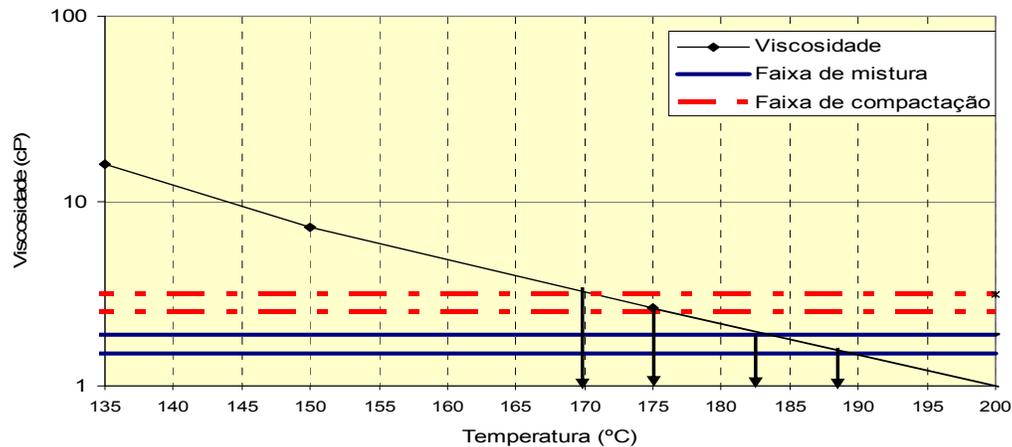
**Figura 81.** Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.



**Figura 82.** Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPFA+6%EVA.



**Figura 83.** Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPFA+4%EVA+2%CAL.



**Figura 84.** Determinação da temperatura de mistura e compactação do CAPFA+4%EVA+2%LCC.

**Tabela 18.** Valores da TCU's das misturas, obtidos pelo método CLVT.

Amostra	Método CLVT (faixa)	
	TU (°C)	TC (°C)
CAPFA	155 - 161	144 - 148
CAPFA+4,5%SBS	154 - 161	144 - 148
CAPFA+4,5%SBS +1,5%OE	187 - 192	178 - 182
CAPFA+6%EVA	194 - 198	185 - 190
CAPFA+ 4%EVA+2 %CAL	187 - 193	177 - 182
CAPFA+4%EVA+2%LCC	183 - 188	170 - 175

Verificou-se um aumento da TCU do ligante asfáltico com a adição dos polímeros SBS e EVA. Considerando-se a faixa de temperatura normalmente utilizada na prática (145 a 165 °C), a mistura CAPFA+4,5%SBS é a que melhor se aplica. Entretanto, observou-se para todas as amostras que as TU's apresentaram valores superiores as TC's apenas em torno de no máximo 12 °C, o que é desejável (Lucena, 2005).

Os riscos relacionados quando se utilizam altas temperaturas, por exemplo, seriam as formações de fumos excessivos de asfaltos, relativos à segurança operacional, possibilidade de separação térmica do ligante e do polímero, bem como a oxidação excessiva do ligante.

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

As Figuras 85 e 86 mostram, respectivamente, o gráfico de Arrhenius obtido antes e após o envelhecimento RTFOT para o ligante asfáltico puro e modificado.

A faixa de temperatura utilizada foi de 135 a 175 °C visto que a faixa normalmente utilizada na prática para os processos de mistura e compactação, por exemplo, é entre 145 e 165 °C.

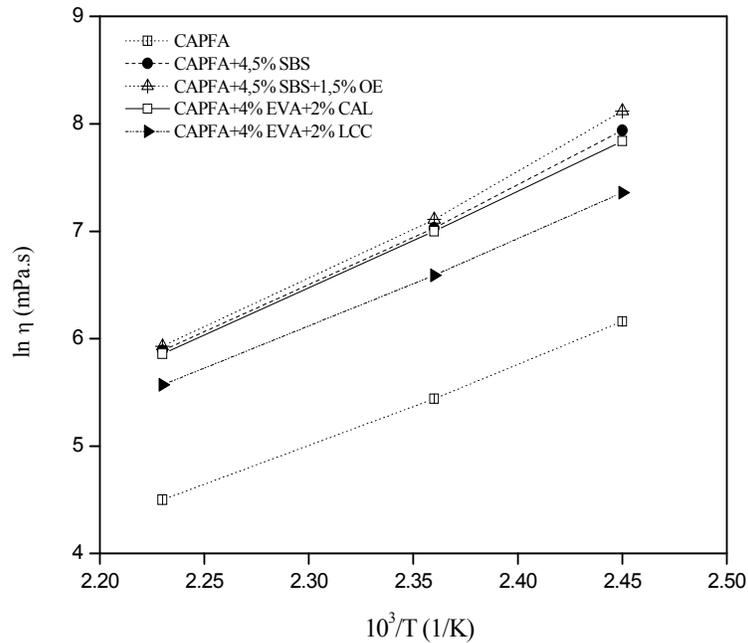


Figura 85. Gráfico de Arrhenius para CAPFA puro e modificado.

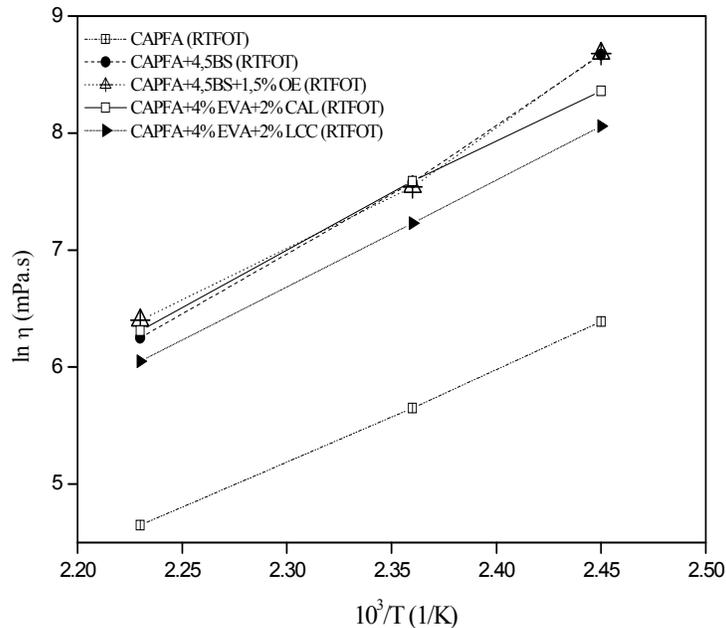


Figura 86. Gráfico de Arrhenius após o envelhecimento RTFOT para CAPFA puro e modificado.

A energia de ativação de fluxo ( $E_f$ ) foi calculada multiplicando-se a inclinação da reta pela constante universal dos gases (R), conforme discutido anteriormente na Equação 17. A Tabela 19 indica os valores da  $E_f$  encontrados para cada mistura asfáltica.

**Tabela 19.** Valores da energia de ativação de fluxo para a faixa de temperatura entre 135 e 175 °C, antes e após o envelhecimento RTFOT.

Amostras	Antes do RTFOT	Após RTFOT
	$E_f$ (kJ/mol)	$E_f$ (kJ/mol)
CAPFA	63	66
CAPFA+4%EVA+2%LCC	67	76
CAPFA+4%EVA+2%CAL	75	78
CAPFA+4,5%SBS	77	91
CAPFA+4,5% SBS+1,5%OE	82	85

Os resultados indicam diferentes valores de energia de ativação de fluxo para o ligante asfáltico puro e modificado por polímeros e aditivos. Devido à modificação do CAPFA pelos polímeros, obtiveram-se maiores valores da  $E_f$  para as misturas do que para o ligante original. A justificativa para este comportamento se deve ao fato de que o tipo e o teor de polímero utilizado têm influência sobre a energia de ativação de fluxo do ligante (Coe e Cui, 2001).

Observa-se também que o ligante modificado pelo polímero SBS apresentou valores de  $E_f$  maiores do que quando foi modificado pelo polímero EVA. Sabendo que uma energia de ativação de fluxo baixa indica que o ligante asfáltico é menos sensível a variação de temperatura, e que uma energia de ativação mais alta indica uma maior sensibilidade (Coe e Cui, 2001), tem-se a seguinte ordem em relação à susceptibilidade térmica para as misturas asfálticas antes do envelhecimento RTFOT: CAPFA+4%EVA+2%LCC < CAPFA+4%EVA+2%CAL < CAPFA+4,5%SBS < CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.

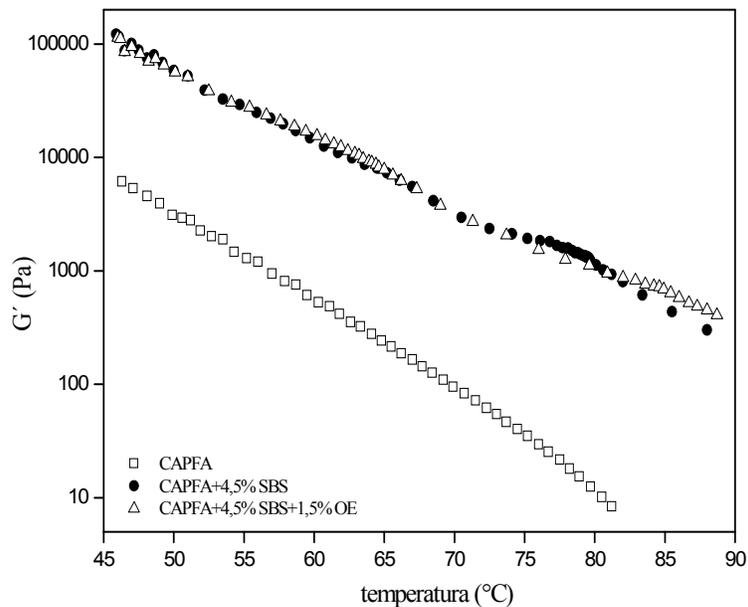
Verifica-se também, de acordo com os valores da Tabela 18, que o envelhecimento aumenta a energia de ativação de fluxo do ligante. Este incremento é explicado pelo fato de que a oxidação ocasiona um aumento na quantidade de moléculas polares presentes no ligante asfáltico, e uma concentração elevada dessas moléculas proporciona um aumento das forças intermoleculares que por sua vez conduzem a

interações mais fortes. Estas interações dentro do ligante resultam em uma maior resistência ao fluxo e, por consequência, a uma maior barreira da energia de ativação de fluxo. Assim, a susceptibilidade relativa à temperatura das misturas asfálticas envelhecidas apresenta a seguinte ordem: CAPFA+4%EVA+2%LCC < CAPFA+4%EVA+2%CAL < CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE < CAPFA+4,5%SBS, observando-se que as misturas contendo EVA se degradam menos do que aquelas que contêm SBS, uma vez que no polímero EVA não existem duplas ligações butadiênicas que se oxidam facilmente, como no caso do SBS. É necessário também considerar o efeito positivo dos aditivos presentes nas misturas contendo o polímero EVA, uma vez que a cal hidratada, por suas características surfactantes, tem a habilidade de reduzir o envelhecimento da mistura asfáltica através da interação com compostos polares reativos presentes no ligante e o LCC, por possuir grupos fenólicos, agir como um excelente antioxidante.

#### 4.8.2 Determinação de Parâmetros Viscoelásticos Medidos Através de Ensaio Dinâmico

##### 4.8.2.1 CAPFA puro e modificado por SBS e óleo extensor

Na Figura 87 estão representados os resultados do módulo de armazenamento ( $G'$ ) para o CAPFA puro e modificado por SBS.

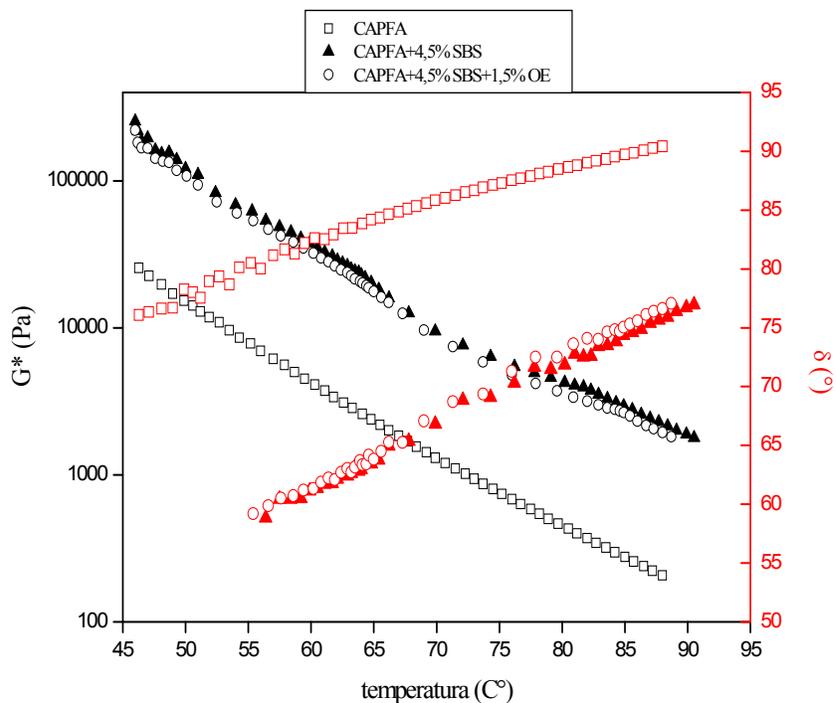


**Figura 87.**  $G'$  em função da temperatura para o CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.

Observa-se que a incorporação do polímero SBS aumenta o valor do módulo de armazenamento ( $G'$ ) do ligante asfáltico. Verifica-se também que as misturas de SBS com e sem a adição do óleo extensor proporcionaram o mesmo aumento de  $G'$  ao CAPFA.

Embora a adição do polímero aumente os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda do asfalto ( $G''$ ), o polímero é mais efetivo no aumento do módulo de armazenamento. Em consequência, esta taxa de aumento desigual resulta em uma diminuição total do ângulo da fase ( $\delta$ ).

De acordo com os gráficos da Figura 88 observa-se que a incorporação do polímero SBS ao ligante asfáltico CAPFA ocasiona um aumento do módulo complexo ( $G^*$ ) e uma diminuição do ângulo de fase ( $\delta$ ) deste ligante. Observa-se também que o  $G^*$  do CAPFA diminui nitidamente com o aumento da temperatura e é muito baixo em temperaturas altas, enquanto que o ângulo de fase aumenta dramaticamente. Quando o  $\delta$  do asfalto puro chega a  $90^\circ$  a energia armazenada por ciclo de deformação fica desprezível comparado ao calor dissipado, e assim o asfalto exibe o comportamento de um líquido quase puro viscoso, sem qualquer elasticidade.



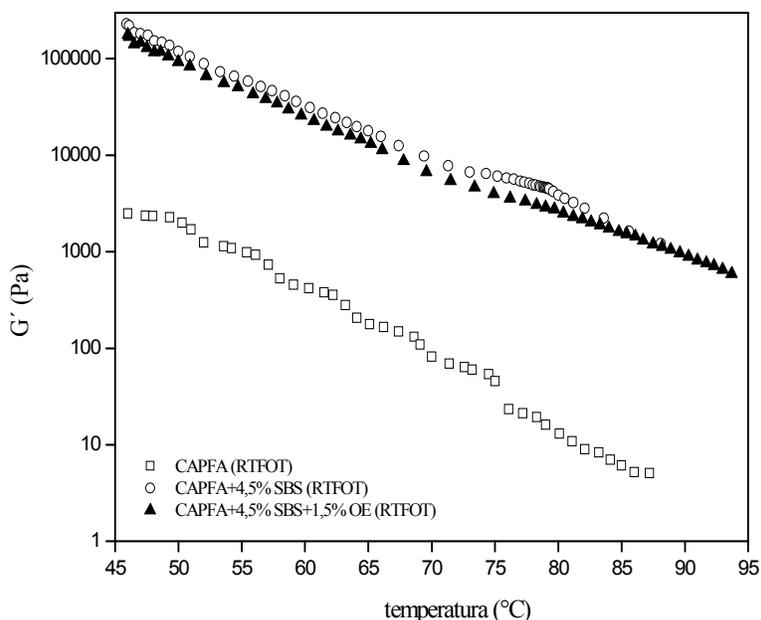
**Figura 88.**  $G^*$  e  $\delta$  em função da temperatura para o CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.

Um aumento do módulo complexo ( $G^*$ ) do ligante asfáltico em temperatura alta pode ser obtido através da adição de percentagens de polímeros ao cimento asfáltico. Desta maneira, obtêm-se um aumento gradativo do módulo complexo com o aumento do teor de polímero (Lu e Isacson, 2001, 1999; Newman, 1998; Gahvari, 1997; Hanson e Duncan, 1995; McGennis, 1995; Lewandowski, 1994; Bouldin e col., 1991). A adição de polímero resulta também em uma diminuição significativa do ângulo de fase ( $\delta$ ), proporcionando ao ligante uma maior elasticidade.

Ainda na Figura 88 verifica-se que as misturas CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE apresentaram praticamente o mesmo comportamento. Desse modo, conclui-se que a incorporação do polímero SBS e do óleo extensor ao ligante asfáltico CAPFA ocasiona uma elevação do módulo complexo e uma diminuição do ângulo de fase, proporcionando ao ligante uma maior rigidez e elasticidade.

#### 4.8.2.1.1 Comportamento Reológico Após o Envelhecimento RTFOT

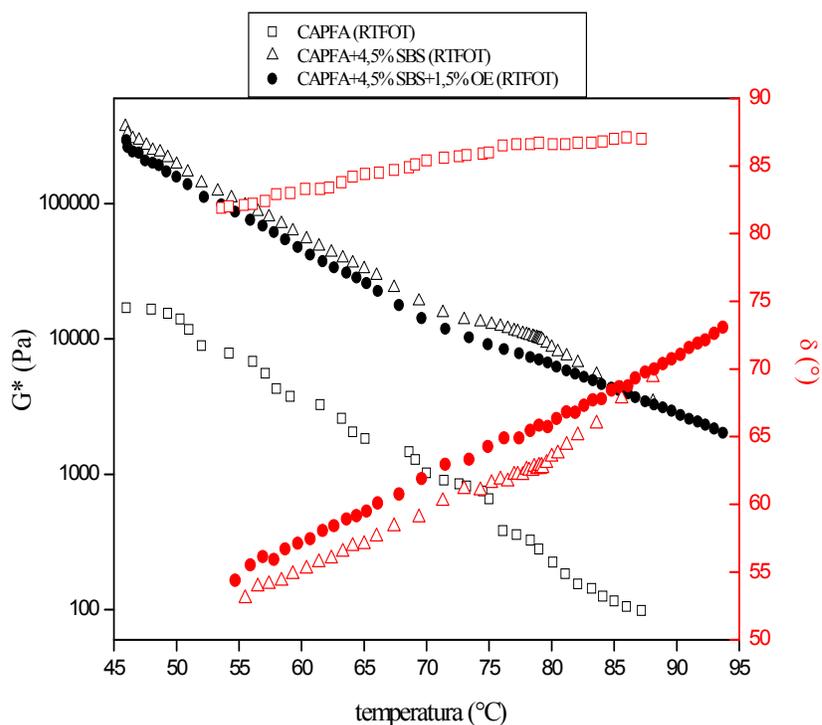
Na Figura 89 estão representados os resultados após o envelhecimento RTFOT para o módulo de armazenamento ( $G'$ ) do CAPFA puro e modificado por SBS.



**Figura 89.**  $G'$  em função da temperatura após RTFOT para o CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.

Após o envelhecimento RTFOT observa-se que a mistura de SBS sem a adição do óleo extensor proporcionou um maior aumento no módulo elástico do ligante CAPFA quando comparada à mistura com o diluente. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de o óleo extensor ser rico em óleos aromáticos que por sua vez oxidam facilmente e, dessa forma, enrijecem o ligante.

Na Figura 90 estão representados os resultados após o envelhecimento RTFOT para o módulo complexo ( $G^*$ ) e o ângulo de fase ( $\delta$ ) do CAPFA puro e das misturas CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.



**Figura 90.**  $G^*$  e  $\delta$  em função da temperatura após RTFOT para o CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.

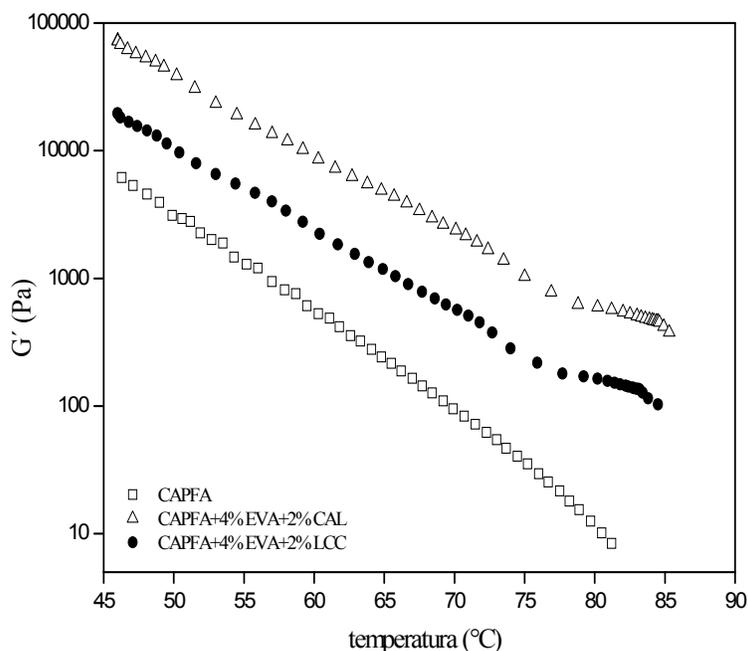
Observa-se que mesmo após o envelhecimento RTFOT o ligante asfáltico modificado pelo polímero SBS apresenta-se mais rígido e elástico quando comparado ao ligante não-modificado.

Dentre as misturas com SBS verifica-se que após o envelhecimento simulado a mistura sem o óleo extensor apresentou uma maior elevação do  $G^*$  e uma maior diminuição do  $\delta$ . Este comportamento pode ser explicado pelo fato da presença do diluente aromático na mistura CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE proporcionar um envelhecimento mais pronunciado ao ligante asfáltico.

As mudanças reológicas decorrentes da adição do polímero SBS provavelmente estão relacionadas com a alteração do modelo coloidal do ligante quando o SBS é misturado ao asfalto aquecido mecanicamente, sob alto cisalhamento. Sabe-se também que, quando resfriado, o bloco estireno se agrega novamente formando um rígido domínio disperso na fase olefínica intumescida pelas moléculas da fração maltênica. Cada tipo de asfalto contribui diferentemente para este arranjo (entre a matriz olefínica e micro domínios poliestirenicos). A configuração estabelecida é de fundamental importância para as propriedades reológicas do material.

#### 4.8.2.2 CAPFA puro e modificado por EVA, cal hidratada e LCC

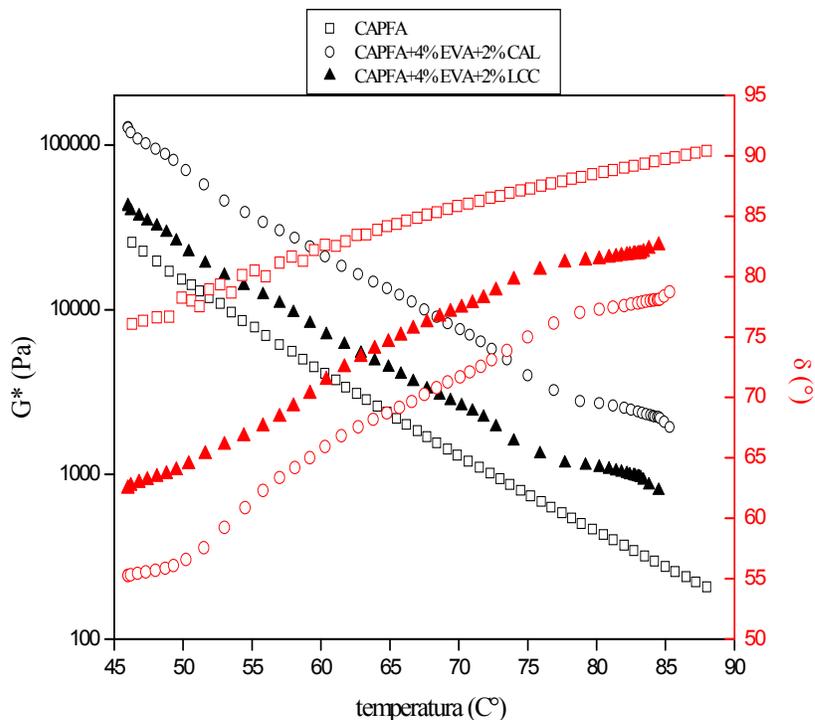
Na Figura 91 estão representados os resultados do módulo de armazenamento ( $G'$ ) para o CAPFA puro e modificado por EVA e aditivos (cal hidratada e LCC).



**Figura 91.**  $G'$  em função da temperatura para o CAPFA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.

Observa-se, como visto anteriormente com o polímero SBS, que a incorporação do polímero EVA aumenta o valor do módulo de armazenamento ( $G'$ ) do ligante asfáltico. Dentre os aditivos utilizados junto com o EVA para a modificação do ligante CAPFA verifica-se que a adição da cal hidratada resulta em um maior módulo elástico quando comparada à adição do LCC.

De acordo com os gráficos da Figura 92, observa-se que a incorporação do polímero EVA e dos aditivos ao ligante asfáltico CAPFA ocasionou um aumento do módulo complexo ( $G^*$ ) e uma diminuição do ângulo de fase ( $\delta$ ) deste ligante.



**Figura 92.**  $G^*$  e  $\delta$  em função da temperatura para o CAPFA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.

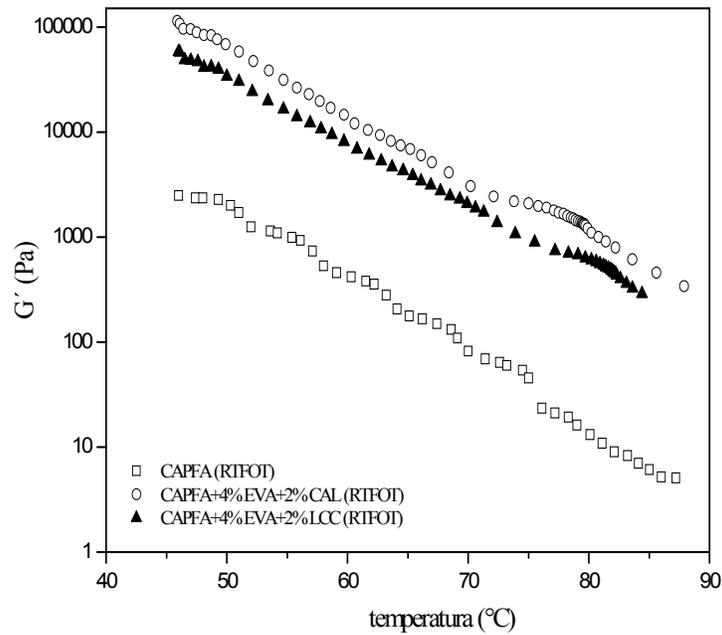
Comparando as duas misturas do ligante asfáltico modificado por EVA observa-se na Figura 92 que a incorporação do polímero tendo a cal hidratada como aditivo conferiu ao ligante CAPFA uma maior elevação do módulo complexo e uma maior diminuição do ângulo de fase, o que significa um ligante mais rígido e elástico.

Este comportamento é explicado pelo fato da cal hidratada, por suas características surfactantes, apresentar uma grande afinidade pelas moléculas orgânicas do ligante (Craus e col., 1978). Uma vez que as moléculas polares presentes contribuem para a rigidez do ligante, é provável que a presença da cal na mistura tenha uma influência positiva nas propriedades da mesma.

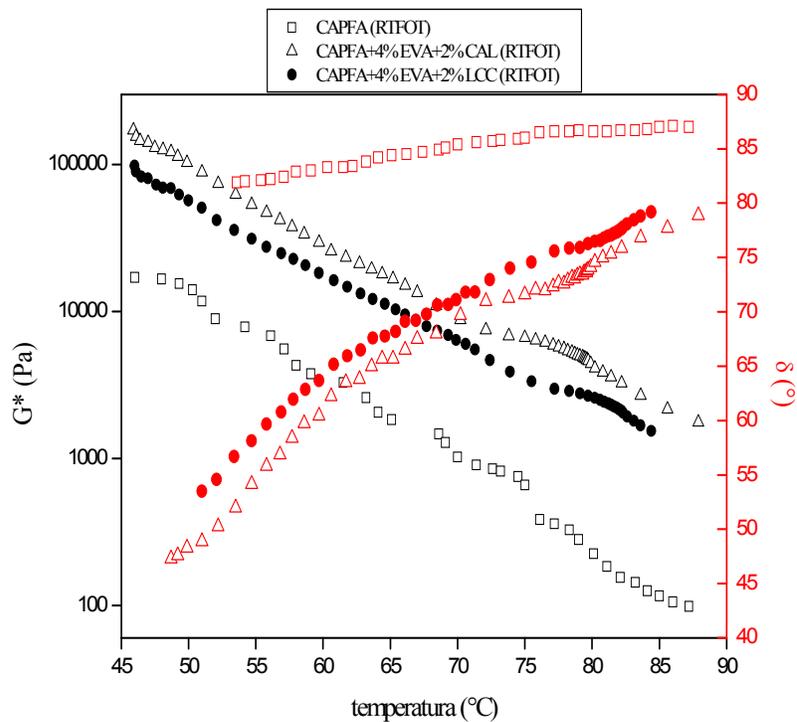
#### 4.8.2.2.1 Comportamento Reológico Após o Envelhecimento RTFOT

Na Figura 93 estão representados os resultados após o envelhecimento RTFOT para o módulo de armazenamento ( $G'$ ) do CAPFA puro e modificado por EVA e

aditivos (cal e LCC). Já na Figura 94 têm-se os resultados após o envelhecimento simulado para o módulo complexo ( $G^*$ ) e para o ângulo de fase ( $\delta$ ) do ligante puro e modificado.



**Figura 93.**  $G'$  em função da temperatura após RTFOT para o CAPFA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.



**Figura 94.**  $G^*$  e  $\delta$  em função da temperatura após RTFOT para o CAPFA, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.

De acordo com a Figura 93 verifica-se que, mesmo após o envelhecimento RTFOT, dentre os aditivos utilizados junto com o EVA para a modificação do ligante CAPFA a adição da cal hidratada resulta em um maior módulo elástico quando comparada à adição do LCC. Na Figura 94 observa-se que, mesmo envelhecida, a mistura CAPFA+4%EVA+2%CAL é a que apresenta uma maior elevação do módulo complexo e uma maior diminuição do ângulo de fase, o que significa um ligante mais rígido e elástico. Estes comportamentos podem estar associados ao fato de a cal hidratada ter a habilidade de reduzir o envelhecimento do ligante asfáltico através da interação com os compostos polares reativos presentes, reduzindo assim produtos da oxidação do tipo carboxil formados durante o envelhecimento e reduzindo a razão dos asfaltenos pelos produtos da oxidação formados (Little, 1996).

Os ligantes asfálticos modificados por EVA tendem a apresentar um melhor comportamento quanto ao envelhecimento em relação aos ligantes modificados por SBS. A razão disto é que no polímero EVA não existem duplas ligações butadiênicas que se oxidam ou se quebram com ar e aquecimento, como no caso do SBS e, portanto, os ligantes modificados por EVA se degradam menos que os ligantes modificados por SBS (Leite, 1999).

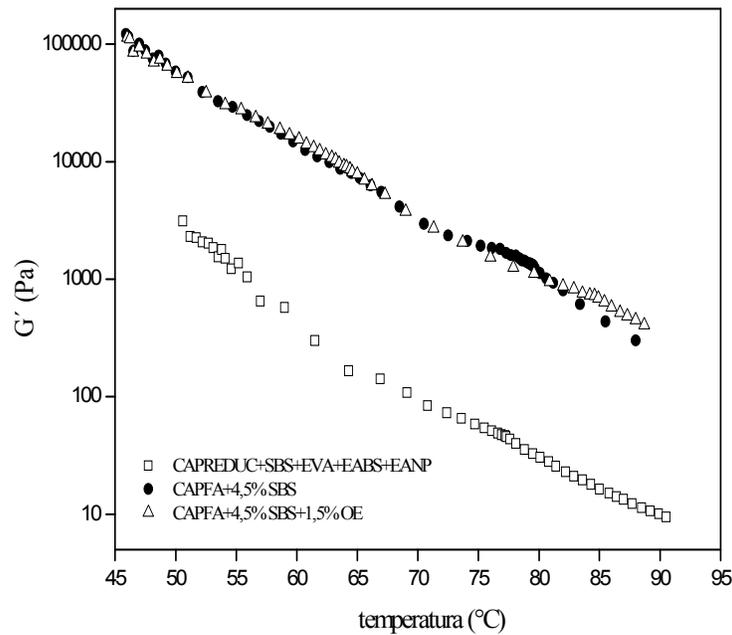
Gahvari (1997) encontrou que após o envelhecimento RTFOT o efeito do polímero sobre o aumento do  $G^*$  e sobre a redução do  $\delta$  do asfalto foi menor do que quando comparado a antes do envelhecimento, sugerindo a oxidação do asfalto e a degradação polímero, pois o envelhecimento oxidativo degrada o polímero em moléculas menores e endurece o asfalto. Em conseqüência, o benefício da incorporação do polímero diminui com o envelhecimento. É preciso lembrar também que a oxidação aumenta a concentração dos asfaltenos o que resulta em uma diminuição da sensibilidade da rigidez do ligante asfáltico à temperatura (Lu e Isacson, 1999).

#### **4.8.2.3 Análise comparativa dos ligantes CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE, CAPFA+4,5%SBS, CAPFA+4%EVA+2%CAL, CAPFA+4%EVA+2%LCC**

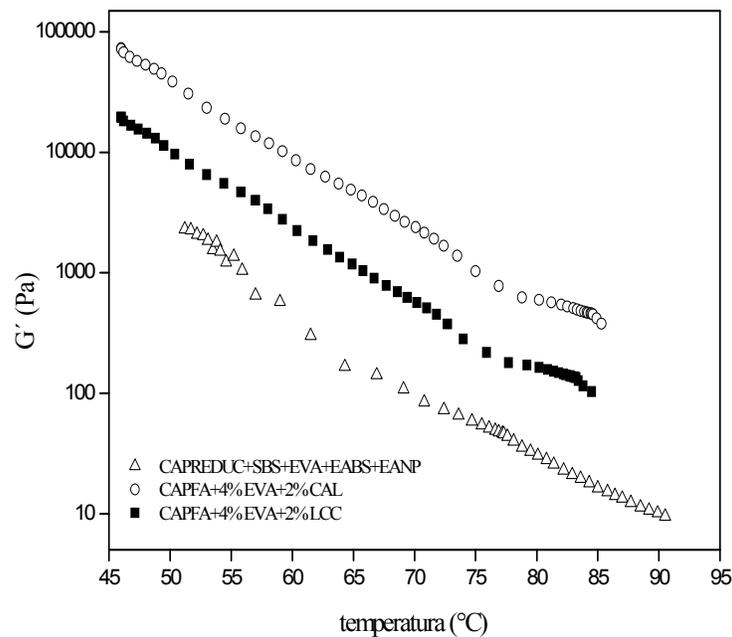
Ensaio reológico foram realizados visando estabelecer uma comparação entre uma amostra de asfalto modificado produzida pelo Cenpes (CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP), e cedida ao Laboratório de Mecânica dos Pavimentos (LMP) para análises, e as amostras desenvolvidas nesta pesquisa.

Em comparação com a mistura do Cenpes as misturas que proporcionaram um

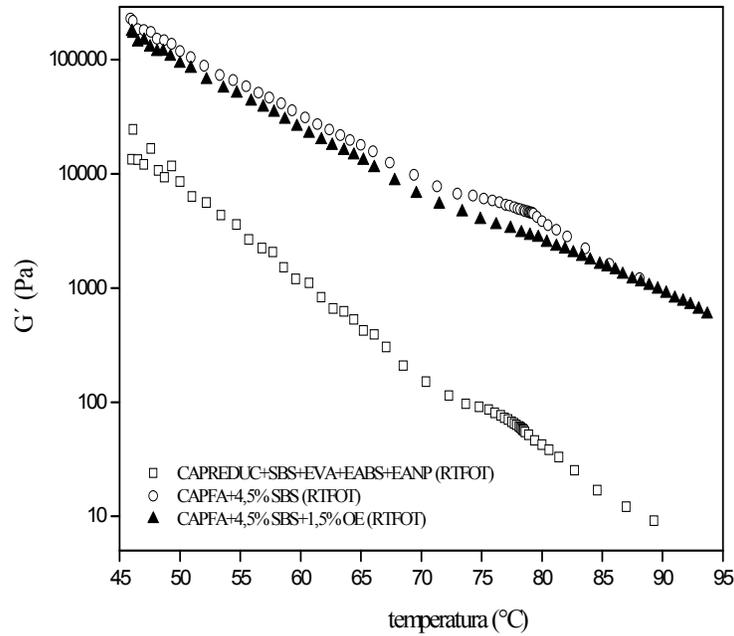
maior valor do módulo de armazenamento ( $G'$ ), antes (Figuras 95 e 96) e após o envelhecimento RTFOT (Figuras 97 e 98), foram as modificadas por SBS.



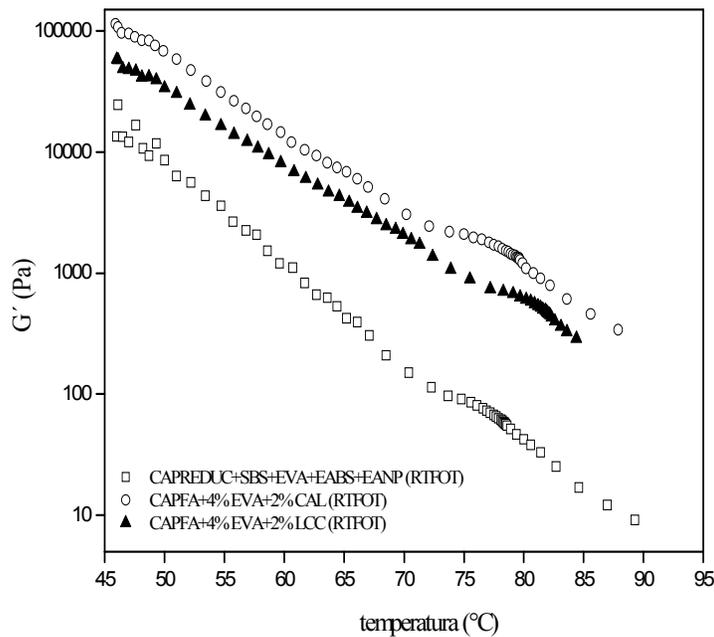
**Figura 95.**  $G'$  em função da temperatura para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.



**Figura 96.**  $G'$  em função da temperatura para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.



**Figura 97.**  $G'$  em função da temperatura após RTFOT para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.

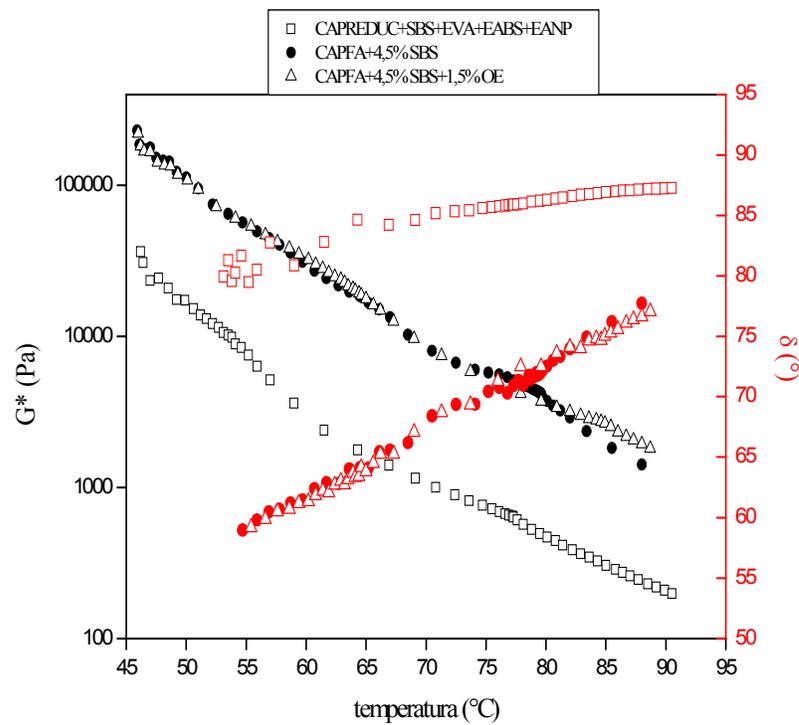


**Figura 98.**  $G'$  em função da temperatura após RTFOT para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.

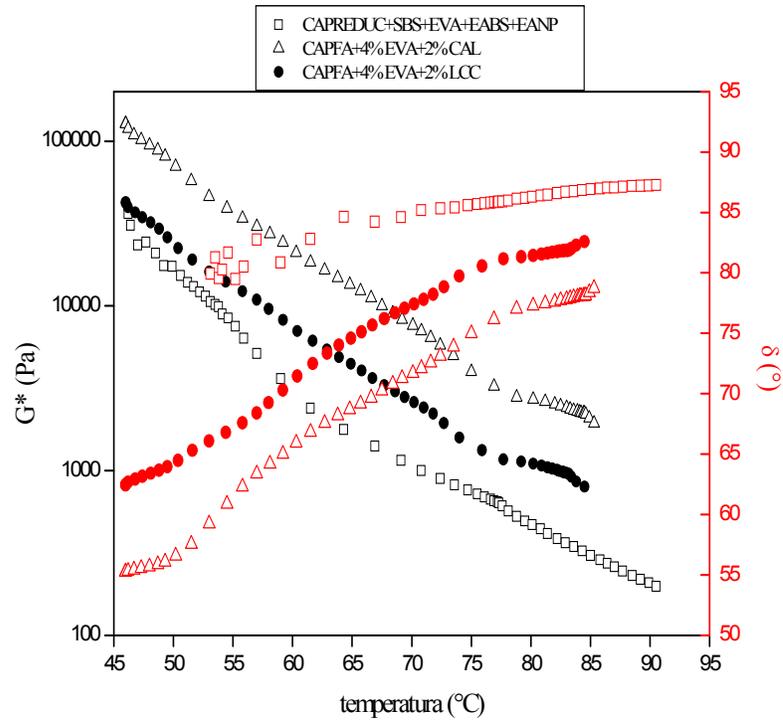
Sabendo que a adição de polímeros ao ligante resulta em uma aumento mais

efetivo do módulo de armazenamento ( $G'$ ) do que do de perda ( $G''$ ) e, em consequência, esta taxa de aumento desigual resulta em uma diminuição total do ângulo da fase ( $\delta$ ) o que proporciona uma maior elasticidade ao asfalto, conclui-se que o ligante asfáltico CAPFA modificado por SBS apresentou um melhor desempenho.

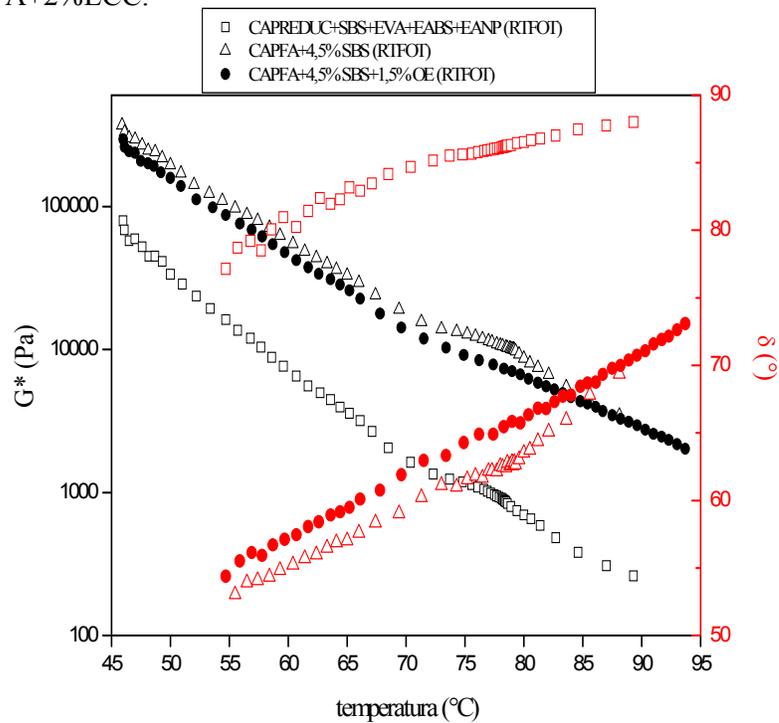
Nas Figuras 99 - 102 verifica-se que as misturas CAPFA+4,5%SBS, CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC apresentaram maiores valores do  $G^*$  e menores valores do  $\delta$ , antes e após o envelhecimento RTFOT, quando comparadas à mistura do Cenpes. É importante ressaltar que as misturas desta pesquisa foram elaboradas com o ligante asfáltico CAPFA enquanto a mistura do Cenpes foi desenvolvida com o CAPREDUC, e estes dois ligantes possuem grau de desempenho (PG) diferente. Este fato explica a diferença no resultado final da modificação do CAPREDUC por SBS e EVA.



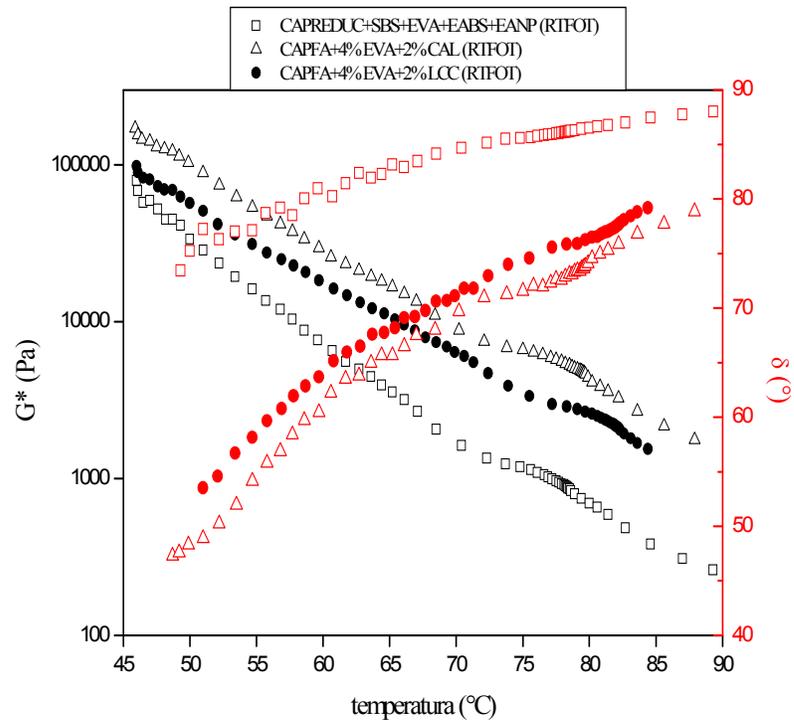
**Figura 99.**  $G^*$  e  $\delta$  em função da temperatura para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.



**Figura 100.**  $G^*$  e  $\delta$  em função da temperatura para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.



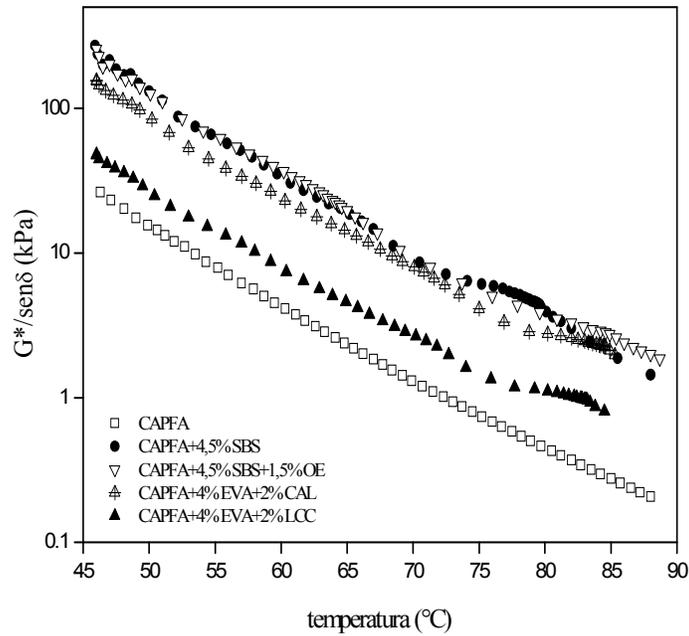
**Figura 101.**  $G^*$  e  $\delta$  em função da temperatura após RTFOT para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE.



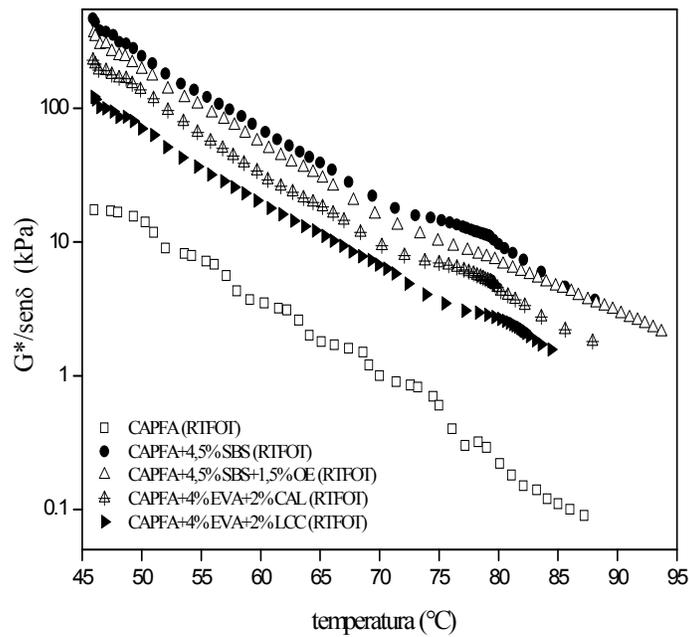
**Figura 102.**  $G^*$  e  $\delta$  em função da temperatura após RTFOT para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.

#### 4.8.3 Determinação do Grau de Desempenho

O teste proposto pelo SHRP (1994) considera que o valor do grau do desempenho (PG) é a temperatura na qual os valores de  $G^*/\text{sen}\delta$  são superiores a 1,0 kPa e 2,2 kPa, respectivamente para amostras virgens e envelhecidas no RTFOT. Estes valores são capazes de garantir a adequada resistência ao acúmulo de deformação permanente. Os gráficos da variação do parâmetro de  $G^*/\text{sen}\delta$  (onde,  $G^*$  é o módulo complexo e  $\delta$ , o ângulo de fase) em função da temperatura, antes e após RTFOT, estão exibidos nas Figuras 103 e 104.



**Figura 103.**  $G^*/\text{sen}\delta$  em função da temperatura para o CAPFA, CAPFA+4,5%SBS, CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.



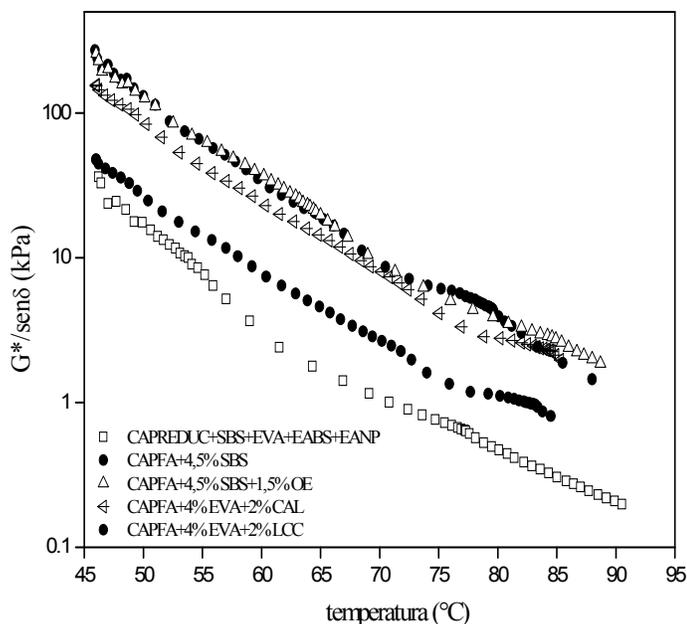
**Figura 104.**  $G^*/\text{sen}\delta$  em função da temperatura após RTFOT para o CAPFA, CAPFA+4,5%SBS, CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.

Os resultados mostram que os valores de  $G^*/\text{sen}\delta$  em função da temperatura, antes e após o envelhecimento RTFOT, foram melhores para as misturas contendo o

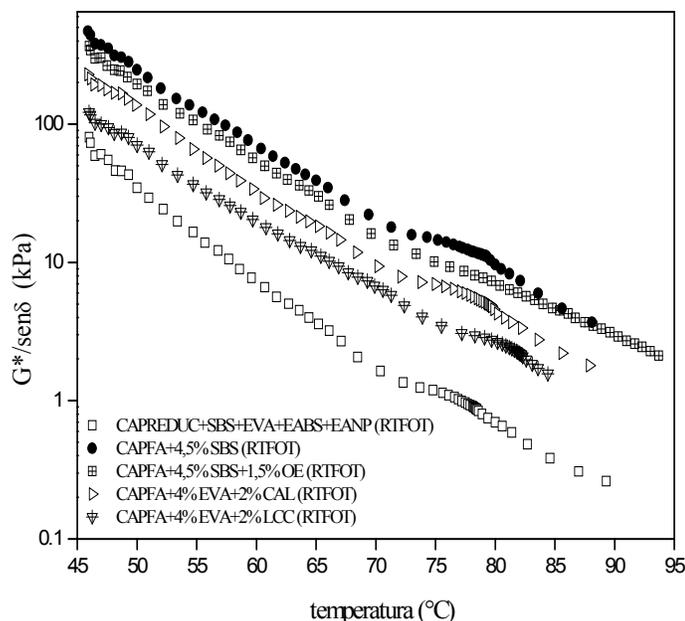
polímero SBS. Dentre estas, a amostra contendo diluente aromático (CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE) foi a que apresentou um melhor desempenho antes e após o envelhecimento.

Para as amostras de CAPFA modificado por EVA, observa-se que antes e após o RTFOT a mistura contendo EVA e cal hidratada apresentou um maior valor de  $G^*/\text{sen}\delta$ . Como dito anteriormente, as moléculas polares presentes no asfalto contribuem para a rigidez do ligante e, desse modo, é provável que a presença da cal na mistura tenha uma influência positiva nas propriedades da mesma uma vez que a cal possui afinidade por tais moléculas.

De acordo com as Figuras 105 e 106 verifica-se que a amostra desenvolvida pelo Cempes apresentou valores mais baixos de  $G^*/\text{sen}\delta$ , antes e após RTFOT, quando comparada às misturas desenvolvidas nesta pesquisa. É importante ressaltar que as misturas desta pesquisa foram elaboradas com o ligante asfáltico CAPFA (classificado na especificação Superpave com PG 70-22), enquanto que a mistura do Cempes foi desenvolvida com o CAPREDUC (classificado na especificação Superpave com PG 64-16), o que confirma esta diferença.



**Figura 105.**  $G^*/\text{sen}\delta$  em função da temperatura para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4,5%SBS, CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.



**Figura 106.**  $G^*/\text{sen}\delta$  em função da temperatura após RTFOT para o CAPREDUC+SBS+EVA+EABS+EANP, CAPFA+4,5%SBS, CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE, CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4%EVA+2%LCC.

Os valores obtidos para o grau de desempenho de todas as misturas asfálticas estão listados na Tabela 20.

**Tabela 20.** Classificação das amostras por grau de desempenho do ligante.

	<b>Reômetro: AR-2000</b>				
	<b>CENPES</b>	<b>CAPFA+4,5%SBS</b>	<b>CAPFA+4,5%SBS+1,5%OE</b>	<b>CAPFA+4%EVA+2%CAL</b>	<b>CAPFA+4%EVA+2%LCC</b>
T(°C) onde $G^*/\text{sen}\delta > 1,0\text{kPa}$ (antes RTFOT)	70	>88	>88	>88	88
T(°C) onde $G^*/\text{sen}\delta > 2,2\text{kPa}$ (após RTFOT)	64	>88	>88	82	82
<b>PG</b>	<b>64</b>	<b>&gt;88</b>	<b>&gt;88</b>	<b>82</b>	<b>82</b>

Estes valores são relativos à classificação Superpave, conhecida como “grau à temperatura alta”, significando que os ligantes apresentam bom desempenho no pavimento, no máximo, até esse valor de temperatura encontrado. Considerando-se o clima da região do Nordeste, os resultados relativos a esse parâmetro foram aceitáveis.

O CAPFA puro foi classificado com PG = 70, pois obteve: (1) antes do RTFOT, PG = 70; e (2) após RTFOT, PG = 76. Desse modo, observa-se que as misturas de

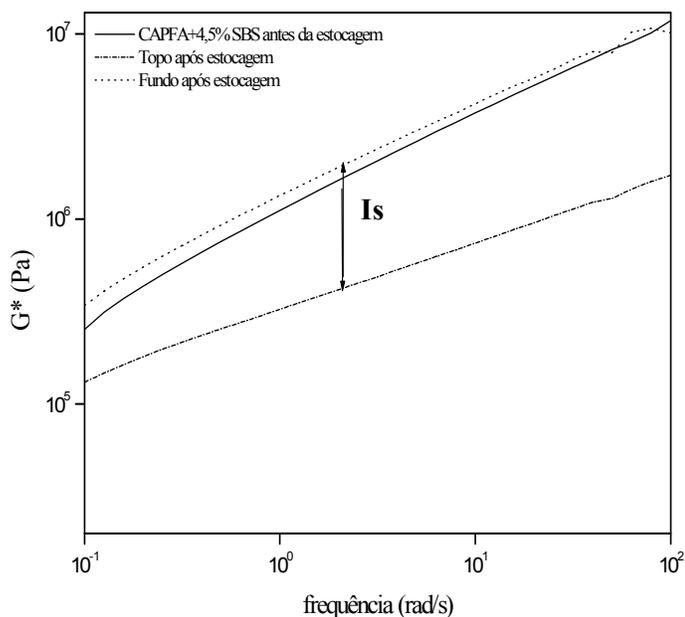
CAPFA modificado pelos polímeros SBS e EVA apresentaram bom desempenho a temperaturas mais altas do que aquela suportada pelo CAPFA puro.

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

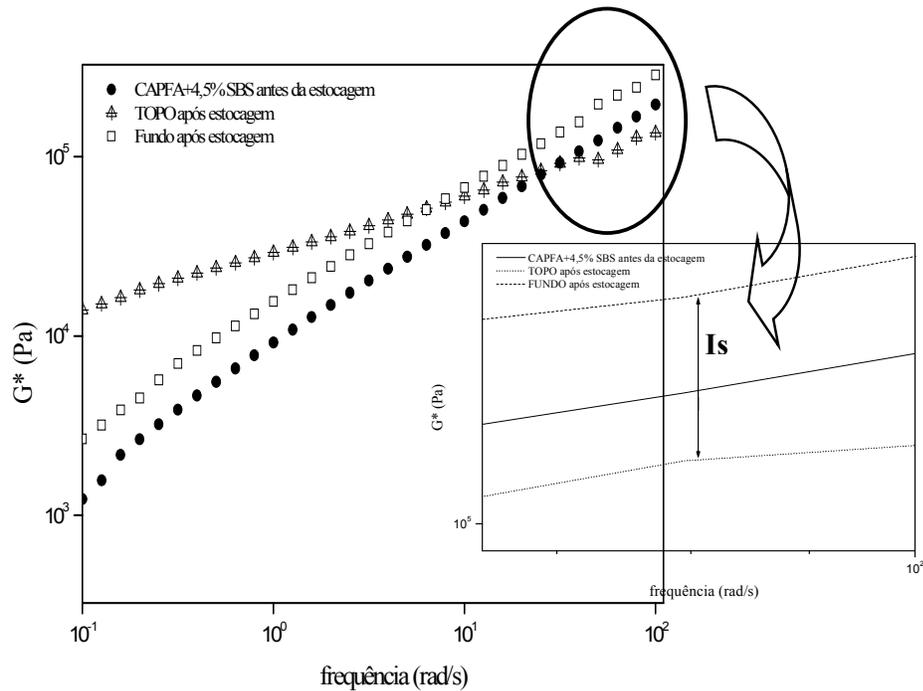
#### 4.8.4 Estabilidade à Estocagem

As Figuras 107 e 108 mostram o módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para o CAPFA modificado com 4,5% p/p de polímero SBS, antes e depois da estocagem a 180 °C por 24 horas. O logaritmo da razão entre o  $G^*$  do fundo e o  $G^*$  do topo é definido como o índice de separação ( $I_s$ ).

Observa-se que após o processo de estocagem a 180 °C por 24 h as fases topo e fundo diferiram amplamente em suas propriedades reológicas (Figura 107). Isto provavelmente se deve ao fato de a fase do topo estar mais rica em polímero e a fase fundo estar mais rica em asfaltenos (Isacsson e Lu, 1999).



**Figura 107.**  $G^*$  em função da frequência a 25 °C para o CAPFA+4,5%SBS antes e depois da estocagem a 180 °C por 24 h.



**Figura 108.**  $G^*$  em função da frequência a 60 °C para o CAPFA+ 4,5%SBS antes e depois da estocagem a 180 °C por 24 h.

Entende-se que devido à diferença no parâmetro de solubilidade e na densidade do SBS e do ligante asfáltico, ocorreu uma separação de fase da mistura CAPFA+4,5%SBS durante a estocagem a temperatura elevada. Provavelmente, em decorrência da alta temperatura e do estado estático (Wen e col., 2002), gotas de SBS fundido dispersas no asfalto se acumulam e flutuam na superfície (topo) do ligante.

Quando a estabilidade à estocagem do asfalto modificado por SBS foi avaliada a 60 °C, o módulo complexo da fase topo a baixas frequências se tornou muito mais alto do que o da fase fundo, devido há uma concentração mais alta de SBS (Figura 108). Porém, em frequências mais elevadas este comportamento foi o inverso e a amostra do fundo parece estar mais rica em polímero (Figura 108). Assim, supõe-se que com o aumento da frequência ocorre a “quebra” da estrutura coloidal inicialmente sugerida.

Quando o valor do  $I_s$  é próximo de 0, pode-se dizer que não se observa nenhuma separação de fase entre o ligante asfáltico e o polímero (Isacsson e Lu, 1999). Os resultados dos ensaios dinâmicos mecânicos obtidos a 1 e 10 rad/s estão inseridos na Tabela 21. Baseado nestes resultados, conclui-se que o ligante asfáltico modificado com 4,5% p/p do copolímero SBS pode ser estocado. Quando existe uma baixa

compatibilidade entre o polímero SBS e o CAP, se faz necessário utilizar um agente compatibilizante na mistura como, por exemplo, o óleo extensor.

**Tabela 21.** Estabilidade à estocagem do CAPFA modificado com o polímero SBS.

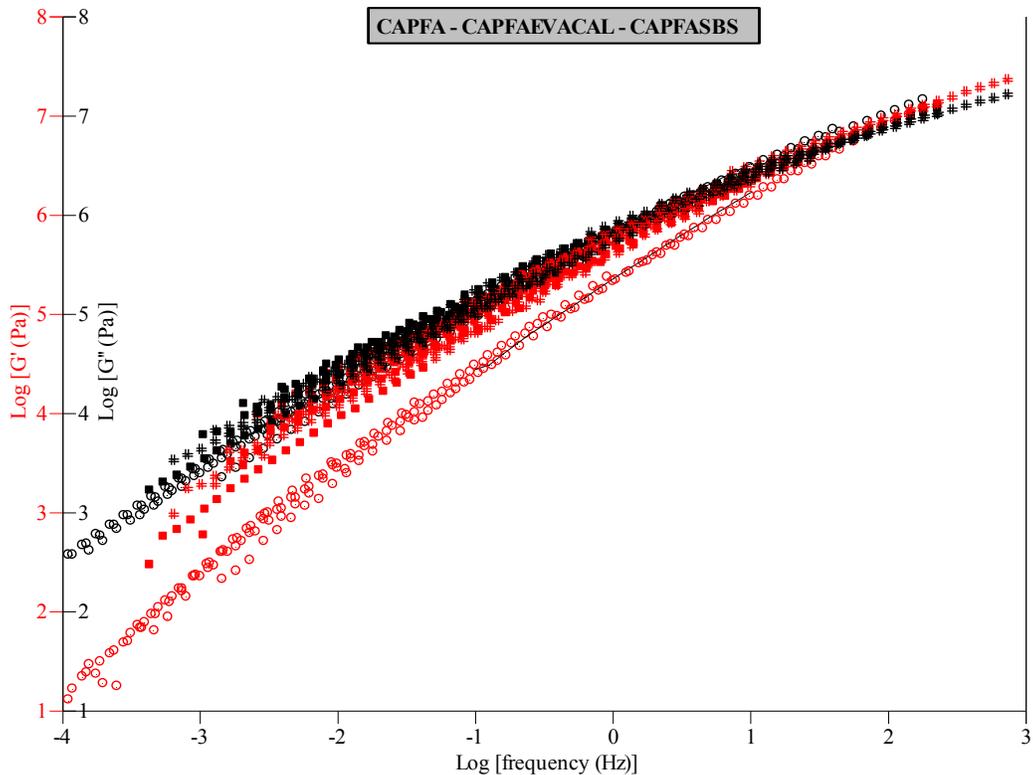
Amostra	G* (Pa) a 25 °C 1 rad/s			G* (Pa) a 25 °C 10 rad/s			I <sub>s</sub> a 25 °C	
	Original	Topo	Fundo	Original	Topo	Fundo	1 rad/s	10 rad/s
CAPFA+ 4,5%SBS	1,11.10 <sup>6</sup>	3,25.10 <sup>5</sup>	1,34.10 <sup>6</sup>	3,74.10 <sup>6</sup>	7,4.10 <sup>5</sup>	4,19.10 <sup>6</sup>	0,6	0,8
	G* (Pa) a 60 °C 1 rad/s			G* (Pa) a 60 °C 10 rad/s			I <sub>s</sub> a 60 °C	
	Original	Topo	Fundo	Original	Topo	Fundo	1 rad/s	10 rad/s
	9198	29200	15550	43530	60270	67170	-0,3	0,05

#### 4.8.5 Curva Mestra

A Figura 109 mostra as curvas mestras dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) em função da frequência para o asfalto puro e modificado pelos polímeros SBS e EVA.

Desta figura, pode-se deduzir que as amostras conservam o princípio da superposição tempo-temperatura e, conseqüentemente, podem ser consideradas como tendo um simples comportamento termo-reológico viscoelástico linear em toda a escala de temperatura estudada (15 °C a 65 °C).

Verifica-se também que, com a temperatura de referência em 25 °C, para o ligante asfáltico CAPFA os valores do módulo de perda são mais elevados do que aqueles do módulo de armazenamento em toda a escala de frequência da curva mestra (0,01 - 10 Hz). Verifica-se também que o  $G'$  e o  $G''$  submetem-se a um aumento contínuo com a frequência e alcançam um ponto em que se cruzam a uma alta frequência. Em conseqüência, os ligantes comportam-se como um plastificante (Partal e col., 1999). A maioria dos componentes do betume é de baixo peso molecular, de modo que os efeitos do emaranhado não são significativos e, conseqüentemente, uma transição contínua do elástico (vítreo) à região Newtoniana ocorre pela diminuição da frequência (Dongré e col., 1996; Dickinson e Witt, 1974).



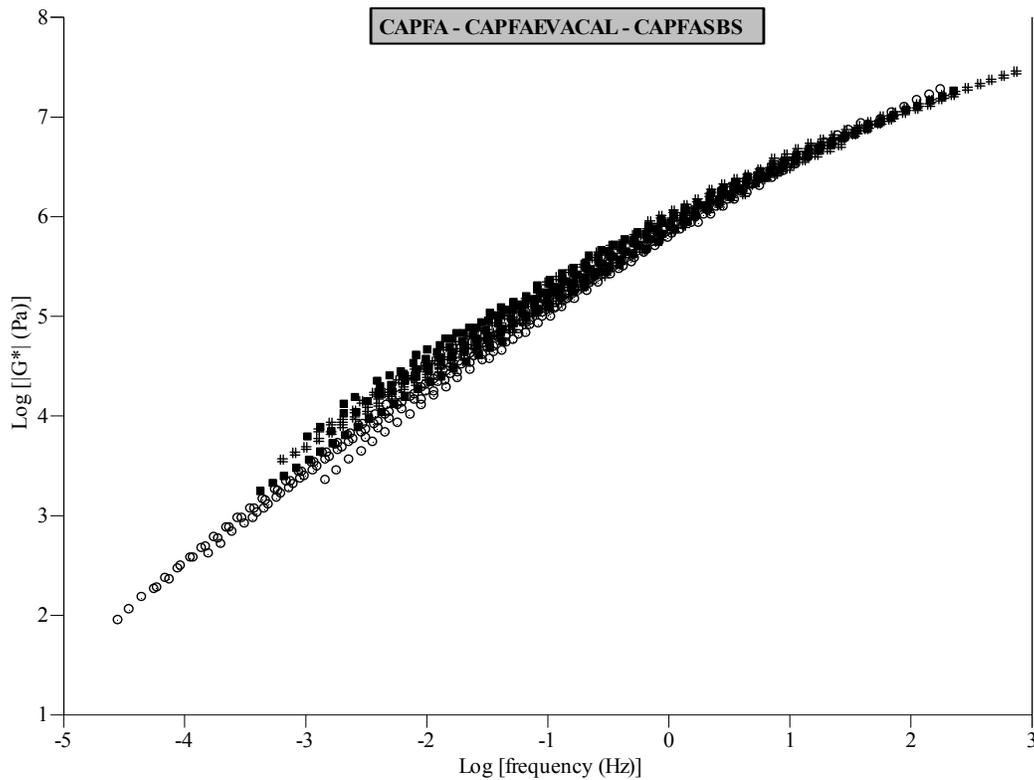
**Figura 109.** Curva Mestra do  $G'$  e  $G''$  em função da frequência para o CAPFA (○○), CAPFA+4%EVA+2%CAL (■■) e CAPFA+4,5%SBS (##). Temperatura de referência: 25 °C.

Os módulos de armazenamento e perda para o ligante modificado são também mostrados na Figura 109. Em toda a faixa de frequência, a amostra CAPFA+4,5%SBS apresenta valores mais elevados de  $G''$  e valores mais baixos de  $G'$  do que a amostra CAPFA+4%EVA+2%CAL. Estas amostras de asfalto modificados apresentaram um comportamento viscoso predominante na temperatura de referência 25 °C, pois os valores do módulo de perda foram mais elevados (considerando-se a faixa de frequência estudada) do que os valores do módulo de armazenamento. A exceção ocorreu para a mistura CAPFA+4,5%SBS, que apresentou comportamento diverso considerando-se os últimos valores de frequência.

As misturas CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4%EVA+2%CAL mostram também um ponto de cruzamento em altas frequências para os valores do módulo de armazenamento de ordem de  $10^6$  Pa. Não obstante, a frequência correspondente ao ponto de cruzamento é mais baixa para a amostra CAPFA+4,5%SBS, na temperatura de referência, em comparação a amostra CAPFA+4%EVA+2%CAL. Na região de

freqüências baixas, o comportamento reológico das misturas apresenta diferenças notáveis em comparação ao ligante CAPFA puro. As misturas contendo polímero apresentam um deslocamento aparente da zona terminal em freqüências mais baixas, correspondendo a um tempo de relaxação mais longo (Partal e col., 1999). Este fato pode ser relacionado ao desenvolvimento de emaranhados entre os componentes macromoleculares das misturas contendo polímero (Martínez-Bosa e col., 1996).

A dependência do módulo complexo com a freqüência para o CAPFA puro e modificado pelos polímeros SBS (CAPFA+4,5%SBS) e EVA (CAPFA+4%EVA+2%CAL) está mostrada na Figura 110 através das curvas mestras construídas com a temperatura de referência em 25 °C, e utilizando o princípio da superposição tempo-temperatura (Lesueur e col., 1996; Ferry, 1980).



**Figura 110.** Curva Mestra do  $G^*$  em função da freqüência para o CAPFA (○), CAPFA+4%EVA+2%CAL (■) e CAPFA+4,5%SBS (#). Temperatura de referência: 25 °C.

Verifica-se a partir da Figura 110 que o módulo complexo das curvas mestras mostra tendências comportamentais um pouco diferentes entre o asfalto puro e modificado por 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 Isacsson, 2001, 1999; Lewandowski, 1994; Bouldin e col., 1991). Gahvari (1997) e Newman (1998) publicaram que a diminuição da rigidez em baixas temperaturas é menos significativa do que o seu aumento em altas temperaturas.

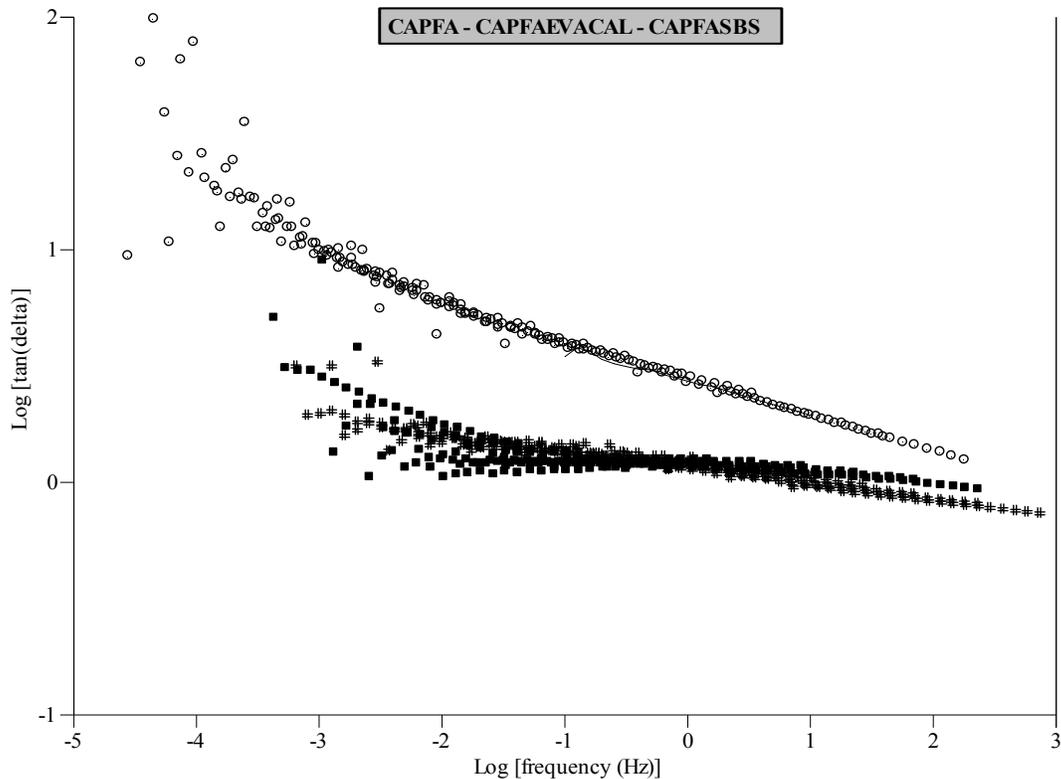
Embora as amostras CAPFA+4%EVA+2%CAL e CAPFA+4,5%SBS apresentem um aumento semelhante no módulo complexo, o efeito é mais acentuado para o ligante modificado pelo polímero EVA. As diferenças nos comportamentos reológicos podem ser atribuídas à composição química e a compatibilidade asfalto-polímero das diferentes misturas (Airey, 2003).

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 o módulo complexo. Um aumento do módulo complexo (módulo elástico) é de se esperar, uma vez que reflete uma promissora resistência à deformação a alta temperatura (Ouyang e col., 2006).

A tangente de perda ( $\tan \delta$ ) é outro importante parâmetro reológico para o ligante asfáltico e esta medição é geralmente utilizada por ser mais sensível à estrutura física e química do que o módulo complexo. A  $\tan \delta$  é proporcional à relação da energia dissipada e armazenada, isto é, à relação dos componentes viscosos e elásticos do material (Partal e col., 1999).

A Figura 111 mostra a curva mestra da  $\tan \delta$  para o CAPFA puro e modificado por SBS e EVA. Observa-se que, exceto para a região de frequências angulares altas (baixas temperaturas), a adição de polímeros ao asfalto diminui significativamente o valor da tangente de perda (ou ângulo de fase), o que significa que esses polímeros proporcionam elasticidade ao ligante asfáltico (Lu e Isacsson, 2001, 1999; Newman, 1998; Gahvari, 1997). O efeito desejado da modificação por polímero é originar uma rede polimérica que proporcione uma estabilidade elástica em temperaturas mais elevadas, e isso é indicado por uma diminuição na  $\tan \delta$  (Ruan e col., 2003). Isto

ocorreu de forma mais acentuada para a modificação do CAPFA com o copolímero SBS.



**Figura 111.** Curva Mestre 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.

A Figura 111 indica também que a adição de polímeros ao asfalto cria um platô na curva mestre da  $\tan \delta$  durante a faixa intermediária de frequência angular. Este platô é consequência da formação de uma rede polimérica no ligante asfáltico (Collins e col., 1991; Goodrich, 1988). No caso da amostra CAPFA+4,5%SBS, esta rede polimérica é formada por ligações cruzadas físicas de blocos de poliestireno. 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).

Utilizando a temperatura de 25 °C como a de referência, os fatores de deslocamento ( $A_t$ ) obtidos a partir da curva mestra do CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4%EVA+2%CAL estão listados na Tabela 22.

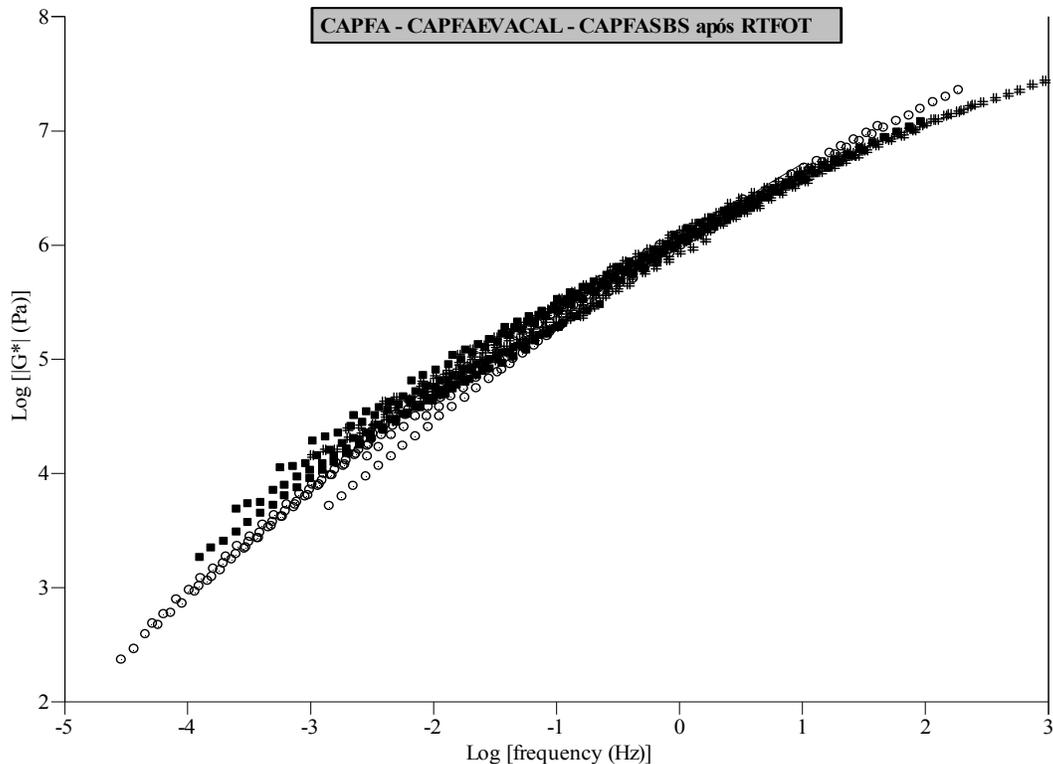
**Tabela 22.** Fatores de deslocamento ( $A_t$ ) para o CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4%EVA+2%CAL nas temperaturas ensaiadas.

T (°C)	Fator de Deslocamento ( $A_t$ )		
	CAPFA	CAPFA+4,5%SBS	CAPFA+4%EVA+2%CAL
15	3,37	6,27	3,80
20	1,76	3,72	2,26
25	1	2,23	1,37
30	0,58	1,44	0,88
35	0,34	0,95	0,61
40	0,22	0,64	0,42
45	0,13	0,40	0,33
50	0,08	0,28	0,24
55	0,06	0,20	0,18
60	0,04	0,14	0,13
65	0,03	0,10	0,08

#### 4.8.5.1 Comportamento Reológico Após o Envelhecimento RTFOT

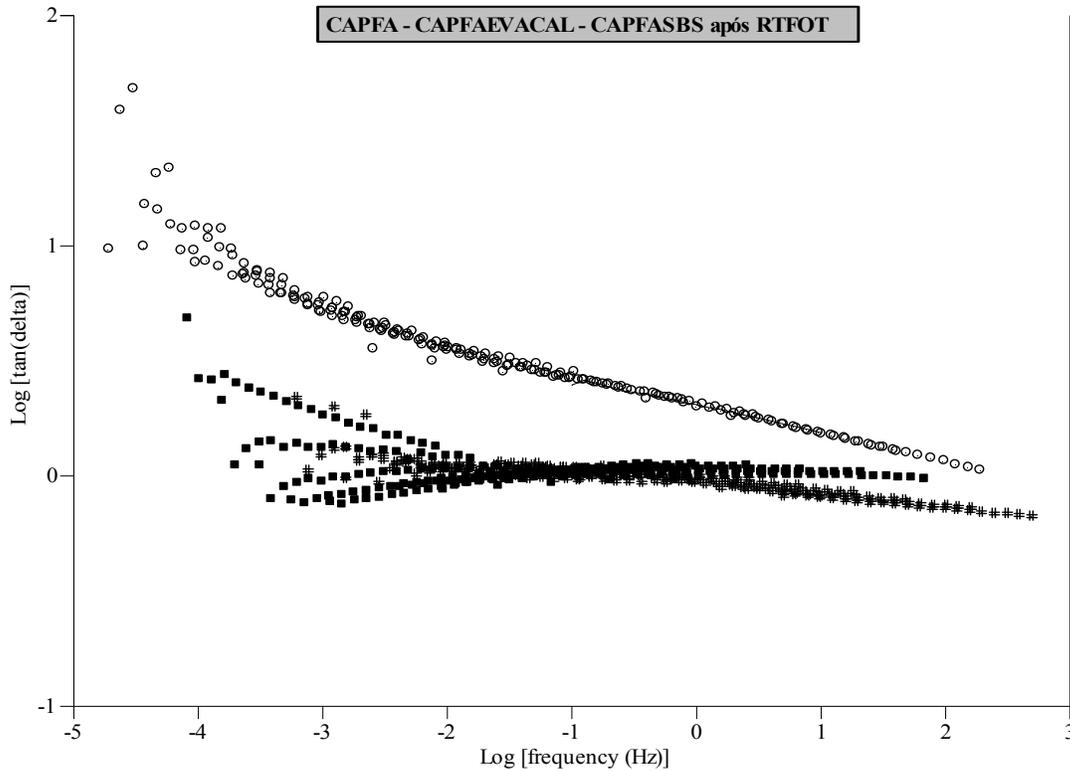
Assim como após a modificação do ligante asfáltico por polímeros tem-se características reológicas diferentes, existem também diferenças distintas nas características reológicas após o envelhecimento.

As Figuras 112 e 113 mostram o efeito do envelhecimento RTFOT no comportamento reológico do CAFA puro e modificado.



**Figura 112.** 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.

Observa-se através da Figura 112 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. 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  $G^*$ . Observa-se que essa relação ocorre para o ligante puro e modificado. 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 (Ruan e col., 2003).



**Figura 113.** 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.

O envelhecimento resulta também em um deslocamento significativo da curva mestra da  $\tan \delta$  (Figura 113) (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 e col., 2003). Também a região do platô torna-se menos pronunciada, sugerindo que a rede polimérica foi danificada pela oxidação. No entanto, Gahvari (1997) constatou que após o envelhecimento RTFOT a região do platô ainda existia para o asfalto modificado.

Utilizando a temperatura de 25 °C como a de referência, os fatores de deslocamento ( $A_i$ ) obtidos a partir da curva mestra do CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4%EVA+2%CAL após RTFOT estão listados na Tabela 23.

**Tabela 23.** Fatores de deslocamento ( $A_t$ ), nas temperaturas ensaiadas, para o CAPFA, CAPFA+4,5%SBS e CAPFA+4%EVA+2%CAL após envelhecimento RTFOT.

T (°C)	Fator de Deslocamento ( $A_t$ )		
	CAPFA	CAPFA+4,5%SBS	CAPFA+4%EVA+2%CAL
15	3,51	5,28	2,24
20	1,79	3,13	1,35
25	1	1,91	0,82
30	0,56	1,24	0,53
35	0,32	0,80	0,36
40	0,20	0,54	0,25
45	0,11	0,34	0,14
50	0,07	0,25	0,10
55	0,05	0,18	0,08
60	0,03	0,14	0,06
65	0,02	0,10	0,04

#### 4.8.5.2 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, conforme a Equação 17 citada anteriormente. Em seguida, aplicando-se a equação WLF (Dongré e col., 1996; Williams e col., 1955), calculou-se a energia de ativação de fluxo das amostras, antes e após RTFOT, e estes valores estão listados nas Tabelas 24 e 25.

**Tabela 24.**  $E_f$  (kJ/mol) das amostras.

T (°C)	$E_f$ (kJ/mol)			
	CAPFA	CAPFA+4,5%SBS	CAPFA+4%EVA+2%CAL	Cenpes
40	16	19	17	16
45	42	50	39	46
50	71	80	67	74
55	102	113	98	104
60	134	150	132	137
65	170	187	178	170

**Tabela 25.**  $E_f$  (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

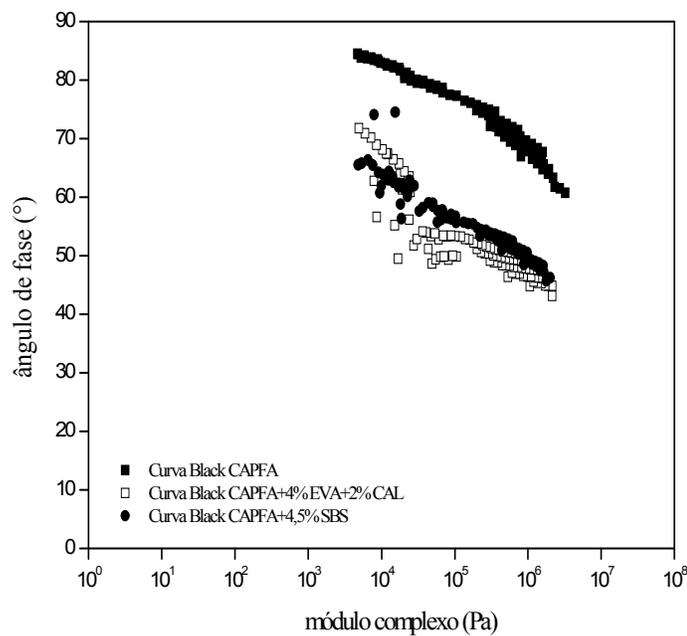
De acordo com a Tabela 23, verifica-se que os valores da energia de ativação de fluxo obtidos para a amostra CAPFA+4,5%SBS não envelhecida são mais elevados do que aqueles encontrados para o ligante puro e para as amostras Cenpes e CAPFA+4%EVA+2%CAL. Não obstante, não há diferenças significativas entre os valores da amostra contendo CAPREDUC e aqueles encontrados para o ligante asfáltico não modificado CAPFA. 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 Cenpes, 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 e col., 1999; Verney e col., 1990) 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 24) 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 (Ruan e col., 2003).

No entanto, para o ligante asfáltico modificado por polímeros essa tendência foi oposta nas temperaturas mais altas. Ruan e col. (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.

#### 4.8.6 Curva Black

Figura 114 mostra o efeito nos parâmetros reológicos (módulo complexo e ângulo de fase) após a incorporação dos polímeros SBS e EVA ao asfalto. 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 (Airey, 2003), 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).



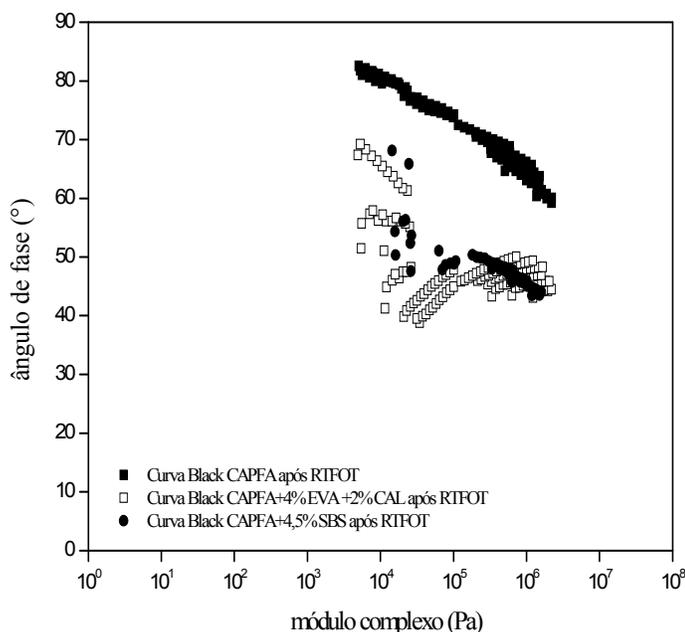
**Figura 114.** Curva *Black* do CAPFA (■), CAPFA+4%EVA+2%CAL (□) e CAPFA+4,5%SBS (●).

Observa-se ainda na Figura 114 que o comportamento da amostra CAPFA+4,5%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 frequências, 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 115 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 frequência, as curvas *Black's* mostram um deslocamento no sentido de diminuir o ângulo de fase, indicando o endurecimento (envelhecimento) das amostras.

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. É válido ressaltar também que ligantes asfálticos com elevado teor de parafina podem apresentar descolamento de suas amostras durante ensaios no reômetro.

Já para a amostra CAPFA+4,5%SBS observa-se que as alterações nas características reológicas do CAPFA modificado por SBS, conforme descrito na curva *Black* anterior (Figura 114), 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.



**Figura 115.** Curva *Black* após RTFOT do CAPFA (■), CAPFA+4%EVA+2%CAL (□) e CAPFA+4,5%SBS (●).

## CAPÍTULO 5. PRINCIPAIS CONCLUSÕES

---

A quantidade relativa de asfaltenos extraída do ligante CAPFA foi de 17,1% e este valor caracteriza-o como possuindo um teor razoável de asfaltenos. Quantificar este teor é muito importante, pois esta quantidade e as características dos asfaltenos influenciam nas propriedades físicas e reológicas das misturas, sendo os asfaltenos responsáveis pela viscosidade do ligante. Se o asfalto é pobre em componentes leves e exibe maior teor de asfaltenos, a adição do polímero provavelmente leva a coagulação ou precipitação dos asfaltenos. Os valores da massa molar desses asfaltenos, obtidos através da osmometria e da cromatografia de permeação em gel, apresentaram-se muito próximos (5963 e 6653 g/mol). Assim sendo, propõe-se a utilização do osmômetro para o cálculo desta massa, uma vez que este método é mais simples e rápido.

Os espectros de FTIR indicaram a presença dos grupamentos aromáticos, alifáticos, carbonilas e sulfóxidos, entre outros, concordantes com a presença de compostos naftênicos, aromáticos, saturados e olefinas, característicos dos ligantes asfálticos. Os espectros de RMN mostraram a relação entre compostos alifáticos e aromáticos presentes no ligante. Após o envelhecimento RTFOT observou-se nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  do ligante asfáltico um aumento de aromáticos, o que justifica o fato de o ligante se tornar mais rígido depois de envelhecido.

As imagens de AFM do ligante mostram a coexistência de uma fase rica em asfaltenos em equilíbrio. Imagens (AFM) do ligante quando modificado por polímero sugerem que parte da fração maltênica do asfalto é absorvida pelo polímero. Os resultados mostraram que a microscopia de força atômica (AFM) apresenta-se como uma ferramenta promissora no estudo de ligantes asfálticos e dos asfaltenos.

A estabilidade térmica do CAPFA (puro e modificado) e dos asfaltenos, analisada através de curvas termogravimétricas, parece ser influenciada pelas reações secundárias de decomposição e/ou oxidação dos produtos e resíduos formados.

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 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 um caráter elástico 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 as misturas contendo EVA se degradam menos do que aquelas que contêm SBS, provavelmente devido à facilidade de oxidação das duplas ligações butadiênicas presentes no SBS. Os aditivos presentes nas misturas contendo o polímero EVA também contribuíram para esta menor sensibilidade à temperatura, provavelmente 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, e o LCC, por possuir grupos fenólicos, ser um excelente antioxidante.

Quanto à estabilidade à estocagem do asfalto modificado com 4,5% p/p do copolímero SBS, parece ocorrer a “quebra” da estrutura coloidal polímero-asfalto em frequências elevadas. Esta mistura apresentou uma razoável estabilidade à estocagem, uma vez que os valores do índice de separação entre o ligante asfáltico e o polímero apresentaram-se próximos a 0.

## CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- AASHTO TP5. Método de Teste Padrão para Determinação das Propriedades Reológicas da Liga do Asfalto Utilizando um Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR). **American Association of State Highway and Transportation Officials**, 1993.
- Acevedo, S.; Mendéz, B.; Rojas, A.; Layrisse, I.; Rivas, H. Asphaltenes and Resins from the Orinoco Basin. **Fuel**, vol. 64, p. 1741-1747, 1985.
- Airey, G. D. Rheological Properties Of Styrene Butadiene Styrene Polymer Modified Road Bitumens. **Fuel**, vol. 82, p. 1709-1719, 2003.
- Airey, G. D.; Brown, S. F. Rheological Performance of Aged Polymer Modified Bitumens Proceedings. **Association of Asphalt Paving Technologists**, vol. 67, p. 66-87, 1998.
- Alayon, M. Asfaltenos - Ocurrencia y Floculación. Universidad de Los Andes, Facultad de Ingenieria, Escuela de Ingenieria Quimica, Lab. Formulacion, Interfaces, Reología Y Procesos. Mérida, Venezuela. **Cuaderno FIRP N° 369PP**, Modulo de Enseñanza en Fenomenos Interfaciales, p. 7, 2004.
- Alencar, A. E. V.; Bringel, R. M.; Lucena, M. C. C.; Soares, J. B.; Soares, S. A. Efeito da Presença de Aditivos nas Propriedades Reológicas do Ligante Asfáltico Modificado por EVA. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP. **18° Encontro de Asfalto**, Rio de Janeiro/RJ, 2006.
- Alencar, A. E. V.; Bringel, R. M.; Soares, J. B.; Soares, S. A.. Rheological Behavior of Asphalt Binder Modified with EVA Copolymer and Coconut Fiber. **XI International Macromolecular Colloquium and the 6<sup>th</sup> International Symposium on Natural Polymers and Composites - Isnapol**, Gramado/RS, Brasil, 2007.
- Ali, L. H.; Al-Ghannam, K. A. Investigations Into Asphaltenes in Heavy Crude Oils. I. Effect Of Temperature on Precipitation by Alkane Solvents. **Fuel**, vol. 60, p. 1043-1046, 1981.
- Ali, L. H.; Al-Ghannam, K. A.; Al-Rawi, J. M. Chemical Structure of Asphaltenes in Heavy Crude Oils Investigated by N.M.R. **Fuel**, vol. 69, p. 519, 1990.
- Andersen, S. I; Birdi, K. S. Aggregation of Asphaltenes as Determined by Calorimetry. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 142, p. 497–502, 1991.

- ASTM D6373. Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder. **American Society for Testing and Materials**, 1999.
- ASTM D2493. Standard Viscosity-Temperature Chart for Asphalts. **American Society for Testing and Materials**, 1987.
- 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.
- ASTM D4402. Standard Test Method for Viscosity Determinations of Unfilled Asphalts Using the Brookfield Thermosel Apparatus. **American Society for Testing and Materials**, 1987.
- ASTM D6521. Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV). **American Society for Testing and Materials**, 2003.
- Atkins, P. W. **Physical Chemistry**. Oxford University Press, New York, 1998.
- Aziz, S. H.; Ansell, M. P. The Effect of Alkalization and Fibre Alignment on the Mechanical and Thermal Properties of Kenaf and Hemp Bast Fibre Composites: Part 2 – Cashew Nut Shell Liquid Matrix. **Composites Science and Technology**, vol. 64, n. 9, p. 1231-1238, 2004.
- Bahia, H. U.; Anderson, D. A. Glass Transition Behaviour and Physical Hardening of Asphalt Binders. **Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists**, vol. 62, p. 93-129, 1993.
- Bahia, H. U.; Hislop, W. P.; Zhai, H.; Rangel, A. Classification of Asphalt Binders Into Simple and Complex Binders. **Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists**, vol. 67, p. 1-41, 1998.
- Bahia, H. U.; Zhai, H.; Bonnetti, K.; Kose, S. Non-Linear Viscoelastic and Fatigue Properties of Asphalt Binders. **Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists**, vol. 68, p. 1-34, 1999.
- Bahia, H. U.; Anderson, D. A.; Christensen, D. W. The Bending Beam Rheometer: A Simple Device for Measuring Low-Temperature Rheology of Asphalt Binders. **Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists**, vol. 61, p.117-153, 1992.
- Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Walters, K. **An Introduction to Rheology**. Elsevier, New York, USA, 1989.

- Becker, Y.; Méndez, M. P.; Rodríguez, Y. Polymer Modified Asphalt. **Vision Tecnologica**, vol. 9, n.1, p. 39-50, 2001.
- Bhunia, H. P., Nando, G. B.; Basak, A.; Lenka, S.; Nayak, P. L. Synthesis and Characterization of Polymers From Cashewnut Shell Liquid (CNSL), a Renewable Resource III. Synthesis of a Polyether. **European Polymer Journal**, vol. 35, n. 9, p. 1713-1722, 1999.
- Bouldin, M. G.; Collins, J. H.; Berker, A. Rheology and Microstructure of Polymer/Asphalt Blends. **Rubber Chemistry And Technology**, vol. 64, n. 4, p. 577-600, 1991.
- Bretas, R. E. S.; D'Ávila, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2º ed., EdUFSCar, São Carlos, 2005.
- Bringel, R. M.; Alencar, A. E. V.; Lucena, M. C. C.; Soares, J. B.; Soares, S. A. Comportamento Reológico do Ligante Asfáltico Modificado por SBS e Diluente Aromático como Compatibilizante. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP. **18º Encontro de Asfalto**, Rio de Janeiro/RJ, 2006.
- Bringel, R. M.; Soares, J. B.; Soares, S. A. Propriedades Químicas e Reológicas de Asfalto Modificado por Copolímero EVA. **3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, Salvador, 2005.
- Brulé, B.; Bourlot, F. Choix Dún Bitume Pour Liant Modifié EVA Revue Générale des Routes et des Aerodromes. Dossier: **Bitumes Modifiés**, vol. 711, p. 46-48, 1993.
- Carvalho, A. G. Energia de Ativação dos Concretos. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.
- Castro, L. N. Reciclagem a Frio "In Situ" com Espuma de Asfalto. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.
- Christopher, J.; Sarpal, A. S.; Kapur, G. S.; Krishna, A.; Tyagi, B. R.; Jain, M. C.; Jian, S. K.; Bhatnagar, A. K. Chemical Structure of Bitumen-Derived Asphaltenes by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and X-Ray Diffractometry. **Fuel**, vol. 75, n. 8, p. 999-1008, 1996.
- Coe, D. S.; Cui, H. Z. Determinación de la Energia de Activación de Flujo en Ligantes Asfálticos. **Idaho Asphalt Supply**, Inc. Nampa, Idaho, USA, p. 10, 2001.
- Collins, J. H.; Bouldin, M. G.; Gelles, R.; Berker, A. Improved Performance of Paving Asphalts by Polymer Modification. **Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists**, vol. 60, p. 43-79, 1991.

- Comércio, J. Caju Proporcionará Aditivo de Gasolina. Disponível em: <<http://www.todafruta.com.br/todafruta/mostraconteudo.asp?conteudo=1833>>, **Jornal do Comércio**, Porto Alegre, Fevereiro de 2003. Acesso em 10 de Março de 2006.
- 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. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 86, p. 275-282, 2004.
- Costa, C. A. O Desenvolvimento do Emprego de Asfaltos Modificados por Polímeros na Região Nordeste do Brasil. **16º Encontro de Asfalto**, IBP, Rio de Janeiro, cd-room, IBP00102, 2002.
- Craus, J.; Ishai, I.; Sides, A. Some Physico-Chemical Aspects of the Effect and Role of the Filler in Bituminous Paving Mixtures. **Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists**, vol. 47, pag. 558-588, 1978.
- Dahbi, A.; Bitar, H.; Bennouna, C.; Beguin, C. G.; Faure, R. Analyse Quantitative de Fractions D'huile de Schistes Bitumineux Marocains par RMN <sup>13</sup>C Utilisant les Séquences Multi-Impulsionnelles GASPE et DEPT (Quantitative Analysis of Morocco Oil-Shale Using GASPE and DEPT Multipulse <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy). **Analisis**, vol. 20, p. 239, 1992.
- Dantas, M. S. G. Obtenção de Antioxidante a partir de Derivados do LCC. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.
- 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**, vol. 82, p. 1465-1469, 2003.
- Desando, M. A.; Ripmeester, J. A. Chemical Derivatization of Athabasca Oil Sand Asphaltene for Analysis of Hydroxyl and Carboxyl Groups Via Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Fuel**, vol. 81, p. 1305-1319, 2002.
- Dickinson, E. J.; Witt, H. P. The Dynamic Shear Modulus of Paving Asphalts as a Function of Frequency. **Transactions of the Society of Rheology**, vol. 18, p. 591-606, 1974.
- DNER. Pesquisa de Asfaltos Modificados por Polímeros. **Departamento Nacional de Estradas e Rodagem**. Relatório Final. Ministério dos Transportes, Diretoria de Desenvolvimento Tecnológico. Tomo I e II, 1998.

- DNER-ME 004/94. Material Asfáltico – Determinação da Viscosidade “Saybolt-Furol” a Alta Temperatura: Método de Ensaio. **Departamento Nacional de Estradas de Rodagem**. IPR. Rio de Janeiro/RJ, 1994.
- DNIT 032/2004. Pavimentos Flexíveis – Areia-Asfalto a Quente – Especificação de Serviço. **Departamento Nacional de Infra-Estrutura de Transportes**. Rio de Janeiro/RJ, 2004.
- Dong, Xi-Gui.; Lei, Qun-Fang; Fang, Wen-Jun; Yu, Qing-Sen. Thermogravimetric Analysis of Petroleum Asphaltenes Along With Estimation of Average Chemical Structure by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Thermochemica Acta**, vol. 427, p. 149–153, 2005.
- Dongré, R.; Youtcheff, J.; Anderson, D. Better Roads Through Rheology. **Applied Rheology**, vol. 6, p. 75–82, 1996.
- Edwards, Y.; Tasdemir, Y.; Isacson, U. Rheological Effects of Commercial Waxes and Polyphosphoric Acid in Bitumen 160/220 - Low Temperature Performance. **Fuel**, vol. 85, p.989-997, 2006.
- Eisenberg, A.; Shen, M. Recent Advances in Glass Transitions in Polymers. **Rubber Chemistry and Technology**, vol. 43, p. 165-170, 1970.
- Eyring, H. Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. **Journal of Chemical Physics**, vol. 4, p. 283-291, 1936.
- Faxina, A. L. Estudo em Laboratório do Desempenho de Concreto Asfáltico Usinado a Quente Empregando Ligante Tipo Asfalto-Borracha. **Dissertação de Mestrado**, EESC, São Carlos, SP, Brasil, 2002.
- Feitosa, J. P. A.; Santos, E. F.; Soares, J. B.; Leite, L. F. M. Caracterização de Borracha de Pneu Moído e de Asfalto Modificado Oriundo de Petróleo Brasileiro. **2º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás**, Rio de Janeiro/RJ, 2003.
- Fernandes, P. R. N. Caracterização de Ligante Asfáltico Brasileiro e Avaliação da Presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE, 2007.
- Fernandes, P. R. N.; Costa, E. F.; Santos, J. A. C.; Rebelo, L. M.; Sousa, J. S.; Soares, J. B.; Soares, S. A. Relação entre o Comportamento Reológico e a Microestrutura de Ligante Asfáltico Modificado por Copolímero de EVA. Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – IBP. **19º Encontro de Asfalto**, Rio de Janeiro/RJ, 2008.

- Fernandes, P. R. N.; Soares, S. A.; Soares, J. B.; Alencar, A. E. V.; Façanha, E. C.; Pinheiro, L. S.; Freire, J. A. K. Microscopia de Força Atômica e Comportamento Reológico de Ligante Asfáltico Puro e Modificado. **9º CBPOL – Congresso Brasileiro de Polímeros**, Campina Grande, 2007.
- Ferry, J. D. **Viscoelastic Properties of Polymers**. 3<sup>o</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1980.
- Gahvari, F. Effects of Thermoplastic Block Copolymers on Rheology of Asphalt. **Journal of Materials in Civil Engineering**, vol. 9, p. 110-116, 1997.
- Gonzalez, O.; Muñoz, M. E.; Santamaría, A.; García-Morales, M.; Navarro, F. J.; Partal, P. Rheology and Stability of Bitumen/EVA Blends. **European Polymer Journal**, p. 2365-2372, 2004.
- Goodrich, J. L. Asphalt and Polymer Modified Asphalt Properties Related to the Performance of Asphalt Concrete Mixes. **Asphalt Paving Technology**, vol. 57, p. 116-125, 1988.
- Goodrich, J. L. Asphalt Binder Rheology, Asphalt Concrete Rheology and Asphalt Concrete Mix Properties. **Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists**, vol. 60, p. 80-120, 1991.
- Hammami, A.; Phelps, C. H.; Monger-McClure, T.; Little, T. M. Asphaltene Precipitation from Live Oils: An Experimental Investigation of Onset Conditions and Reversibility. **Energy & Fuels**, vol. 14, p. 14-18, 2000.
- Hanson, D. I; Duncan, G. M. Characterization of Crumb Rubber-Modified Binder Using Strategic Highway Research Program Technology. **Transportation Research Record**, vol. 1488, p. 21-31, 1995.
- Hayton, B. The Rheology of Bitumen. **Bohlin User Group Workshop**. September, 1995.
- Hirschberg, A.; Dejong, L. N. J.; Schipper, B. A.; Meijer, J. G. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. **Society of Petroleum Engineers Journal**, vol. 24, n. 3, p. 283–293, 1984.
- IP 143. Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products. **Institute of Petroleum**, vol. 1, 1989.
- Isacson, U.; Lu, X. Characterization of Bitumens Modified with SEBS, EVA and EBA Polymers. **Journal of Materials Science**, vol. 34, p. 3737-3745, 1999.
- Isacson, U.; Lu, X. Influence of Styrene-Butadiene-Styrene Polymer Modification on Bitumen Viscosity. **Fuel**, vol. 76, p. 1353–359, 1997.

- Jennings, P. W.; Pribanic, J. A. Binder Characterization and Evaluation by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Final Report Strategic Highway Research Program SHRP-A-335**, p. 150, 1991.
- Jin, H.; Gao, G.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Sun, K.; Fan, Y. Improved Properties of Polystyrene-Modified Asphalt Through Dynamic Vulcanization. **Polymer Testing**, vol. 21, p. 633-640, 2002.
- King, G. N.; Muncy, H. W.; Prudhomme, J. B. Polymer Modification: Binder's Effect on Mix Properties. **Journal of Association of Asphalt Paving Technologists A**, vol. 68, p. 32-69, 1999.
- Krishnan, J. M.; Rajagopal, K. R. On the Mechanical Behavior of Asphalt. **Mechanics of Materials**, vol. 37, p. 1085-1100, 2005.
- Kuennen, T. Polymer-Modified Asphalt Comes of Age. **Better Roads**, vol. 75, n. 11, p. 70-79, 2005.
- Lamontagne, J.; Dumas, P.; Mouillet, V.; Kister, J. Comparison by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Different Ageing Techniques: Application to Road Bitumens. **Fuel**, vol. 80, p. 483-488, 2001.
- Leite, L. F. M. Estudos de Preparo e Caracterização de Asfaltos Modificados por Polímeros. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 1999.
- Lesueur, D.; Gerard, J. F.; Claudy, P.; Letoffe, J. M.; Planche, J. P.; Martin, D. A Structure-Related Model to Describe Asphalt Linear Viscoelasticity. **Journal of Rheology**, vol. 40, n. 5, p. 813-836, 1996.
- Lewandowski, L. H. Polymer Modification of Paving Asphalt Binders. **Rubber Chemistry and Technology**, vol. 67, p. 448-480, 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**, vol. 197, p. 193-201, 2002.
- Little, D. N. Hydrated Lime as Multi-Functional Modifier for Asphalt Mixtures. **European Seminar**, Belgium, 1996.
- Loeber, L.; Sutton, O.; Morel, J.; Vallenton, J. M.; Muller, G. Bitumen Morphologies by Phasedetection Atomic Force Microscopy. **Journal of Microscopy**, vol. 182, p. 32-39, 1996.

- Loh, W.; Mohamed, R. S.; Ramos, A. C. Aggregation of Asphaltenes Obtained From a Brazilian Crude Oil in Aromatic Solvents. **Petroleum Science and Technology**, vol. 17, p. 147-163, 1999.
- Lu, X.; Isacsson, U. Chemical and Rheological Characteristics of Styrene-Butadiene-Styrene Polymer-Modified Bitumens. **Transportation Research Record**, vol. 1661, p. 83-92, 1999.
- Lu, X.; Isacsson, U. Modification of Road Bitumens With Thermoplastic Polymers. **Polymer Testing**, vol. 20, p. 77-86, 2001.
- Lu, X.; Isacsson, U.; Ekblad, J. Rheological Properties of SBS, EVA and EBA Polymer Modified Bitumens. **Materials and Structures**, vol. 32, p. 131–139, 1999.
- Lucena, M. C. C. Caracterização Química e Reológica de Asfaltos Modificados por Polímeros. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE, 2005.
- Lucena, M. C. C.; Soares, S. A.; Soares, J. B. Efeito da Adição de SBS nas Propriedades Químicas e Reológicas de Asfalto Oriundo de Petróleo Brasileiro. **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**, Rio de Janeiro/RJ, p. 160-160, 2003.
- Lucena, M. C. C.; Soares, S. A.; Soares, J. B.; Leite, L. F. M. Reologia de Asfaltos Brasileiros Modificados por SBS. **28º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes**, ANPET, Florianópolis/SC, p. 15-27, 2004.
- Machado, J. C. V. **Reologia e Escoamento de Fluidos: Ênfase na Indústria do Petróleo**. 1º ed., Interciência, Rio de Janeiro, 2002.
- Madge, D. N.; Garner, W. N. Theory os Asphaltene Precipitation in a Hydrocarbon Cyclone. **Minerals Engineering**, vol. 20, p. 387-394, 2007.
- Mannistu, K. D.; Yarranton, H. W.; Masliyah, J. H. Solubility Modeling of Asphaltenes in Organic Solvents. **Energy & Fuels**, vol. 11, p. 615-622, 1997.
- 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.
- Martínez-Boza, F. J; Partal, P.; Conde, B.; Gallegos, C. Linear Viscoelasticity of Pigmentable Synthetic Bitumens. **XIIth International Congress on Rheology**, Quebec City, Canada, 1996.
- Masson, J. F.; Leblond, V.; Margerson, J. Bitumen Morphologies by Phase-Detection Atomic Force Microscopy. **Journal of Microscopy**, vol. 221, p. 17-29, 2006.

- Masson, J. F.; Pelletier, L.; Collins, P. Rapid FTIR Method for Quantification of Styrene-Butadiene Type Copolymers in Bitumen. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 79, p. 1034-1041, 2001.
- Masson, J. F.; Perc, S. B. Solventless Fingerprinting of Bituminous Materials: A High-Resolution Thermogravimetric Method. **Thermoquímica Acta**, vol. 436, p. 35-42, 2005.
- Masson, J. F.; Polomark, G.; Collins, P. Glass Transitions and Amorphous Phases in SBS–Bitumen Blends. **Thermoquímica Acta**, vol. 436, p. 96–100, 2005.
- McGennis, R. B. Evaluation of Physical Properties of Fine Crumb Rubber-Modified Asphalt Binders. **Transportation Research Record**, vol. 1488, p. 62-71, 1995.
- Michon, L.; Martin, D.; Planche, J. P. E. Estimation of Average Parameters of Bitumens by <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Fuel**, vol. 76, n. 1, p. 9-15, 1997.
- Mohamed, R. S.; Loh, W.; Ramos, A. C. Aggregation Behavior of Two Asphaltenic Fractions in Aromatic Solvents. **Energy & Fuel**, vol. 13, n. 2, p. 323-327, 1999.
- 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**, vol. 91, p. 129-139, 1994.
- Morales, M. G.; Partal, P.; Navarro, F. J. Viscous Properties and Microstructure of Recycled EVA Modified Bitumen. **Fuel**, vol. 83, p. 31-38, 2004.
- 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.
- Morris, V. J. Biological Applications of Scanning Probe Microscopies. **Progress in Biophysical Molecular Biology**, vol. 61, p. 131-185, 1994.
- Mothé, C. G.; Azevedo, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. iEditora, São Paulo, p. 27-130, 2002.
- 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/RJ, Brasil, 1996.
- Murgich, J.; Rodrigues, J. M.; Aray, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. **Energy & Fuels**, vol. 10, p. 68-76, 1996.

- Newman, J. K. Dynamic Shear Rheological Properties of Polymer-Modified Asphalt Binders. **Journal of Elastomers and Plastics**, vol. 30, p. 245-263, 1998.
- Oh, K.; Ring, T. A.; Deo, M. D. Asphaltene Aggregation in Organic Solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 271, p. 212-219, 2004.
- Ozawa, T. Kinetic Analysis by Repeated Temperature Scanning. Part 1. Theory and Methods. **Thermochimica Acta**, vol. 356, p. 173-180, 2000.
- Painter, P. C.; Coleman, M. M. Fundamentals of Polymer Science – An Introductory Text. **Technomic Publishing Co. Inc.**, Lancaster, PA, 1997.
- Papadimitriou, N. I.; Romanos, G. E.; Charalambopoulou, G. C.; Kainourgiaki, S. M. E.; Katsaros, F. K.; Stubos, A.K. Experimental Investigation of Asphaltene Deposition Mechanism During Oil Flow in Core Samples. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, vol. 57, p. 281–293, 2007.
- Partal, P.; Martínez-Boza, F.; Conde, B.; Gallegos, C. Rheological Characterisation of Synthetic Binders and Unmodified Bitumens. **Fuel**, vol. 78, p. 1–10, 1999.
- Petersen, J. C.; Branthaver, J. F.; Robertson, R. E.; Harnsberger, P.; Duvalle, J.; E. K. Effects of Physicochemical Factors on Asphalt Oxidation Kinetics. **Transportation Research Record**, vol. 1391, p. 1-10, 1993.
- Pfeiffer, J. P.; Van Doormal, P. M. The Rheological Properties of Asphaltic Bitumens. **Journal Institute of Petroleum**, vol. 22, p. 414-440, 1936.
- Pinto, S. Estudo do Comportamento à Fadiga de Misturas Betuminosas e Aplicação na Avaliação Estrutural de Pavimentos. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, Brasil, 1991
- Planche, J. P.; Claudy, P. M.; Létoffé, J. M.; Martin, D. Using Thermal Analysis Methods to Better Understand Asphalt Rheology. **Thermochimica Acta**, vol. 324, p. 223-227, 1998.
- Polacco, G.; Vacin, O. J.; Biondi, D.; Stastna, J.; Zanzotto, L. Dynamic Master Curve of Polymer Modified Asphalt from Three Different Geometries. **Applied Rheology**, vol. 13, n. 3, p. 118-124, 2003.
- Rabêlo, A. N. Contribuição ao Estudo da Imprimação Betuminosa das Bases Rodoviárias do Estado do Ceará. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE, 2006.
- Reis, R. M. Revestimento Asfáltico Tipo SMA para Alto Desempenho em Vias de Tráfego Pesado. **Dissertação de Mestrado**, EPUSP, São Paulo/SP, 2002.

- Romero-Sánchez, M. D.; Pastor-Blas, M. M.; Martín-Martínez, J. M.; Walzak, M. J. Addition of Ozone in the UV Radiation Treatment of a Synthetic Styrene-Butadiene-Styrene (SBS) Rubber. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, vol. 25, p. 358–370, 2005.
- Ruan, Y.; Davison, R. R.; Glover, C. J. The Effect of Long-Term Oxidation on the Rheological Properties of Polymer Modified Asphalts. **Fuel**, vol. 82, p. 1763-1773, 2003.
- Saikia, N. J.; Sengupta, P.; Gogoi, P. K.; Borthakur, P. C. Hydration Behaviour of Lime-Co-Calcined Kaolin-Petroleum Effluent Treatment Plant Sludge. **Cement and Concrete Research**, vol. 32, n. 2, p. 297-302, 2002.
- Schramm, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. Tradução e Adaptação: Cheila G. Mothé; Denise Z. Correia; Hans M. Petri; Michelle Gonçalves; Tatiana Carestiano. 2º ed., Artliber Editora, São Paulo, 2006.
- Shakirullah, M.; Ahmad, I.; Rahman, H.; Khan, M. A.; Ishaq, M.; Shah, A. A. Spectral Analysis of Some Distillates From Asphalt Cracking and Evaluation of UTIMAC as Cracking Catalyst. **Journal of the Chinese Chemical Society**, vol. 53, p. 1059-1066, 2006.
- Shenoy, A. Prediction of High Temperature Rheological Properties of Aged Asphalts From the Flow Data of the Original Unaged Samples. **Construction and Building Materials**, vol. 16, p. 509–517, 2002.
- SHRP - Strategic Highway Research Program A-410. Superior Performing Asphalt Pavements (Superpave): The Product of SHRP Asphalt Research Program. **National Research Council**. Washington/DC, 1994.
- Silva, D. A.; Roman, H. R. Caracterização Microestrutural de Pastas de Cimento Aditivadas com Polímeros HCE e EVA. **Ambiente Construído**. Porto Alegre, vol. 2, n. 2, p. 31-46, 2002.
- Speight, J.G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 3<sup>rd</sup> ed., Marcel Dekker, New York, 1999.
- Stastna, J.; Zanzotto, L.; Ho, K. Fractional Complex Modulus Manifested in Asphalts. **Rheologica Acta**, vol. 33, p. 344–354, 1994.
- Teugels, W. The Black Diagram, Only a Rheological Data Presentation. **2nd Eurasphalt & Eurobitume Congress**, Barcelona, 2000.

- Tonial, I. A. Influência do Envelhecimento do Revestimento Asfáltico na Vida de Fadiga de Pavimentos. **Dissertação de Mestrado**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, 2001.
- Vásquez, M. R.; Liauw, C. M.; Allen, N. S.; Edge, M.; Fontan, E. Degradation and Stabilisation of Poly(ethylene-stat-vinyl acetate): 1 – Spectroscopic and Rheological Examination of Thermal and Thermo-Oxidative Degradation Mechanisms. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 91, n. 1, p. 154-164, 2006.
- Verney, V.; Michel, A., Planche, J-P, Brulé, B. Influence de la Température Sur la Viscosité Complex D'un Bitume Routier. **Proceedings Rhéologie des Matériaux du Génie Civil (25<sup>ème</sup> colloque du GFR)**, Grenoble, France, p. 257–268, 1990.
- Ward, I. M.; Hadley, D. W. **An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers**. Wiley, New York, 1993.
- Wen, G.; Zhang, Y.; Sun, K.; Fan, Y. Rheological Characterization of Storage-Stable SBS Modified Asphalts. **Polymer Testing**, vol. 21, p. 295-302, 2002.
- Whiteoak, D. **Shell Bitumen Handbook**. Shell, Inglaterra, 1990.
- Williams, M. L; Landel, R. F; Ferry, J. D. The Temperature Dependence of The Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass Forming Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 77, p. 3701–3707, 1955.
- Wilt, B. K.; Welch, W. T.; Rankin, J. G. Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Energy & Fuels**, vol. 12, p. 1008-1012, 1998.
- Yang, Y.; Liu, B.; Xi, H.; Sun, X.; Zhang, T. Study on Relationship Between the Concentration of Hydrocarbon Groups in Heavy Oils and their Structural Parameter from <sup>1</sup>H NMR Spectra. **Fuel**, vol. 82, n. 6, p. 721-727, 2003.
- Yen, T. F.; Wu, W. H.; Chilingar, G. V. A Study of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Proton Nuclear Magnetic Resonance. **Energy Sources**, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects; vol. 7, n. 3, p. 275-304, 1984.
- Yildirim, Y. Polymer Modified Asphalt Binders. **Construction and Building Materials**, vol. 21, p. 66-72, 2007.
- Zanzotto, L.; Stastna, J.; Ho, K. Characterization of Regular and Modified Bitumens Via Their Complex Modulus. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 59, p. 1897–1905, 1996.

- <sup>a</sup>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. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 91, p. 795-804, 2006.
- <sup>b</sup>Ouyang, C.; Wang, S.; Zhang, Y.; Zhang, Y. Thermo-Rheological Properties and Storage Stability of SEBS/Kaolinite Clay Compound Modified Asphalts. **European Polymer Journal**, vol. 42, p. 446–457, 2006.