



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE LIGANTES
ASFÁLTICOS MODIFICADOS COM ÓLEO DE COPAÍBA**

JOÃO VÍTOR FERREIRA LEAL REIS ROCHA

Orientadores: Prof. Dr^a. Carina Silvani
PhD. Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

Campina Grande-PB

13/12/2018

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE LIGANTES
ASFÁLTICOS MODIFICADOS COM ÓLEO DE COPAÍBA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Campina Grande

13/12/2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA CIVIL**

JOÃO VÍTOR FERREIRA LEAL REIS ROCHA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal de Campina Grande como
requisito para obtenção do grau de bacharel em
Engenharia Civil.

Área de habilitação: Geotécnica.

Sub-área: Pavimentação.

Orientadores:

Prof. Dr^a. Carina Silvani

PhD. Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

Campina Grande – PB

13/12/2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

JOÃO VÍTOR FERREIRA LEAL REIS ROCHA

ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS COM DO ÓLEO DE COPAÍBA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado e aprovado em 13/12/2018 perante a seguinte Comissão Julgadora:

_____	Nota: _____
Dr ^a Carina Silvani Orientadora Departamento de Engenharia Civil Centro de Tecnologia e Recursos Naturais Universidade Federal de Campina Grande	
_____	Nota: _____
Prof. Dr ^a Ana Maria Gonçalves Duarte Orientadora Departamento de Engenharia Civil Centro de Tecnologia e Recursos Naturais Universidade Federal de Campina Grande	
_____	Nota: _____
Prof. Dr. Adriano Elísio de Figueiredo Lopes Lucena Membro Interno Departamento de Engenharia Civil Centro de Tecnologia e Recursos Naturais Universidade Federal de Campina Grande	
_____	Nota: _____
Christian Rafael Ziegler Membro Interno Departamento de Engenharia Civil Centro de Tecnologia e Recursos Naturais Universidade Federal de Campina Grande	
_____	Nota: _____
Erika Vitória de Negreiros Duarte Examinador Externo Departamento de Engenharia Civil Centro de Tecnologia e Recursos Naturais Universidade Federal de Campina Grande	

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me proporcionar a força necessária para nunca desistir, dessa etapa que apesar de ser tão desgastante, foi um dos momentos mais marcantes da minha vida.

Aos meus pais, Josiane e Raimundo, meus avós, minha tia Josélia e meu tio Manoel e toda a minha família por todo apoio, confiança e conselhos que me foram dados, sempre acreditando na minha capacidade.

À minha querida irmã Maria Giovana, que me deixou durante essa caminhada, mas que sempre acreditou no meu potencial e me encarregou da realização do sonho que almejávamos juntos.

À Prof^a. PhD. Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça, que me aceitou como orientando, sempre disposta a tirar dúvidas, com muita eficácia nos conselhos e sempre conduzindo as pesquisas para melhores direções.

Aos meus amigos, que eu tive o prazer de conhecer nessa jornada, Fluanderson Manoel, Anderson Medeiros, Maria Alinne, Ana Luiza, Fabiano Thomás, Lucas de Assis, Dayara Duarte, Victor Wanderley, Augusto Marinho, Arthur Nogueira, Rodolfo Souza e Conrado César, aos amigos de longa data, James Manoel, Lucas Carvalho, Levy Souza, Marcos Sérgio, Douglas Oliveira, Diogo Oliveira, Leandro Holanda, Luiza Ferreira, Layrton Leal e Hernando Leal, sou grato todos os dias por ter sido agraciado com sempre mais irmãos para minha grande família, agradeço por cada conselho, brincadeira, sorriso, direcionamento, discursão, enfim sou grato pela amizade.

Aos meus colegas de curso, que sempre foram bons companheiros e suportes para a minha caminhada acadêmica.

Aos meus amigos do LEP Daniel e Christian, por me ajudarem nos experimentos e no esclarecimento de dúvidas.

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, aquele que me guia, que me ilumina, que posso contar em todos os momentos de angústia, ao meu pai Raimundo, minha mãe Josiane, minha irmã Maria Giovana, que sempre será o principal motivo de não desistir, e aos meus amigos.

Com amor e respeito.

“Nossa maior fraqueza está em desistir. O caminho mais certo de vencer é tentar mais uma vez.”

Thomas Edison

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição dos grupos químicos no asfalto.....	18
Figura 2 - Estruturas representativas das frações do ligante: saturados, aromáticos, resinas e asfalteno	19
Figura 3 - Diagrama de blocos da classificação dos ligantes	20
Figura 4 - Extração do óleo de copaíba.....	29
Figura 5 - Principais dipertenos detectados no óleo de copaíba.....	32
Figura 6 - Fluxograma das etapas da pesquisa	32
Figura 7 - Agitador mecânico	33
Figura 8 - Estufa RTFO (Rolling Thin Film Oven)	35
Figura 9 - Reômetro de Cisalhamento Dinâmico. Série DHR1 – TA Instruments	36
Figura 10 - Tensões e Deformações durante o ensaio de MSCR durante cada ciclo	37
Figura 11 - Localização das 3 leituras de tensões durante um ciclo de MSCR.....	37
Figura 12 - Grau de Desempenho (PG) do CAP puro e modificado.....	40
Figura 13 - parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ em função da temperatura antes do RTFO	41
Figura 14 - parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ em função da temperatura depois do RTFO	41
Figura 15 - Parâmetro Módulo Complexo G^* em função da temperatura antes do RTFO.....	42
Figura 16 - Parâmetro Módulo Complexo δ em função da temperatura depois do RTFO	43
Figura 17 - Valores da compliância não-recuperável (Jnr)	44
Figura 18 - Porcentagem de recuperação elástica para o CAP 50/70 e adições de óleo de copaíba ...	45
Figura 19 - Valores de Jnr diff (%) dos ligantes estudados.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação quanto ao valor de Jnr pela AASHTO M320.....	38
Tabela 2 - Parâmetros obtidos no teste de fluência e recuperação	44

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

ANTT - Agência Nacional de Transportes Terrestres

ASTM - American Society for Testing and Materials

CAP - Cimento Asfáltico de Petróleo

DNIT - Departamento Nacional de Infraestrutura Terrestre

IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo

DNER - Departamento Nacional de Estradas de Rodagem

ADP - Asfalto diluído de petróleo

SBR - Borracha de Butadieno-Estireno

SBS - Copolímero de Estireno-Butadieno-Estireno

EVA - Copolímero de Etileno Acetato de Vinila

DSR - Reômetro de Cisalhamento Dinâmico

AASHTO - American Association of State Highway and Transportation Officials

RTFO - Estufa de Filme Fino Rotativo

MSCR - Multiple Stress Creep Recovery

PG - Performance Grade

RESUMO

A modificação de ligantes asfálticos é uma prática que visa aumentar a resistência às deformações permanentes, trincas ocasionadas por fadiga ou por variações térmicas, além de, conseqüentemente, melhorar as condições de segurança e conforto das rodovias e reduzir custos com manutenções. A utilização do óleo de copaíba na modificação de ligantes asfálticos é uma técnica utilizada há algum tempo. Estudos demonstram que sua utilização promove um aumento na penetração, decréscimo no ponto de amolecimento, aumento do grau de desempenho e melhoria na elasticidade e rigidez do ligante. Assim, este projeto tem como objetivo analisar o comportamento reológico de ligantes asfálticos modificados por adição do óleo de copaíba. Foram realizados ensaios de caracterização reológica, tais como: MSCR e PG para o ligante asfáltico modificado por adições de 4% e 5% de óleo de copaíba, antes e após envelhecimento a curto prazo. Os resultados demonstraram que o ligante modificado com teores de 4 e 5% de óleo de copaíba possuem bom desempenho reológico sem que haja uma redução brusca da resistência do ligante.

PALAVRAS-CHAVE: Propriedades, ligante asfáltico, reologia.

ABSTRACT

The modification of asphalt binders is a practice that aims to increase the resistance to permanent deformation, cracks caused by fatigue or thermal variations, as well as, consequently, improve the conditions of safety and comfort of the highways and reduce costs with maintenance. The use of copaiba oil in the modification of asphalt binders is a technique used for some time. Studies have shown that its use promotes an increase in penetration, a decrease in the softening point, an increase in the degree of performance and an improvement in the elasticity and stiffness of the binder. Thus, this project aims to analyze the rheological behavior of modified asphalt binders by adding copaiba oil. Rheological characterization tests were performed, such as: MSCR and PG for the asphalt binder modified by additions of 4% and 5% copaiba oil, before and after short term aging. The results demonstrated that the samples with 4 and 5% of copaiba oil have good rheological performance without a sudden reduction in the resistance of the binder.

Key words: Properties, asphalt binder, rheology.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 JUSTIFICATIVA.....	15
1.2 OBJETIVOS.....	15
1.2.1 Objetivo Geral.....	15
1.2.2 Objetivos Específicos	16
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1 Ligantes asfálticos	17
2.1.1 Composição e propriedades dos ligantes asfálticos	17
2.1.2 Tipos de ligantes asfálticos	20
2.1.3 Agentes modificadores dos ligantes asfálticos	22
2.1.3.1 Polímeros.....	23
2.1.4 Defeitos nos pavimentos	24
2.1.5 Reologia aplicada aos ligantes asfálticos	25
2.1.6 Fatores que afetam os ligantes asfálticos	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 Materiais.....	32
3.2 Métodos.....	32
3.2.1 DSR - REÔMETRO DE CISALHAMENTO DINÂMICO	35
3.2.2 MSCR (<i>Multiple Stress Creep Recovery</i>)	36
3.2.3 PG - Performance Grade	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1 PG - Performance Grade.....	40
4.3 Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR).....	43
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	47
REFERÊNCIAS	49

1. INTRODUÇÃO

As rodovias possibilitam a integração econômica entre as regiões do país e proporcionam grandes benefícios a sociedade, sendo um dos principais sistemas de transportes utilizados para o deslocamento de pessoas e bens. Portanto, é importante que essa infraestrutura seja mantida de forma adequada e satisfatória, para que os problemas relacionados a ela não interfiram nos custos operacionais dos veículos, tampouco elevem os preços dos serviços e bens comercializados (SOBREIRO, 2014).

A pavimentação asfáltica e os materiais nela empregados são assuntos que já há muito tempo figuram no rol das áreas da engenharia civil mais intrigante a engenheiros e pesquisadores. A grande variedade dos materiais de pavimentação e a própria variabilidade a eles inerente, associadas às diversas condições de carregamentos e configurações de eixos de veículos, além das diferentes condições climáticas às quais esses materiais são submetidos, representam peças importantes muitas vezes difíceis de serem arranjadas apropriadamente. O conhecimento amplo e preciso das propriedades desses materiais, isolados ou combinados das mais diversas formas nas misturas asfálticas, é uma ferramenta potencial para facilitar a reunião adequada dessas peças (FAXINA, 2006).

A modificação dos ligantes asfálticos é adotada como uma maneira de melhorar o desempenho destes materiais em campo, uma vez que o número de veículos nas rodovias, as cargas por eixo dos veículos comerciais e as pressões dos pneus vêm aumentando nos últimos anos (AIREY, 2002).

De acordo com Pilatti (2014), a utilização de polímeros no ligante asfáltico tem sido promissora nos últimos anos, uma vez que proporciona um melhor desempenho da mistura asfáltica devido ao aumento da resistência a deformação permanente e a trincas por fadiga e, dessa maneira, permite reduzir os custos de manutenção e conservação das rodovias e aumentar sua vida útil.

O grupo de polímeros termoplásticos normalmente usados em modificação de de ligantes consiste de copolímeros em bloco de estireno-butadieno (SB), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e acetato de vinila (EVA). As Figuras 2.24 e 2.25 mostram a representação esquemática de alguns desses polímeros (BERNUCCI, et al, 2006).

Diante de problemas recorrentes acerca do aquecimento global, surgiram algumas técnicas recentes, as quais estão sendo estudadas para reduzir as temperaturas de fabricação e

aplicação de concreto asfáltico usinado a quente, possibilitando sua qualidade e desempenho apropriado. Além disso proporcionar a diminuição do consumo de energia, assim como, a emissão de gases poluentes na atmosfera, contribuindo assim na produção das misturas asfálticas nas usinas com menor energia e propiciando a liberação ao tráfego mais rapidamente.

Levando em consideração essa problematização, os aditivos naturais (aditivos verdes), especialmente, as oleaginosas, se constituem, potencialmente, como agentes viáveis para reduzir a temperatura de usinagem (TU) e compactação (TC) ao serem incorporados ao ligante que integrará as misturas asfálticas.

O óleo de copaíba mostra-se promissor e potencialmente útil para ser empregado como aditivo na melhoria dos cimentos asfálticos. Assim, é possível estabelecer a hipótese de que esse óleo possa servir como modificador do ligante contribuindo nas propriedades reológicas e mecânicas das misturas asfálticas, principalmente, em termos de adesão e coesão e, assim, no avanço tecnológico dos procedimentos utilizados na pavimentação asfálticas das rodovias.

1.1 JUSTIFICATIVA

Nos dias atuais é imprescindível o desenvolvimento de novas tecnologias e processos produtivos sustentáveis que sejam capazes de reduzir o uso e a extração de novos recursos naturais em projetos de engenharia. A construção de novas rodovias ou sua própria manutenção provocam impactos ambientais significativos nos serviços de terraplenagens, exploração de jazidas, bota-foras, evasão de fauna, processos migratórios, desapropriações, etc.

De acordo com o relatório técnico da Agência Nacional de Transportes Terrestres (ANTT, 2015), o consumo de cerca de 1,52 bilhões de toneladas de agregados virgens e 80 milhões de toneladas de betume para a produção de 1,6 bilhões de toneladas de ligante em todo o mundo revela a importância da abordagem ambiental sustentável em projetos e processos construtivos de rodovias.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Este estudo tem como principal objetivo estudar as propriedades reológicas do ligante asfáltico convencional (CAP 50/70) modificado por adição de óleo de copaíba.

1.2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Definir as propriedades reológicas do CAP 50/70 modificado por adição de óleo de copaíba antes e após do envelhecimento a curto prazo;

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Este Trabalho de Conclusão de Curso encontra-se em um volume único distribuído da seguinte forma:

Introdução – Introdução, Justificativa, Objetivos da Pesquisa e Organização do Trabalho.

Fundamentação Teórica que trata de assuntos relacionados ao ligante asfáltico, propriedades, usos aplicações e sobre óleo de copaíba.

Materiais e Métodos – São apresentados os materiais utilizados na pesquisa e relatados aspectos considerados importantes sobre os procedimentos da etapa experimental.

Resultados e discussões – São apresentados os resultados obtidos com a adição do óleo de copaíba ao ligante convencional.

Considerações Finais e sugestões para pesquisas futuras – São apresentadas as considerações obtidas acerca da pesquisa e as sugestões para estudos sobre o tema.

Por fim, estão as Referências, onde estão listadas as pesquisas citadas neste estudo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Na maioria dos países do mundo, a pavimentação asfáltica é a principal forma de revestimento. No Brasil, cerca de 95% das estradas pavimentadas são de revestimento asfáltico, além de ser também utilizado em grande parte das ruas (BERNUCCI *et al.*, 2006).

Pavimentação asfáltica é um assunto que há muito movimentada discussões no seu entorno, segundo Faxina (2006), a grande variedade dos materiais de pavimentação e a própria variabilidade a eles inerente, associadas às diversas condições de carregamentos e configurações de eixos de veículos, além das diferentes condições climáticas às quais esses materiais são submetidos, representam peças de um quebra-cabeça muitas vezes difícil de ser arranjado apropriadamente. O conhecimento amplo e preciso das propriedades desses materiais,

isolados ou combinados das mais diversas formas nas misturas asfálticas, é uma ferramenta potencial para facilitar a reunião adequada dessas peças.

2.1 Ligantes asfálticos

A complexidade do ligante asfáltico ou cimento asfáltico de petróleo é discutido por Sobreiro (2014), o qual relata uma grande variedade de compostos orgânicos, amplamente utilizado na pavimentação de rodovias. O mesmo é originado do petróleo, podendo ser obtido por evaporação natural de depósitos localizados na superfície da terra (asfaltos naturais) ou por destilação em unidades industriais (refinarias de petróleo).

Segundo a definição do Asphalt Institute, dos EUA, ligantes asfálticos de petróleo ou apenas ligantes asfálticos são os cimentos asfálticos com ou sem a adição de agentes modificadores, os quais não devem ser maiores do que 250 μm .

O cimento asfáltico de petróleo (CAP) é um material termoplástico, semi-sólido à temperatura ambiente e com características viscoelásticas. Seu comportamento pode ser definido de acordo com as condições a que está sujeito, nas quais, em baixas temperaturas e/ou durante carregamento rápido, apresenta-se como um sólido vítreo, ou contrariamente, a altas temperaturas e/ou durante carregamento lento, comporta-se como um fluido viscoso (MORILHA, 2004).

Conforme elucidou Leite (1999), para apresentar um desempenho satisfatório no pavimento, um ligante asfáltico deve demonstrar propriedades diferenciadas no que diz respeito ao comportamento dos demais materiais. O mesmo deve apresentar maior coesão e adesão aos agregados, grande resistência ao envelhecimento, susceptibilidade térmica adequada a faixa de utilização de temperatura do pavimento, alta resistência à fadiga e à deformação térmica.

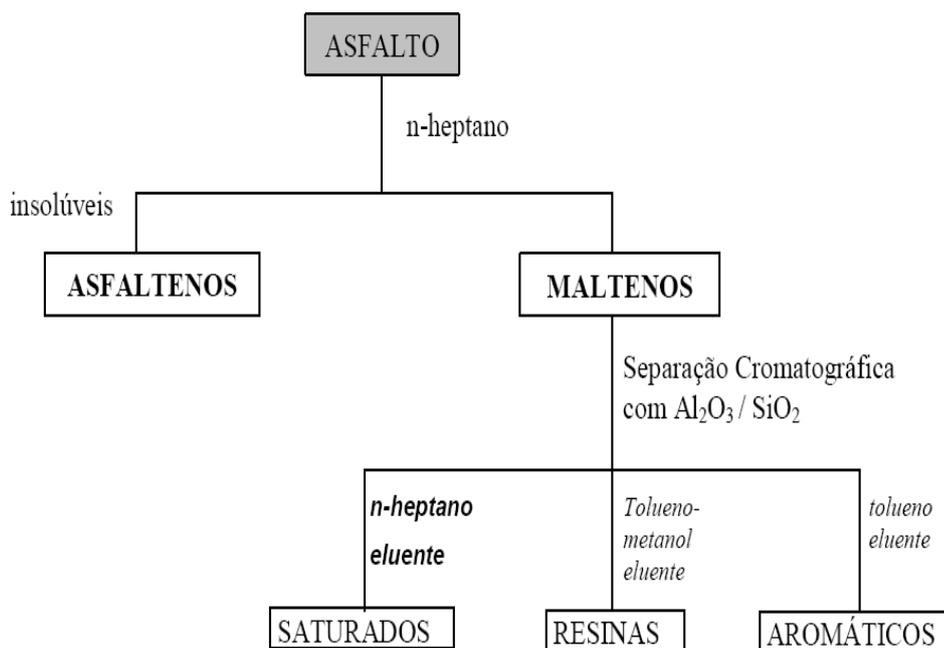
2.1.1 Composição e propriedades dos ligantes asfálticos

De acordo com Fernandes (2011), a composição do cimento asfáltico de petróleo se configura basicamente em duas frações: os maltenos, que são constituídos pelos compostos saturados, aromáticos e resinas, sendo estes compostos de baixa massa molar e polaridade; e os asfaltenos, que constituem a fração mais pesada e polar do ligante asfáltico. O último sendo considerado a fração mais importante, pois tem implicações desde a produção do ligante a implicações econômicas. A reatividade dessas moléculas com o oxigênio é fortemente

influenciada pela temperatura, sendo que os asfaltenos apresentam maior reatividade, seguidos das resinas, aromáticos e saturados.

A natureza química do ligante asfáltico é geralmente descrita como parafínico, naftênico ou aromático, se a maior fração for de compostos saturados, cíclicos ou aromáticos, respectivamente (LESUEUR, 2009). Na Figura 1 destaca-se os grupos químicos do asfalto.

Figura 1 - Distribuição dos grupos químicos no asfalto.



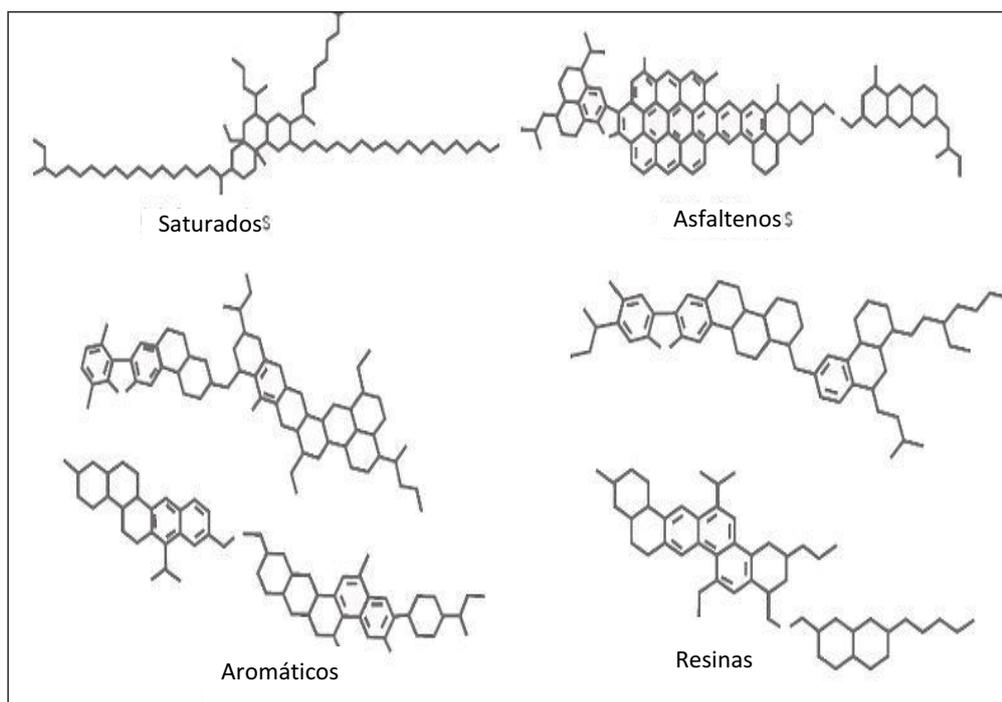
FONTE: Corbett, (1969).

As propriedades químicas, físicas e reológicas do ligante asfáltico dependem basicamente da sua estrutura coloidal e ligações entre os componentes e, em particular, da proporção de asfaltenos e maltenos. Os compostos saturados presentes no ligante agem influenciando negativamente a suscetibilidade térmica, os aromáticos atuam no ligante provendo uma melhoria nas propriedades físicas, as resinas melhoram a ductibilidade do ligante e os asfaltenos contribuem aumentando a viscosidade e tornando os ligantes asfálticos menos susceptíveis a variações de temperatura (MORALES, 2004).

Para Pinheiro (2004), a distribuição proposta por Corbett (Figura 1) desenvolveu um método de análise por fracionamento (ASTM D 4124) que separa os componentes do ligante em quatro grupos químicos. Primeiramente os asfaltenos são retirados por precipitação. Em seguida a solução de heptano contendo os maltenos é inserida em uma coluna cromatográfica. Nesta, os maltenos são divididos em 3 subgrupos: parafínicos, nafteno-aromáticos e polar-

aromáticos. Os parafínicos ou alifáticos são hidrocarbonetos saturados (alcanos) de cadeia simples ou ramificada. Por não possuírem insaturações são pouco reativos. Os nafteno-aromáticos, também chamados de cíclicos, são moléculas saturadas, cíclicas e aromáticas que apresentam pouca reatividade. São considerados a fração mais leve do asfalto. Já os polar-aromáticos ou resinas são grupos com um ou mais anéis benzênicos. Na Figura 2 é possível observar as estruturas químicas das 4 frações presentes no asfalto.

Figura 2 - Estruturas representativas das frações do ligante: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.



FONTE: PINHEIRO (2004).

Levando em conta essa estrutura química WHITEOAK (1991) apud LEITE (1999) afirma que os componentes do ligante asfáltico têm as seguintes propriedades:

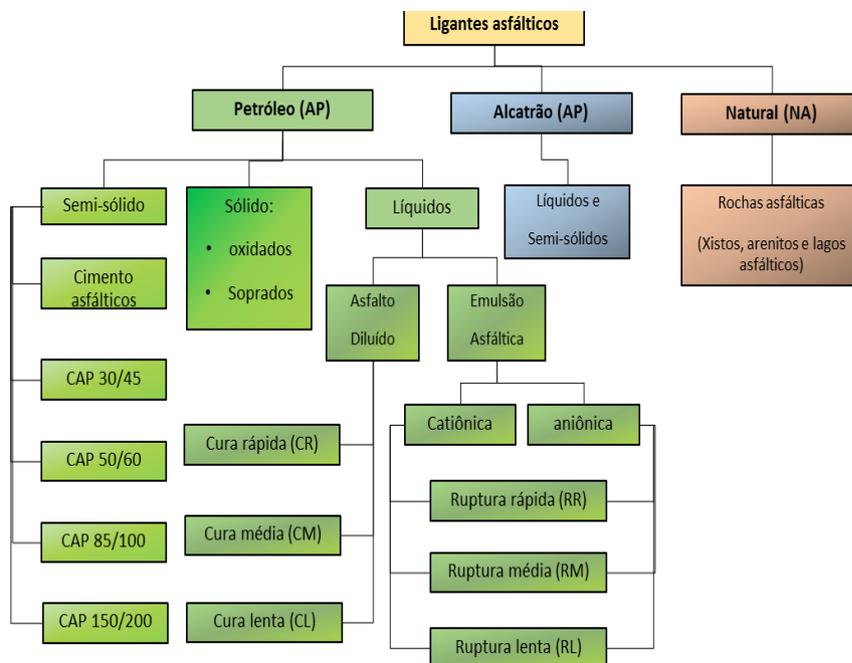
- Saturados: têm influência negativa na suscetibilidade térmica. Em maior concentração amolecem o produto;
- Aromáticos: agem como plastificantes, contribuindo para a melhoria de suas propriedades físicas;
- Resinas: têm influência negativa na suscetibilidade térmica, mas contribuem na melhoria da ductilidade e dispersão dos asfaltenos;

- Asfaltenos: contribuem para a melhoria da suscetibilidade térmica e aumento da viscosidade.

2.1.2 Tipos de ligantes asfálticos

Como proposto por Mothé (2009), os ligantes asfálticos se dividem em três grupos: Ligante asfáltico natural (asfalto natural), ligante asfáltico de petróleo (asfalto de petróleo) e Alcatrão. Na figura 3 é destacada a classificação dos ligantes segundo DNIT.

Figura 3 - Diagrama de blocos da classificação dos ligantes.



FONTE: Adaptado de DNER, 1996

Santos (2015) dividiu os ligantes em basicamente dois tipos: os destinados à indústria, ligantes oxidados e ligantes modificados para impermeabilização, e os ligantes destinados à pavimentação, sendo eles:

- Cimento asfáltico

O IBP (1999) e DNIT (1996) especifica a obtenção do cimento asfáltico com a finalidade de apresentar características adequadas para o uso na construção de pavimentos, podendo ser resultado da destilação do petróleo em refinarias. O mesmo é um produto obtido

no fundo da torre de destilação a vácuo, de acordo com as especificações brasileiras. À temperatura ambiente são semi-sólidos e precisam ser aquecidos para adquirir a consistência adequada para serem misturados com os agregados. São flexíveis, impermeáveis, aglutináveis e resistentes a ação da maioria de ácidos, sais e álcalis.

Departamento Nacional de Infraestrutura Terrestre (DNIT) especificam quatro ligantes pelo seu grau de penetração sendo:

- CAP 30/45
 - CAP 50/70
 - CAP 85/100
 - CAP 150/200
-
- Asfalto diluído de petróleo (ADP)

De acordo com Mothé (2009), os também denominados “cut-backs”, são cimentos asfálticos diluídos em solventes derivados do petróleo com volatilidade apropriada de forma a descartar o aquecimento do ligante ou utilizar um aquecimento moderado. Os solventes adicionados ao ligante funcionam como facilitadores no serviço de pavimentação, já que, uma vez que ocorre a evaporação total do solvente, após a aplicação do asfalto diluído, o resíduo é o próprio ligante.

Também na visão de Santos (2015), a diluição com solventes derivados de petróleo com volatilidade apropriada é uma alternativa para o aquecimento do ligante.

O asfalto diluído pode ainda ser classificado de acordo com o tipo de solvente usado e, portanto, o tempo de evaporação. O de cura rápida (CR) utiliza nafta como solvente o de cura média (CM), querosene e o de cura lenta (CL), gasóleo (MAGALHÃES, 2004).

- Emulsão asfáltica

É uma dispersão coloidal de uma fase asfáltica em uma fase aquosa, ou de uma fase aquosa dispersa em uma fase asfáltica, tendo a participação de um agente emulsificante. Os agentes emulsificantes podem ser aniônicos ou catiônicos. Os agentes emulsificantes aniônicos são sabões, no qual o ânion (orgânico) está associado a um álcali, como o estearato de sódio, que é solúvel no betume. Os agentes emulsificantes catiônicos normalmente são os sais de

amina. A adição dos agentes emulsificantes ocorre na proporção de 1,5/100 na emulsão. Na emulsão asfáltica, o fenômeno de separação entre o material betuminoso e a água é denominado de ruptura da emulsão.

2.1.3 Agentes modificadores dos ligantes asfálticos

Ligantes asfálticos modificados são aqueles cujas características (química e/ou física e propriedades mecânicas) foram alteradas pela adição de um agente, que pode ser extensores (enxofre, lignina), oxidantes (compostos de Manganês), antioxidantes (carbamatos, sais de cálcio, fenóis e aminas) e polímeros (elastômeros, plastômeros e fibras) (BRINGEL, 2007).

Para Lewandowski (1994), os agentes modificadores de ligantes para pavimentação tem a função de aumentar a resistência deste ligante a deformações permanentes em alta temperatura, sem danificar as propriedades dos ligantes em outras faixas térmicas.

O emprego de agentes modificadores tem como objetivo, de acordo com Cunha (2011), de atribuir aos ligantes asfálticos maiores resistências ao envelhecimento, bem como resistência à deformação permanente em temperaturas elevadas sem, no entanto, prejudicar as propriedades destes em outras faixas térmicas.

Segundo Magalhães (2004), estes agentes ainda devem ter características tais como: baixo custo, facilidade de produção, resistência à degradação na temperatura de processamento da mistura, boa dispersão no ligante, aumento da resistência do ligante a deformação e ao aparecimento de trincas para serem viáveis a sua aplicação ao ligante.

Os polímeros podem modificar a reologia do asfalto em virtude de seus altos pesos moleculares, emaranhado de cadeias e interações de polímero-asfalto (físicas ou químicas) (JIN *et al.*, 2002). Esta modificação pode ser demonstrada por análises dinâmicas mecânicas. A adição de polímeros ao ligante tende a melhorar suas propriedades viscoelásticas proporcionando maior estabilidade ao material do revestimento (GONZALEZ *et al.*, 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).

2.1.3.1 Polímeros

Os polímeros são um dos agentes modificadores mais difundidos e aplicáveis devido suas propriedades viscoelásticas. Os polímeros modificadores de ligantes têm sido usados com excelente desempenho em regiões de alta tensão, como aeroportos, estações de veículo de alto peso e pistas de corrida (YILDIRIM, 2003).

Afirmou Yildirim (2007), que pavimentos modificados por polímeros exibem alta resistência a deformação permanente e a formação de trincas térmicas, diminuindo o trincamento por fadiga, e reduzindo a susceptibilidade térmica.

De acordo com Mano (1985), a principal classificação dos polímeros se dá a partir de características de fusibilidade e/ou solubilidade quando submetidos à variação de temperatura, os quais podem ser agrupados em:

- Termoplásticos: são aqueles que amolecem sob efeito do aquecimento e, reversivelmente, solidificam por resfriamento.
- Termorrígidos: são aqueles que apresentam rigidez irreversível pela ação do calor, degradando numa temperatura limite e não se fundem, impedindo remodelagem.
- Elastômeros: decompõem-se quando aquecidos e apresentam propriedades elásticas semelhantes à da borracha.
- Elastômeros-termoplásticos: consistem em polímeros que, sob altas temperaturas, adquirem comportamento termoplástico e, por resfriamento, endurecem e atuam como propriedades elásticas.

Ligantes asfálticos modificados pela adição de baixas concentrações de polímeros ao CAP puro exibem características distintas que melhoram as propriedades finais dos asfaltos tais como (ANGUAS et al, 2004):

- Melhoria da suscetibilidade térmica;
- Aumento da resistência ao envelhecimento;
- Maior recuperação elástica;
- Pontos de amolecimento elevados;
- Poder de adesão;
- Redução da deformação permanente.

2.1.4 Defeitos nos pavimentos

Segundo Filho (2017), os pavimentos flexíveis devem ter condições que proporcionem aos usuários conforto, segurança e economia ao transitar. Quando há falhas de projeto ou construção, são vistas condições precárias dos pavimentos. A norma DNIT 005 (2003) lista os principais defeitos que ocorrem nos pavimentos flexíveis brasileiros, sendo eles: fissuras, afundamentos, ondulações, escorregamento de massa, exsudação, desgaste e buracos.

De acordo com Lucena (2009), os defeitos dos pavimentos podem ocorrer devido à composição inadequada das misturas que os compõem, pela relação inadequada entre as camadas ou pela falta de resistência das camadas que os constituem.

Para Filho (2017), dentre as deformações dos pavimentos, as fissuras podem ter relação com a estrutura da mistura, podendo piorar com a fadiga, ou ter influência externa das condições das camadas do pavimento. A exsudação é o excesso de ligante na mistura asfáltica, que não é absorvida pelos agregados, visível na superfície do pavimento. O desgaste tem relação com a abertura da granulometria da mistura, que sofre esforços tangenciais com a passagem dos veículos arrancando seus agregados. Os buracos podem ser consequência dos problemas anteriores, que deixam as camadas do pavimento frágeis, decompondo-se aos poucos.

Os mecanismos ocasionados pelas falhas de adesão e coesão poderão acelerar os seguintes tipos de defeitos: trincas, buraco e desgastes. (LUCENA, 2009).

Conforme Lucena (2009) classifica os defeitos dos pavimentos em fendas, buracos e desagregações, conforme explicitado a seguir:

- Fendas: Tal defeito engloba as fissuras e trincas. Facilita a penetração de águas, fazendo com que diminua a capacidade de suporte do pavimento e provocando desconforto e redução da segurança. São chamadas de fissuras quando a abertura é perceptível a olho nu a uma distância de 1,5m, e são classificadas como trincas quando sua abertura é superior a fissuras. Essas trincas são as principais responsáveis pela diminuição da vida útil dos pavimentos, reduzindo a impermeabilidade da superfície, causando perda da capacidade de suporte do solo e aumentando progressiva degradação do revestimento próximo às trincas.
- Panela ou Buraco: São cavidades de tamanhos variados, resultantes de uma desintegração localizada próximos a defeitos como trincas, fissuras, deformações ou

perda de agregado, podendo ou não atingir camadas subjacentes. Elas estão associadas a uma drenagem deficiente, e evoluem, sob a ação do tráfego e em presença de água.

- Desagregação: A desagregação é a corrosão do revestimento do pavimento, caracterizada pelo desalojamento progressivo de partículas do agregado. As partículas do material ficam soltas e atuam como material granular resultando em depressões que podem acumular água.

2.1.5 Reologia aplicada aos ligantes asfálticos

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 & D'ÁVILA, 2005).

Segundo Bringel (2007), pode ser dividida em:

- Deformação espontânea ou reversível – caracterizada como elasticidade
- Deformação irreversível – caracterizada como fluxo ou escoamento

Para Cunha (2011), tradicionalmente, consideram-se dois materiais como ideais na Reologia: o sólido elástico e o fluido viscoso. O primeiro deforma-se elasticamente e a energia necessária para a deformação torna-se totalmente recuperada quando a força é removida. Dessa forma, respondem à aplicação de uma tensão por meio de uma deformação linearmente proporcional à força aplicada, que permanece enquanto a tensão fica mantida. A razão entre a tensão e a deformação pode ser definida como 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, e a interação entre forças e deformações torna-se completamente reversível.

Já os fluidos viscosos ideais, de acordo com Bringel (2007), se deformam continuamente 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.

Conforme Bringel (2007), em reologia, um material sólido e um fluido se diferenciam pela relação entre o tempo natural ou característico de relaxação do material (λ_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.

$$De = \lambda_T/t \quad (1)$$

O tempo de relaxação característico do material (λ_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.

Ainda pelo pensamento de Bringel (2007), quando um fluido se encontra em movimento, existem vários tipos de forças atuando sobre ele. As mesmas surgem devido ao 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.

Bringel (2007), ainda relaciona a taxa de cisalhamento que é também chamada de grau de deformação ou gradiente de velocidade e pode ainda 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.

Contudo, os corpos reais não exibem comportamentos ideais, visto que podem apresentar distinção nas relações entre tensão e deformação, sendo, portanto, classificados como fluidos viscoelásticos, característico de materiais com desempenho misto (elástico e viscoso), no qual a tensão imposta acumula-se e dissipa-se sob a forma de energia calorífica. Os fluidos reais são divididos em newtonianos e não-newtonianos. A diferença básica entre eles reside no fato de que os fluidos newtonianos apresentam viscosidade constante, enquanto os não-newtonianos têm a viscosidade variando com a taxa de cisalhamento e, em alguns casos, com o tempo de cisalhamento (MACHADO, 2002).

Segundo Cunha (2011), as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos podem ser divididas em duas categorias: propriedades reológicas fundamentais e propriedades reológicas empíricas. As propriedades empíricas correspondem às medidas fornecidas em ensaios de natureza puramente empírica, dentre as quais as mais comuns são as determinações de penetração, de ponto de amolecimento, de viscosidade saybolt furol, de resiliência, de ductilidade e de retorno elástico. As fundamentais são obtidas por ensaios que medem propriedades fundamentais, como viscosidade aparente, determinada no viscosímetro rotacional (Brookfield), viscosidade cinemática, medida no viscosímetro capilar, módulo complexo, ângulo de fase, módulo de armazenamento, módulo de dissipação e viscosidade complexa, avaliadas no reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR).

Os cimentos asfálticos de petróleo, de acordo com Faxina (2006), são materiais de natureza complexa e podem apresentar comportamento elástico e viscoso, dependendo de fatores como temperatura, nível de tensão e tempo de atuação do carregamento, daí serem comumente referidos como materiais viscoelásticos. Dentre algumas das principais razões para estudar o comportamento reológico podem-se citar (MULLER, 1973 apud CORREIA, 2006):

- A contribuição para o conhecimento de estruturas, pois existe uma relação entre o tamanho e a forma molecular das substâncias em solução e sua viscosidade;
- O controle de processos, realizado por medidas reológicas da matéria-prima e do produto;
- O projeto de máquinas, para que sejam utilizados equipamentos com a potência adequada ao processamento dos materiais;

- Aceitação do produto, pois os ensaios reológicos servem como controle de qualidade.

Cunha (2011) ainda afirma que, nesse sentido, o estudo da reologia de ligantes é pautado por três importantes motivos:

- distingue ligantes obtidos de outras fontes de petróleo e por diferentes processos de refino;
- orienta a seleção das temperaturas para as operações de usinagem e construção das camadas asfálticas;
- determina como as propriedades reológicas se relacionam com os defeitos do pavimento.

2.1.6 Fatores que afetam os ligantes asfálticos

Segundo Pamplona (2013), diversos fatores afetam o ligante asfáltico, entre eles, a presença de oxigênio e a variação de temperatura. A reatividade do ligante asfáltico com o oxigênio é fortemente influenciada pela temperatura, onde os asfaltenos apresentam maior reatividade, seguidos das resinas, aromáticos e saturados. O efeito da oxidação é o aumento na consistência do ligante, o que pode diminuir a vida útil do pavimento. O ligante asfáltico usado em misturas asfálticas à quente sofre envelhecimento em três etapas: (i) usinagem da mistura asfáltica, que é a etapa de maior impacto no envelhecimento devido às elevadas temperaturas de usinagem, (ii) estocagem, transporte, espalhamento e compactação, ainda associada a temperaturas elevadas, e (iii) vida útil do pavimento, que representa o pavimento em serviço, sendo o envelhecimento causado pela ação do meio ambiente. O envelhecimento do ligante afeta diretamente as suas propriedades químicas e reológicas. Para eliminar os riscos de envelhecimento precoce, o ligante deve ser manuseado e estocado à temperatura mais baixa possível, mantendo fluidez suficiente, e deve-se evitar o alto teor de vazios na estrutura da mistura asfáltica, de modo a minimizar a oxidação.

2.2 Óleo de copaíba e suas propriedades

A origem do nome copaíba relaciona-se ao tupi “cupa-yba”: a árvore de depósito, ou que tem jazida, em alusão clara ao óleo que guarda em seu interior. Popularmente conhecidas como copaiibeiras ou paud’óleo, as espécies de copaíba são largamente distribuídas nas regiões amazônica e centro-oeste do Brasil, sendo o óleo de copaíba extraído de várias espécies de *Copaifera* (Leguminosae-Caesalpinioideae), exemplo da árvore na Figura 4. No território brasileiro ocorrem mais de vinte espécies (CASCON et al., 2000).

Figura 4 - Extração do óleo de copaíba.



FONTE: Pieri (2009).

Segundo Cascon (2004), o óleo de copaíba provém de canais esquizolízigeos que são secretores, localizados em todas as partes da árvore. São canais formados pela dilatação de espaços intercelulares (meatos).

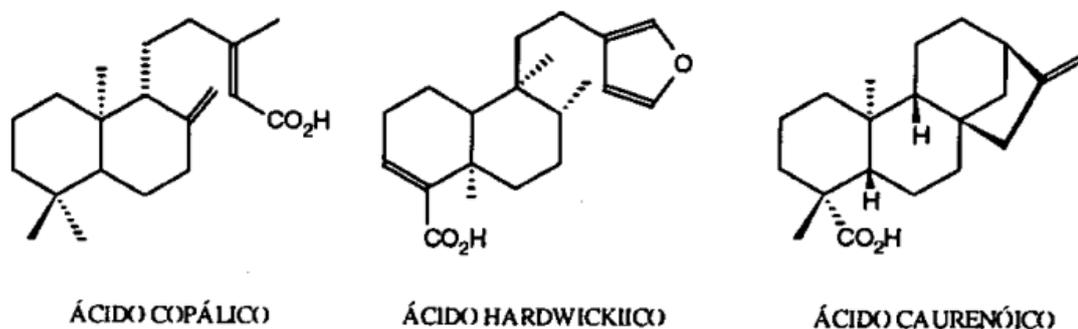
Da árvore da copaíba é extraído um óleo-resina, de cor que varia de amarelo ouro a marrom (LLOYD, 1898), dependendo da espécie. Esse óleo-resina tem sido utilizado desde a época da chegada dos portugueses ao Brasil na medicina tradicional popular e silvícola para diversas finalidades, e hoje se encontra como um dos mais importantes produtos naturais amazônicos comercializados, sendo também exportado para Estados Unidos, França, Alemanha e Inglaterra (VEIGA et al., 2002).

Quimicamente, o óleo-resina de copaíba é uma solução de ácidos diterpênicos, em um óleo essencial constituído por sesquiterpenos. O composto sesquiterpeno é dividido em oxigenados e hidrocarbonetos (ROMERO, 2007; PIERI *et al.*, 2009).

A análise dos cromatogramas das amostras dos óleos-resina de *C. multijuga* Hayne, *C. cearenses* Huber ex Ducke e *C. reticulata* Ducke, demonstrou variações entre os óleos de diferentes espécies, distinguindo os compostos predominantes nos sesquiterpenos e diterpenos (VEIGA *et al.*, 2007).

Em conformidade com Pieri, Mussi e Moreira (2009), os sesquiterpenos mais relevantes são o beta-cariofileno que possui efeito anti-inflamatório, antibacteriano, antifúngico e anti-epiléptico, e o beta-bisaboleno, analgésico e anti-inflamatório. Os diterpenos mais comuns são o ácido hardwickico, ácido copálico, ácido caurenóico, colavenol, ácido copaíferico, entre outros (Figura 5).

Figura 5 - Principais diterpenos detectados no óleo de copaíba.



FONTE: (JUNIOR *et al.*, 1997)

A parte resinosa do óleo-resina é composta pelos seguintes diterpenos: ácido hardwickico, colavenol (MACIEL *et al.*, 2002; VEIGA, 2002), ácido copaíferico ou copaífero (VEIGA, 2002; JÚNIOR *et al.*, 2005), ácidocopaiferólico, ácido calavênico, ácido patagônico, ácido copálico entre outros. O ácido copálico é usado como marcador do óleo da copaibeira, tendo em vista o fato de que foi o único encontrado em todos os óleos analisados por cromatografia gasosa para identificação da composição dos mesmos (VEIGA, 2002).

O óleo extraído pode variar em relação à concentração e natureza dos diterpenos e sesquiterpenos presentes (JUNIOR *et al.*, 2005; RAMOS, 2006) de acordo com variações de espécies, fatores biológicos como insetos e fungos (RAMOS, 2006), ou fatores abióticos

(OLIVEIRA *et al.*, 2006; RAMOS, 2006), embora alguns estudos com o uso da *Copaifera luckei* não tenham apresentado diferença significativa na composição de óleos extraídos das mesmas árvores, em épocas sazonais diferentes (CASCON, 2000).

O óleo de copaíba tem sido utilizado extensivamente, com diversas funções. Em alguns lugares do norte do Brasil, caboclos fazem uso do mesmo, como combustível na iluminação pública (VEIGA, 2002).

Popularmente é utilizado como anti-inflamatório (BRAGA *et al.*, 1998; CASCON *et al.*, 2000), antisséptico em feridas, eczemas, na psoríase e urticária (CASCON *et al.*, 2000; PINTO *et al.*, 2000), anti-inflamatório das vias urinárias, em afecções pulmonares (tosses e bronquites, gripes e resfriados) (PAIVA *et al.*, 1998), cicatrizante de pequenas irritações do couro cabeludo, antiasmático, expectorante, na pneumonia, sinusite, disenteria, incontinência urinária, cistite e leucorréia (VEIGA, 2002; PINTO, 2000), como analgésico (PINTO *et al.*, 2000), antiúlcera (PAIVA *et al.*, 1998), e como antitumoral (OHSAKI *et al.*, 1994). O óleo de copaíba é utilizado também pelas indústrias de cosméticos e de vernizes como agente fixador (VEIGA *et al.*, 2002; VEIGA *et al.*, 1997).

Na indústria de perfumes, o óleo essencial de copaíba é muito utilizado (VEIGA, 2002; CASCON, 2004; PACHECO *et al.*, 2006; RAMOS, 2006; AZEVEDO *et al.*, 2006) como um excelente fixador de odores, combinando perfeitamente suas notas frescas e acres com essências portadoras de notas florais (VEIGA, 2002).

A utilização do óleo de copaíba é comum nas indústrias de cosméticos por ele apresentar propriedades emoliente, antibacteriana e anti-inflamatória, tornando-se útil na manufatura de sabonetes, cremes, espumas de banho, xampus, condicionadores, loções hidratantes para os cabelos e óleos hidratantes para o corpo (VEIGA, 2002).

O óleo apresenta aplicações já comprovadas cientificamente como a ação diurética, laxante, antitético, antisséptico do aparelho urinário, cicatrizante anti-inflamatória e inibidor tumoral (PEDREIRA, 2007).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para realização desta pesquisa foram utilizados os seguintes materiais:

- CAP 50/70, obtido pelo processo de destilação do petróleo pela refinaria Duque de Caxias (REDUC), pertencente à Petrobras S/A, e distribuído, pela empresa Brasquímica Produtos Asfálticos Ltda, localizada no município de Candeias-BA.
- Óleo de copaíba como aditivo verde - o referido óleo utilizado foi facilmente adquirido na feira central em Campina Grande/PB.

3.2 Métodos

A Figura 6 ilustra o Fluxograma das etapas da pesquisa, atividades e ensaios a serem realizados. Este projeto será dividido basicamente em três etapas:

Figura 6 - Fluxograma das etapas da pesquisa.



Fonte: Autoria Própria (2018).

3.2.1 Procedimento de mistura

A produção do ligante modificado ocorreu a partir da adição de teores do óleo modificador variando de 4 e 5%, em um misturador mecânico (FISATOM, Modelo 722). Para que ocorresse a mistura do material, primeiramente as amostras de ligante puro foram aquecidas em estufa a uma temperatura de aproximadamente 120 °C. Posteriormente este ligante foi colocado em um misturador mecânica com rotações de 300 rpm. Quando foi atingida uma temperatura de 160 °C, foram adicionadas as percentagens de óleo de copaíba anteriormente citadas e a partir daí elevou-se as rotações para 404 rpm, mantendo a mistura por 30 minutos em cada um dos teores para a obtenção do material perfeitamente homogeneizado.

É importante ressaltar que para a introdução do óleo ao misturador, manteve-se a tampa do mesmo entreaberto de forma a evitar acidentes com o material que se encontrava a altas temperaturas e bastante líquido. A Figura 7 a seguir ilustra o misturador utilizado para o procedimento.

Figura 7 - Agitador mecânico.



FONTE: Autoria Própria (2018).

Passado então o tempo de 30 minutos de agitação, a mistura foi retirada do aparelho para esfriar em temperatura ambiente e ser estocada da maneira adequada. A metodologia utilizada nestes procedimentos tomou como base trabalhos realizados por Faxina (2006) e Souza (2012).

3.2.2 Envelhecimento a curto prazo -RTFO (Estufa de Filme Fino Rotativo)

Consoante falado por Araújo (2007), cerca de 60% do envelhecimento total suportado pelo ligante decorre ao longo do processo de usinagem, 20% sofrido durante as fases de estocagem, transporte, espalhamento e compactação e os 20% restantes associados ao desgaste que irá suceder durante a vida útil do revestimento asfáltico. Assim faz-se necessário se prevenir a respeito do efeito de envelhecimento pela usinagem com o objetivo de aumentar a vida útil do mesmo.

O uso do RTFO possibilita a identificação de mudanças nas propriedades do asfalto que podem ocorrer durante a usinagem a 150 °C, aplicação e compactação da mistura asfáltica verificadas por variações nas propriedades de constância. Ainda pode ser usado para se determinar a variação de massa indicando assim a volatilidade ou oxidação do asfalto.

A perda de massa das amostras de ligante significa quanto o material sofreu o efeito da ação do calor e do ar aplicados no processo, ao ponto de causar a degradação e redução de parte da matéria presente, o que implica em alterações na composição e nas propriedades reológicas do material, como o aumento de sua viscosidade e rigidez (CRAVO, 2016).

O procedimento RTFO acompanha os preceitos da norma ASTM D 2872-97, o qual avalia o envelhecimento do ligante asfáltico por oxidação e evaporação pelo efeito do calor e ar sobre uma película de material asfáltico em movimento. Uma fina película de asfalto de 35g foi continuamente girada dentro de um recipiente de vidro a 163°C por 85 minutos, com injeção de ar. Os efeitos do calor e do ar foram determinados a partir de alterações nos valores das análises físicas como medidos antes e depois do tratamento no forno. A Figura 8 a seguir ilustra o aparelho utilizado na realização do RTFO.

Figura 8 - Estufa RTFO (Rolling Thin Film Oven).



FONTE: triadscientific.com (2018).

3.2.1 DSR - REÔMETRO DE CISALHAMENTO DINÂMICO

O reômetro de cisalhamento dinâmico é utilizado na determinação de parâmetros viscoelásticos do ligante a temperaturas elevadas e intermediárias (Figura 12). O equipamento mede o módulo complexo de cisalhamento (G^*) e o ângulo de fase (δ) a temperaturas e frequências de carregamentos desejados. O parâmetro G^* possui uma componente elástica recuperável (G') e uma componente viscosa não recuperável (G''). Em resumo, o módulo G^* pode ser relacionado com a resistência do material em diferentes velocidades de cisalhamento e o ângulo δ fornece informação sobre a razão entre a resposta elástica e viscosa durante o processo de cisalhamento. (MOTTA *et al.*, 1996, LIMA, 2003).

Figura 9 – Reômetro de Cisalhamento Dinâmico. Série DHR1 – TA Instruments.

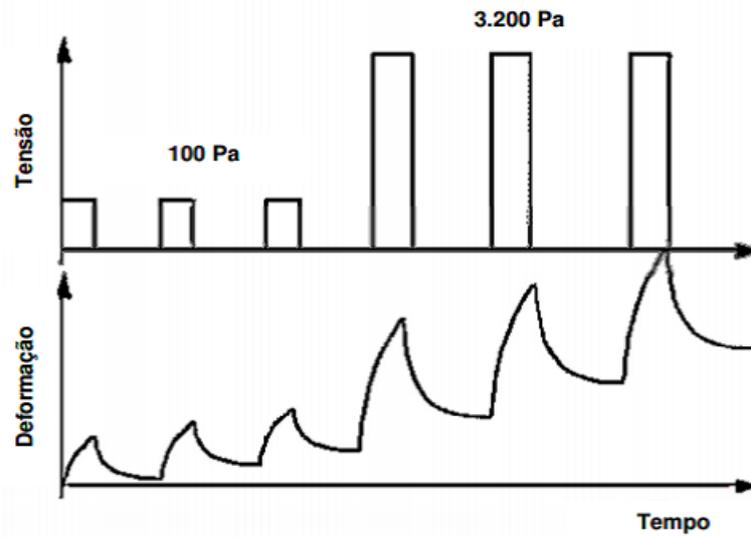


Fonte: Dados da pesquisa (2018)

3.2.2 MSCR (*Multiple Stress Creep Recovery*)

O ensaio de MSCR (*Multiple Stress Creep Recovery*) tem objetivo de avaliar o comportamento fluência-recuperação do ligante asfáltico e é regido pela norma ASTM D7405-15. Segundo essa norma, aplica-se uma carga constante durante o período de 1 segundo sobre uma amostra de ligante asfáltico, removendo-a logo em seguida para que o material repouse por 9 segundos. Essencialmente este ciclo era repetido por 10 vezes em 11 níveis diferentes de tensão controlada. Porém, posteriormente este número de níveis foi reduzido para 2 (a 100Pa e a 3200Pa), mantendo-se os 10 ciclos. Para este ensaio, a temperatura utilizada para cada amostra de CAP modificado pelo óleo de copaíba, correspondeu a sua temperatura do PG. A Figura 10 ilustra as tensões e deformações durante o ensaio MSCR.

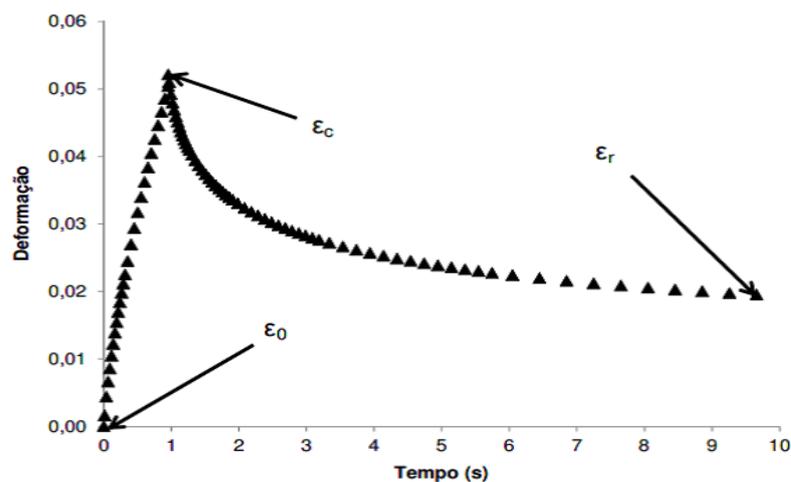
Figura 10 - Tensões e Deformações durante o ensaio de MSCR durante cada ciclo.



Fonte: D'Angelo e Dongré (2009).

De acordo com Domingos (2011), ao final destes ciclos de tensão controlada são obtidos o percentual de recuperação (R) e a compliância não-recuperável (J_{nr}) através dos valores das 3 leituras de deformação de cada ciclo, as quais são a recuperação no início da fluência (E_0), após a aplicação da tensão controlada (E_c) e após o tempo de recuperação da amostra (E_r). Estas leituras ocorrem nos tempos, 0 s, 1 s e 10 s. A Figura 11 ilustra a localização das 3 leituras de tensões durante um ciclo de fluência e recuperação durante o ensaio MSCR.

Figura 11 - Localização das 3 leituras de tensões durante um ciclo de MSCR.



Fonte: Domingos (2011).

Segundo D'Angelo (2010), o J_{nr} se trata de um parâmetro para altas temperaturas obtido no MSCR. A partir dele, foi desenvolvida uma tabela baseada nos diferentes níveis de carregamento no tráfego, classificados como: padrão (*Standard*), pesado (*Heavy*), muito pesado (*Very Heavy*) e extremamente pesado (*Extremely Heavy*). Na Tabela 1 está apresentada a classificação quanto ao valor de J_{nr} segundo a AASHTO M320.

Tabela 1 - Classificação quanto ao valor de J_{nr} pela AASHTO M320.

<i>Condição de envelhecimento</i>	<i>Propriedade</i>	<i>Limite Máximo (kPa^{-1})</i>	<i>Nível de Tráfego</i>	<i>Número de Solicitações</i>
<i>Envelhecido no RTFO</i>	Jnr a 3200Pa na temperatura do PG	4,0	Padrão (S)	< 10 milhões
		2,0	Pesado (H)	> 10 milhões
		1,0	Muito Pesado (V)	> 30 milhões
		0,5	Extremamente Pesado (E)	> 100 milhões

Fonte: Pamplona (2013).

Segundo o Asphalt Institute (2010), a diferença porcentual do J_{nr} a 100 Pa e a 3200 Pa não deve exceder 75%, a fim de assegurar que o ligante asfáltico não seja excessivamente sensível a variação no nível de tensão.

3.2.3 PG - Performance Grade

O ensaio de Performance Grade determina as temperaturas máxima e mínima em que o ligante asfáltico mantém certas propriedades reológicas de desempenho. A normatização do ensaio é descrita pela ASTM D6373-15. Devido ao clima tropical no Brasil, foi identificado nesta pesquisa apenas o PG máximo para as amostras de CAP puro e modificado

Para definição do PG de uma amostra de ligante asfáltico, foi executada uma varredura em função da razão entre o módulo complexo (G^*) e o seno do ângulo de fase ($\text{sen}\delta$) para temperaturas variando em uma faixa de 6°C entre cada leitura. A faixa de temperaturas inicial utilizada para se alcançar o PG foi a de 46°C-52°C.

O ensaio de Performance Grade corresponde à faixa de temperaturas na qual os valores de $G^*/\text{sen}\delta$ são superiores a 1,0 kPa e 2,2 kPa, respectivamente para as amostras antes e após o envelhecimento a curto prazo. A temperatura máxima será obtida com o ponto de falha determinado no ensaio. Sendo assim, estes valores são capazes de garantir a adequada

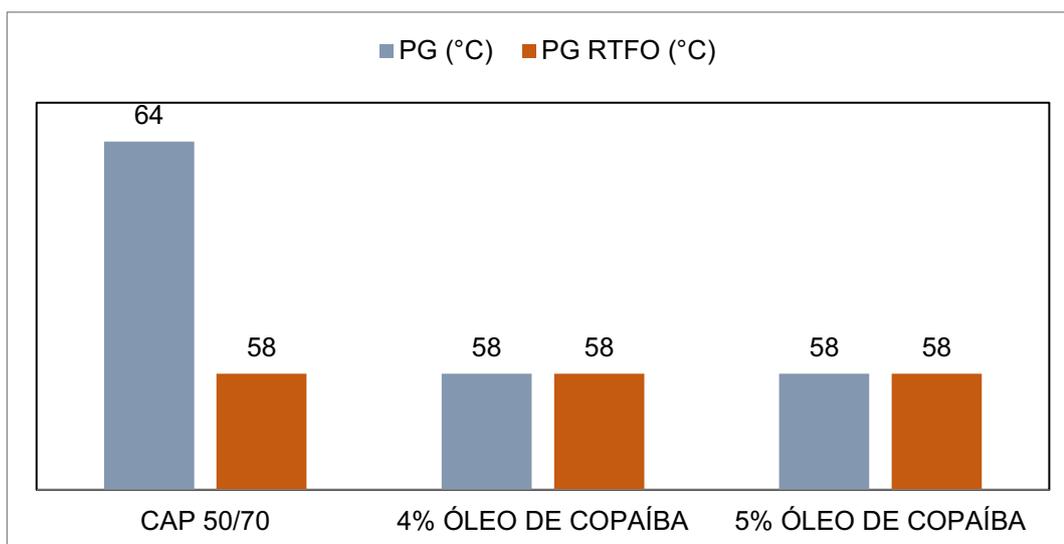
resistência ao acúmulo de deformações permanentes (BERNUCCI et al., 2007). Nesta pesquisa foi dispensado a realização do ensaio para se determinar a temperatura mínima de PG, devido ao fato de que no Brasil não é comum a ocorrência temperaturas negativas, detendo-se apenas à temperatura máxima de PG.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PG - Performance Grade

A Figura 12 ilustra o resultado das temperaturas máximas de utilização do ligante asfáltico antes e após o processo de envelhecimento a curto prazo (RTFO).

Figura 12 - Grau de Desempenho (PG) do CAP puro e modificado.



Com a análise do gráfico nota-se que o ligante asfáltico puro convencional, CAP 50/70, apresenta uma redução na temperatura de PG após o envelhecimento, havendo um decréscimo de 64 para os 58 °C, ou seja, fica suscetível ao efeito da oxidação e perde suas propriedades de deformabilidade e rigidez frente a altas temperaturas. Com adição do óleo de copaíba ao ligante, observa-se perda em temperatura de PG, o que é explicado pela perda de viscosidade e consequente aumento de deformabilidade que ocorre frente ao incremento de temperatura.

Para os teores de 4% e 5%, verifica-se uma perda em temperatura de utilização, detendo-se aos 58°C, temperatura que pode ser atingida pelo pavimento asfáltico em dias muito quentes no nordeste brasileiro, o que torna sua utilização prejudicada nesta situação.

Os resultados lançados em gráficos contidos nas Figuras 13 e 14 indicam a variação do parâmetro $G^*/\sin\delta$ em função da temperatura do ligante, antes e depois do envelhecimento simulado (RTFO), para o CAP puro e modificado.

Figura 13 - Parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ em função da temperatura antes do RTFO.

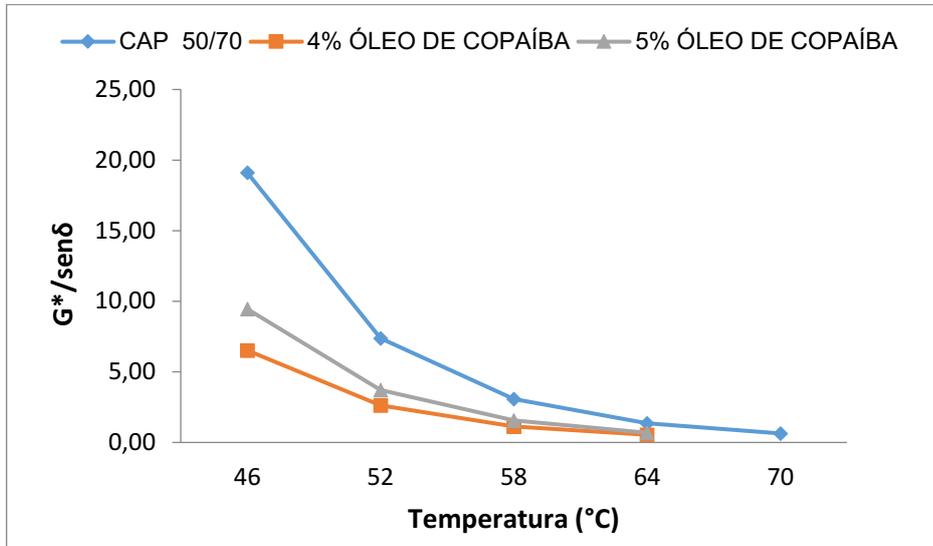
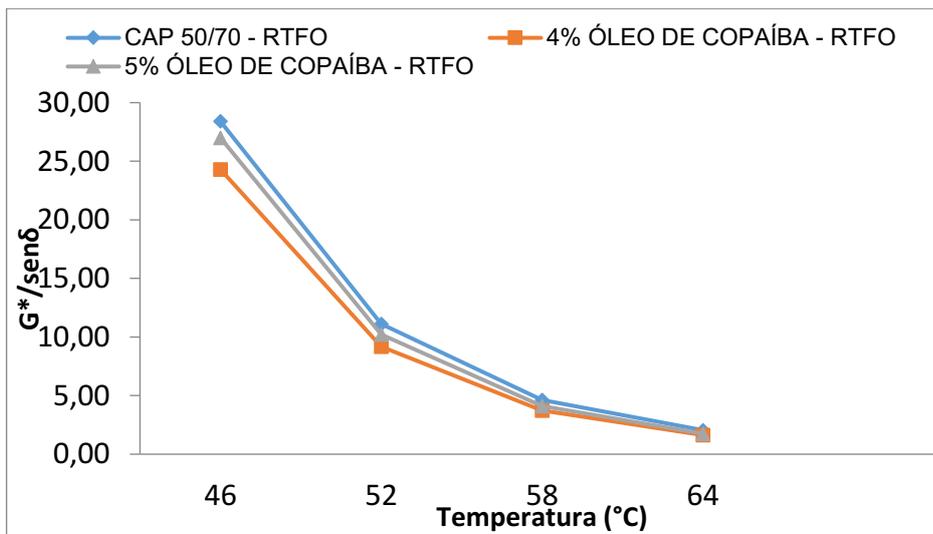


Figura 14 - Parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ em função da temperatura depois do RTFO.



O parâmetro $G^*/\text{sen}(\delta)$ mede a resistência à deformação permanente do ligante asfáltico e é estabelecido como critério de parada do ensaio de PG. No ligante virgem, quando $G^*/\text{sen}(\delta)$ for menor que 1,0 o ensaio é encerrado, pois admite-se que a partir daí o ligante está muito deformável e não atende aos critérios de desempenho mínimo. No ensaio com o ligante envelhecido, a análise é a mesma, porém o critério de parada do ensaio se dá quando $G^*/\text{sen}(\delta)$ for menor que 2,2.

Comparando dois ligantes que apresentam o mesmo valor de PG, 4 e 5% (58 °C), observa-se que o ligante com 5% de óleo de copíba apresenta uma aumento de 20% no valor

de $G^*/\sin(\delta)$ com relação ao teor de 4%, tornando o ligante menos deformável, o que coloca em evidência que o incremento na quantidade óleo na mistura é determinante frente ao desempenho do ligante quanto à deformação permanente na mesma temperatura de utilização.

De acordo com as Figuras 15 e 16 pode-se observar a variação do parâmetro Módulo Complexo G^* do ligante puro e modificado, o qual está ligado a rigidez do mesmo, em função da temperatura, respectivamente.

Figura 15 - Parâmetro Módulo Complexo G^* em função da temperatura antes do RTFO.

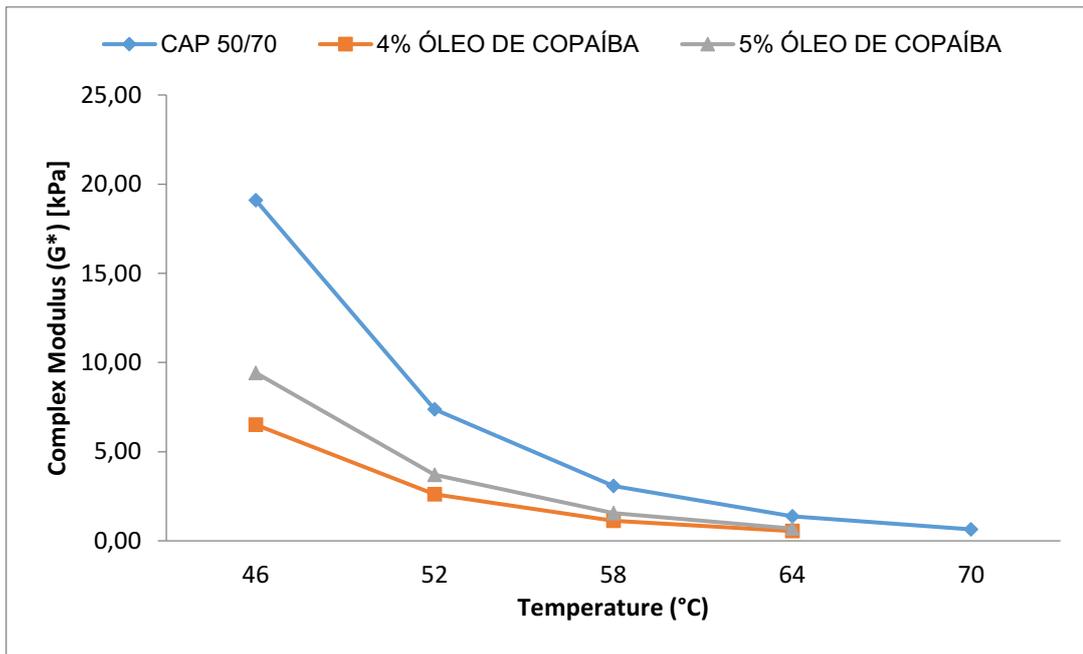
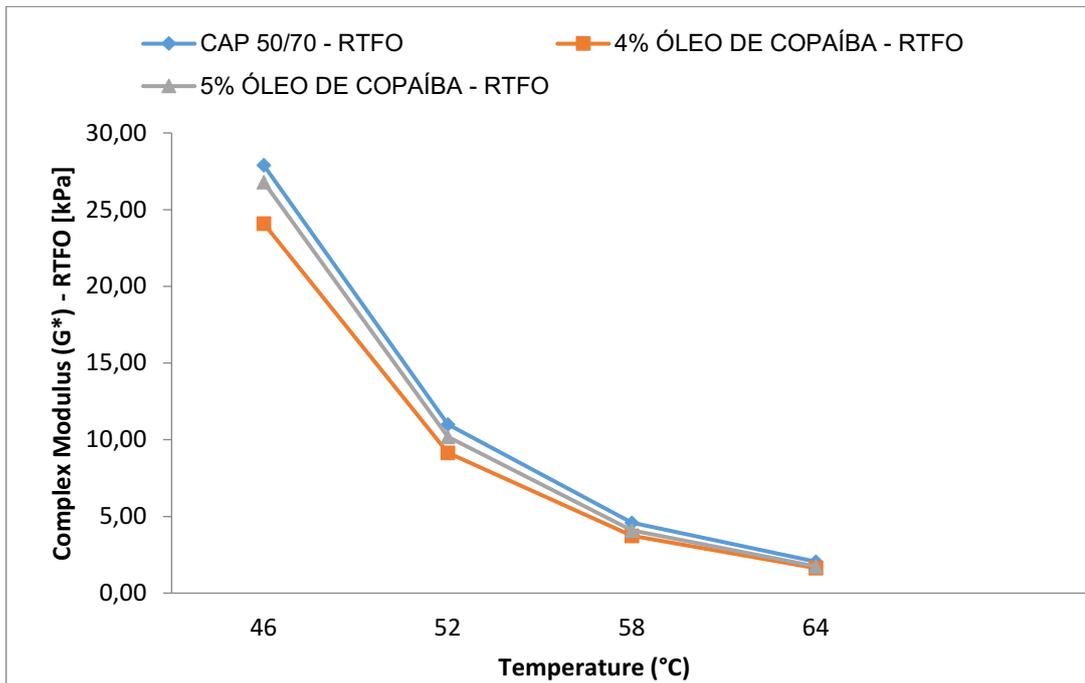


Figura 16 - Parâmetro Módulo Complexo δ em função da temperatura depois do RTFO.



Conforme resultados obtidos, verifica-se que a temperatura de 46°C antes do envelhecimento a curto prazo RTFO, o ligante puro apresenta um módulo complexo superior aos demais ligantes, que vai diminuindo e convergindo com o aumento de temperatura para valores mais próximos aos obtidos para os ligantes modificados com óleo de copaíba. Fazendo esta mesma análise para os ligantes envelhecidos, nota-se que o ligante puro e o ligante modificado com 5% de óleo de copaíba apresentam valores bem próximos, também diminuindo com o incremento de temperatura. É importante notar que os valores do módulo complexo, para 5% são maiores que os de 4%, o que evidenciam um aumento de rigidez com o acréscimo do óleo, assim mesmo sem atingir os valores de rigidez do ligante puro, nota-se que com acréscimo do óleo pode-se atingir valores de maior de rigidez.

4.3 Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR)

A realização do ensaio MSCR possibilitou a avaliação do percentual de recuperação (%R - onde são fornecidos dados da elasticidade), da compliância não-recuperável (J_{nr} - que apresenta dados da suscetibilidade ao acúmulo de deformação permanente, menores valores de J_{nr} indicam resistência do ligante a este efeito) e a diferença percentual entre as compliâncias

não-recuperáveis ($J_{nr, diff}$ - a qual fornece dados quanto a sensibilidade ao aumento do nível de tensão). Os resultados deste ensaio estão resumidos na Tabela 2.

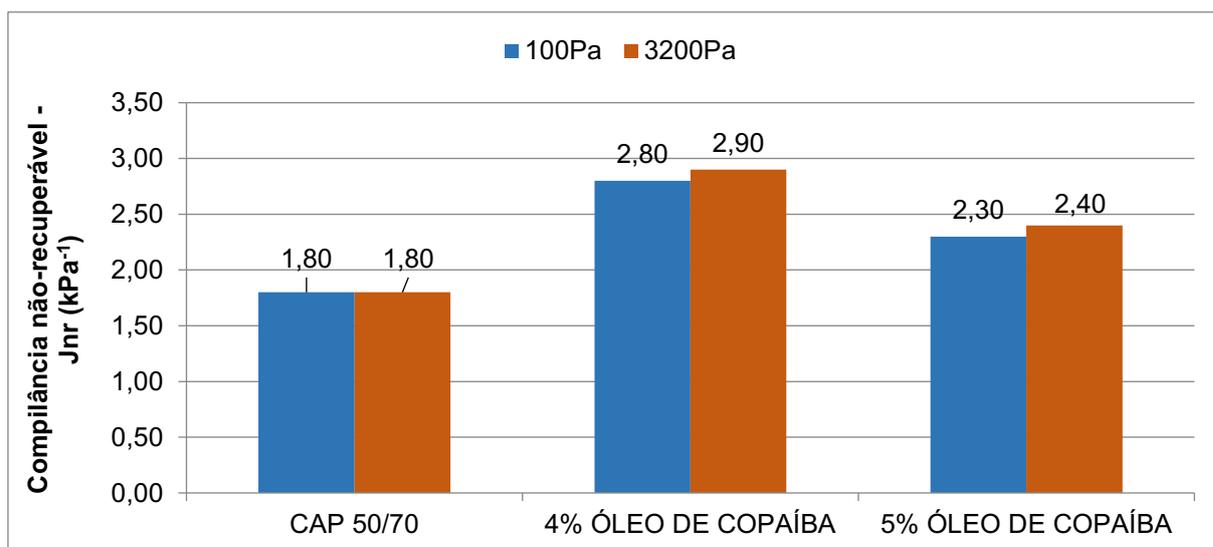
Tabela 2 - Parâmetros obtidos no teste de fluência e recuperação.

PG RTFO(°C)	Amostra	Percentual de Recuperação (%)		Deformação não-recuperável J_{nr} (kPa-1)		J_{nr} dif (%)
		100Pa	3200Pa	100Pa	3200Pa	
58	CAP 50/70	1,80	1,50	1,80	1,80	3,8
58	4% OLÉO DE COPAÍBA	0,70	0,5	2,80	2,90	4,2
58	5% OLÉO DE COPAÍBA	1,60	0,70	2,30	2,40	4,2

A partir da Tabela 2, avaliando o percentual de recuperação percebe-se que os resultados não foram expressivos devido à reduzida recuperação que os ligantes apresentaram tanto a 100 Pa quanto a 3200 Pa. Isso pode ser até de certa forma justificado pela natureza do próprio teste ao considerar a temperatura máxima do PG do ligante, que é a situação mais desfavorável, e a qual eleva o material a uma condição mais difícil de ter o retorno elástico detectado, pela característica fluida que o ligante passa a ter.

Os resultados ilustrados na Figura 17 representam o valor da compliância não-recuperável, J_{nr} , sob o carregamento de 100 e 3200 Pa. Altos valores de J_{nr} indicam elevada susceptibilidade do ligante à deformação permanente, enquanto que menores valores indicam maior resistência do ligante a este efeito.

Figura 17 - Valores da compliância não-recuperável (J_{nr}).

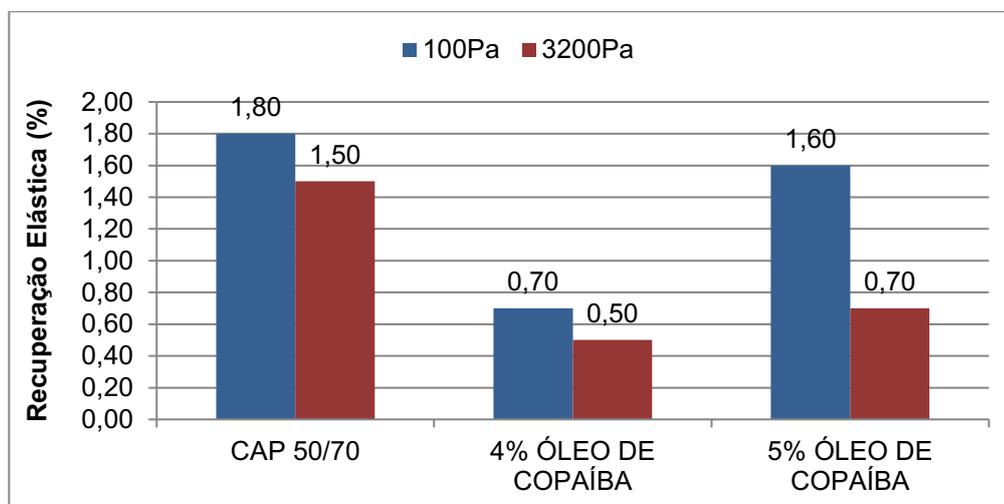


Analisando os resultados apresentados na Figura 20, para o CAP 50/70, verifica-se que os ligantes adicionados com 4% e 5% obtiveram valores maiores para compliância não recuperável, indicando elevada susceptibilidade do ligante à deformação permanente quando comparados ao ligante puro.

De acordo com a classificação AASHTOO M320, o ligante puro é indicado para tráfego pesado, J_{nr} entre 1 kPa-1 e 2 kPa-1, ou seja, tem um número de solicitações acima de 10 milhões se utilizado na temperatura do PG, 58 °C. Os dois teores estudados, 4 e 5% de óleo de coíba, se enquadram na categoria de tráfego padrão, J_{nr} entre os limites de 2,0 kPa-1 e 4kPa-1, com número de solicitações menor que 10 milhões.

Outro parâmetro obtido por meio do ensaio de MSCR é a porcentagem de recuperação elástica da amostra durante o tempo de 9 segundos após a aplicação de carga para os ciclos de tensão de 0,1 kPa e 3,2 kPa. A Figura 18 ilustra os resultados com o CAP 50/70 e as adições do óleo de copaíba.

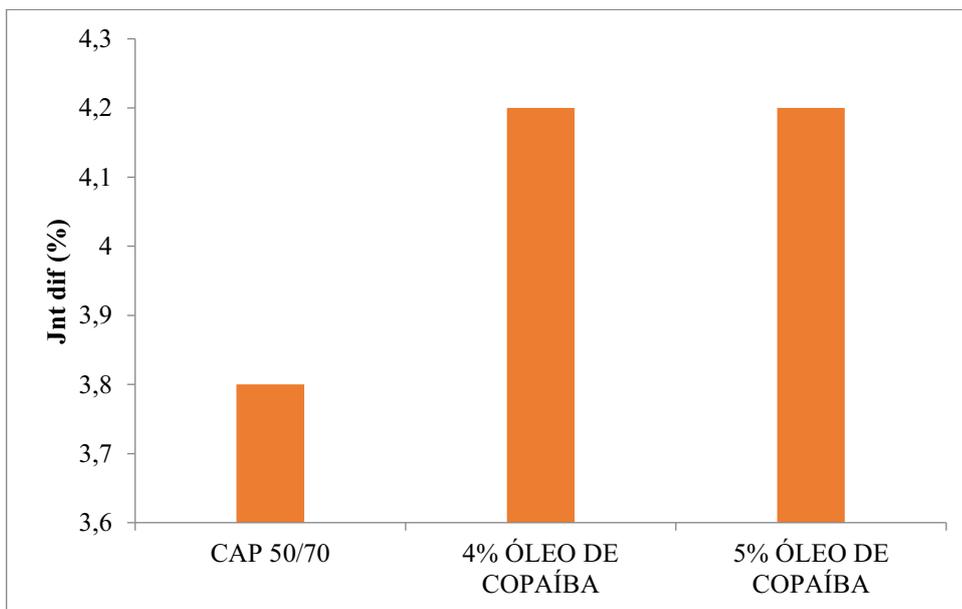
Figura 18 - Porcentagem de recuperação elástica para o CAP 50/70 e adições de óleo de copaíba.



Para tráfego normal e intenso, tensão de 0,1 kPa e 3,2 kPa, respectivamente, houve redução para todos os teores na recuperação elástica do ligante adicionado com óleo comparado ao ligante puro. No entanto se comparado apenas as amostras com adição de óleo, percebe-se um aumento na recuperação elástica.

A figura 19 mostra outro parâmetro importante no estudo do ensaio MSCR, o J_{nr} diferencial, que é a medida da diferença entre o J_{nr} a 100 e a 3200 Pa, expresso em porcentagem.

Figura 19 - Valores de $J_{nr\ diff}$ (%) dos ligantes estudados.



Segundo Sobreiro (2014), a diferença entre o J_{nr} sob tensão de 100 e 3200 Pa deve ser inferior a 75% para que se ateste a propriedade do ligante não ser demasiadamente sensível às mudanças de carregamento. Os resultados obtidos demonstram que a adição de 4% e 5% do óleo de copaíba se torna mais sensível a mudanças de tensões inesperadas que possam acontecer na superfície do pavimento. No entanto, esse aumento da sensibilidade não interfere no desempenho do ligante, uma vez que nenhum dos valores chegaram próximos do limite estabelecido por norma.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os objetivos de avaliar as propriedades reológicas e com os resultados obtidos neste estudo, pode-se estabelecer as seguintes considerações:

Quando analisado em relação ao grau de performance, o ligante modificado com 4 e 5% de óleo de copaíba diminuiu a sua resistência ao ponto de diminuir o seu PG para a temperatura de 58 °C. O efeito antioxidante do óleo de copaíba é confirmado no ensaio de envelhecimento a curto prazo (RTFO) e reforçado no ensaio de PG das amostras após envelhecimento, tendo em vista que o ligante puro sofreu redução do PG de 64 °C quando virgem, para 58 °C quando envelhecido, porém nas amostras modificadas com óleo, não houve queda do PG comparando amostras virgens e envelhecidas.

Para o parâmetro $G^*/\sin(\delta)$, que mede a resistência à deformação permanente do ligante asfáltico, observou-se que para os teores de 4 e 5%, com valor de PG igual (58 °C), verifica-se que o ligante com 5% de óleo de copaíba apresenta um aumento de 20% no valor de $G^*/\sin(\delta)$ com relação ao teor de 4%, tornando o ligante menos deformável.

Para o módulo complexo, verifica-se que a temperatura de 46°C antes do envelhecimento a curto prazo RTFO, o ligante puro apresenta um módulo complexo superior aos demais ligantes, que vai diminuindo e convergindo com o aumento de temperatura para valores mais próximos aos obtidos para os ligantes modificados com óleo de copaíba. Após envelhecimento, verificou-se que o ligante puro e o modificado com 5% de óleo de copaíba apresentaram valores muito próximos, havendo uma redução com o incremento de temperatura. É importante notar que os valores do módulo complexo, para o teor de 5% de óleo de copaíba são maiores que os de 4%, assim percebe-se que com acréscimo do óleo pode-se atingir valores de maior de rigidez.

O ensaio do MSCR, no parâmetro de compliância não recuperável (J_{nr}), demonstrou que com o acréscimo do teor de óleo no ligante o nível de tráfego suportado por este diminui. Analisando a recuperação elástica percentual, para tráfego normal e intenso, houve redução deste aspecto em relação ao ligante puro no entanto se comparado apenas as amostras com adição de óleo, percebe-se um aumento na recuperação elástica.

5.2 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Analisar as propriedades reológicas de ligantes modificados por óleo de copaíba com teores superiores aos utilizados neste estudo;
- Avaliar a possibilidade de produção de misturas asfálticas com ligantes modificados por óleo de copaíba.

REFERÊNCIAS

AIREY, G. D. (2002). **Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens.** *Construction and Building Materials*. Elsevier, v. 16, issue 8, p. 473-487.

ANGUAS, P.G.; ALAMILLA, H.D.; LÓPEZ, J.A.G.; MADRIGAL, A.G.; **Comportamiento de Mezclas Asfálticas Modificadas con SBR.** Publicación Técnica n° 254, Sanfandila, Qro. Secretaria de comunicaciones y transportes – Instituto Mexicano Del Transporte, 2004.

ARNOLD, T. **Phosphoric Acid as an Asphalt Modifier Guidelines for Use: Acid Type.** FHWA. 2008.

BATES, R.; WORCH, R. J. **Engineering brief n° 39: styrene butadiene rubber (SBR) latex modified asphalt.** Federal Aviation Administration, Washington. 1987.

BAUMGARDNET, G. L., Masson, J. F., & Hardee, J. R. **Polyphosphoric acid modified asphalt: proposed mechanisms.** *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists.*, 283-205. 2005.

BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L.M.G.; CERATTI, J.A.P.; SOARES, J.B. **Pavimentação Asfáltica: formação básica para engenheiros.** Petrobras, ABEDA, Rio de Janeiro, 2007.

BERNUCCI, L. B. *et al.* **Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros.** Rio de Janeiro, Petrobras e ABEDA. 504 f. 2006.

BRAGA, W.F.; Rezende, C.M.; Antunes, A.C, Pinto, A.C. **Terpenoids from Copaiba cearensis.** *Phytochemistry* 49: p.263-264, 1998.

BRETAS, R. E. S.; D'Ávila, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos.** 2º ed., EdUFSCar, São Carlos, 2005.

BRINGEL, Raquel Moraes. **Estudo Químico e Reológico de Ligantes Asfálticos Modificados por Polímeros e Aditivos.** 2007.

CASCON, V, Gilbert B. Characterization of the chemical composition of oleoresins of *Copaifera guianensis* Desf., *Copaifera duckei* Dwyer and *Copaifera multijuga* Hayne. **Phytochemistry** 55: 773-778, 2000.

CASCON, V.; Carvalho, J.C.T. **Copaíba - *Copaifera* spp.** In: **Fitoterápicos antiinflamatórios: aspectos químicos, farmacológicos e aplicações terapêuticas**. Ribeirão Preto: Tecmedd, 2004. 480p.

CRAVO, M. C. C. **Efeitos do envelhecimento térmico e fotoquímico em ligantes asfálticos, mástique e matriz de agregados finos**. 2016. 280 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

CUNHA, Tayana Mara Freitas da. **Estudo do comportamento físico, químico e reológico de ligante asfáltico modificado com polímero e materiais advindos de plantas amazônicas para aplicação em revestimento asfáltico**. 2011.

D'ANGELO, J. et al. **Revision of the Superpave high-temperature binder specification: the multiple stress creep recovery test**. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*. White Bear Lake, v. 76, p. 123-162. 2009.

Departamento Nacional de Estradas de Rodagem, DNER. **Manual de Pavimentação**, 2 ed. Rio de Janeiro, 320p., 1996.

DOMINGOS, Matheus David Inocente. **Caracterização do comportamento fluência-recuperação de ligantes asfálticos modificados virgens e envelhecidos**. São Carlo, 2011.

EVERTON SANTOS, Madson Ricardo. **Comportamento Térmico, Reológico e Planejamento Experimental de Ligantes Asfálticos Nanomodificado**. Rio de Janeiro, 2015.

FAXINA, A. L. **Estudo da viabilidade técnica do uso de resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha**. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2006.

FERNADES, Paulo Roberto Nunes. **Avaliação do desempenho de ligante asfáltico modificado por poli (ácido fosfórico) (PPA) e efeitos da adição do líquido da casca da castanha de caju (LCC)**. 2011.

FILHO, P. G. T. M. **Avaliação Reológica de Ligantes Asfálticos Modificados com Nanopartículas de Dióxido de Titânio**. 2017. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

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.

Instituto Brasileiro de Petróleo, **IBP; Informações Básicas sobre Materiais Asfálticos**. Comissão de asfalto, Rio de Janeiro, 6ª edição revista, 1999.

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.

JÚNIOR, F.A.A. et al. Efeito do óleo de copaíba nas aminotransferases de ratos submetidos à isquemia e reperfusão hepática com e sem pré-condicionamento isquêmico. **Acta Cirúrgica Brasileira**, v.20, n.1, p.93-9, 2005.

KING, G. et al. (1999). **Additives in asphalt**. **Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists**. White Bear Lake, v. 68, p. 32-69.

KODRAT, I., Sohn, D., & Hesp, S. A. Asphalt Binders with straight and polymer-modified materials. **Transportation Research Record**, 47-55. 2007.

LEITE, L. F. M. **Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímero**. Tese (Doutorado). Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa B. Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 1999.

LLOYD, J.U. **Copaifera officinalis**. Chicago: The Western Druggist, 1898. 13p.

MACIEL, M.A. et al. Plantas medicinais: a necessidade de estudos multidisciplinares. **Química Nova**, v.25, n.3, p.429-38, 2002.

LUCENA, L. C. F. **L Verificação da Influência do Uso de Resíduos Industriais como Fíler em Misturas Asfálticas sob o Efeito da Presença D'Água. 2009.138 f. Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

MAGALHÃES, S.T. **Misturas Asfálticas de Módulo Elevado para Pavimentos de Alto Desempenho.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2004.

MASSON, J-F. Brief review of the chemistry of polyphosphoric acid (PPA) and bitumen. **Energy & Fuels. ACS Publications**, v. 22, n. 4, p. 2637-2640. 2008.

MORALES, m. G., partal, p., navarro, F. J. Viscous Properties and Microstructure of Recycled EVA Modified Bitumen. **Fuel.**, v. 83, p.31-38. 2004.

MOTTA, L., Tonial, I., LEITE, L., & Constantino, R. **Princípios do projeto e análise superpave de misturas asfálticas.** Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo. 1996.

MOTHÉ, C.G.; Correia, D.Z.; Petri, H.M.; Mothé, M.G.; Carestiato, T., Tradução e Adaptação do livro **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**, Gebhard Schramm, Thermo Electron/USA, Editora Art líber Ltda/ SP, 232p. , 2006.

MOTHÉ, Michelle Gonçalves.**Estudo do comportamento de ligantes asfálticos por reologia e análise térmica.** Rio de Janeiro, 2009.

Paiva, L.A.; Rao, V.S.; Gramosa, N.V.; Silveira, E.R. Gastroprotective effect of Copaifera langsdorffii i oleoresin on experimental gastric ulcer models in rats. **J Ethnopharmacol** 62: p.73-78, 1998.

PAMPLONA, Thais FeRreira. **Efeitos da adição de ácido polifosfórico em ligantes asfálticos de diferentes fontes.** São Carlos, 2013.

PEDREIRA, N. E. **Avaliação do efeito inibidor tumoral do óleo resina de copaíba in natura (Copaifera reticulata) e manipulado artesanalmente no modelo de carcinogênese bucal experimental DMBA induzida.** Tese (Doutorado em Patologia Bucal). Faculdade de Odontologia de Bauru, Unidade Universidade de São Paulo, São Paulo, 133 fls, 2007.

PIERI, F. A.; Mussi, M. C.; Moreira, M. A. S. Óleo de copaíba (Copaifera sp.): histórico, extração, aplicações industriais e propriedades medicinais. **Rev. Bras Plantas Med.**, Botucatu, v. 11, n. 4, p. 465-472, 2009.

PINHEIRO, J.H.M. **Incorporação de Borracha de Pneu em Misturas Asfálticas de Diferentes Granulometrias (Processos Úmido e Seco).** Dissertação (de Mestrado) - Programa de Mestrado em Engenharia de Transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará. 2004.

PINTO, A.C.; Braga, W.F.; Rezende, C.M.; Garrido, F.M.S.; Veiga, J. V.F.; Bergyer, L.; Patitucci, M.L.; Antunes, A.C. **Separation of acid diterpenes of Copaifera cearensis Huber ex Duke by fl ash chromatography using potassium hydroxide impregnated silica gel.** J Braz Chem Soc 11: 355-360, 2000.

Oliveira, E.C.P. et al. **Identificação da época de coleta do óleo-resina de copaíba (Copaifera spp.) no município de Moju-PA.** Revista Brasileira de Plantas medicinais, v.8, n.3, p.14-23, 2006.

OHSAKI, A.; Yan, L.T.; Ito, S.; Edatsugi, H.; Iwata, D.; Komoda, Y. 1994. **The isolation and in vivo potent antitumour activity of clerodane diterpenoid from the oleoresin of the Brazilian medicinal plant, Copaifera langsdorffii Desfon.** Bioorg Med Chem Lett 4: p.2889-2892, 1994.

SANTOS, Gisele B. dos. **Gerenciamento de resíduos na indústria de exploração e produção de petróleo: atendimento ao requisito de licenciamento ambiental no Brasil.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade do Sul de Santa Catarina, 152fls, 2013.

SILVA, L. S. et al. (2004). **Study of rheological properties of pure and polymer-modified Brazilian asphalt binders.** Journal of Materials Science. Springerlink, v. 39, n. 2, p. 539-546.

SOBREIRO, Fernanda Pilati. Efeitos da adição de ácidos fosfóricos no comportamento reológico de ligantes asfálticos puros e modificados com copolímeros SBS. São Carlos, 2014.

SOUZA, J.L.S. Estudo das Propriedades Mecânicas de Misturas Asfálticas com Cimento Asfáltico de Petróleo Modificado com Óleo de Mamona. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

RAMOS, M.F.S. Desenvolvimento de microcápsulas contendo a fracção volátil de copaíba por spray-drying: estudo de estabilidade e avaliação farmacológica. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas), Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 132 fls, 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, A. L. Contribuição ao conhecimento químico do óleo-resina de copaíba: configuração Absoluta de Terpenos. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

VEIGA, J. V.F.; Patitucci, M.L.; Pinto, A.C. Controle de autenticidade de óleo de copaíba comerciais por cromatografia gasosa de alta resolução. Quim Nova 20: 612-615, 1997.

VEIGA, J. V.F.; Pinto, A.C. O gênero Copaifera L. Quim Nova 25: 273-286, 2000.

VEIGA, V.F.J.; Pinto, A.C. O Gênero Copaifera L. Química nova, v.25, n.2, p.273-86, 2002.

ANEXO I – RESULTADOS DOS ENSAIOS OBTIDOS NO DSR

Performance Grade (PG) dos ligantes virgens

DSR Report

SAMPLE INFORMATION

Sample Name: CAP 5070 Operator: DANIEL Project:

Notes:

File Name: C:\Users\TA\Documents\ENSAIOS\ensaios 2017\Cristian\PG\CAP5070.tri Time and

Date: 6/14/2017 1:41:17 PM

DSR/TEST SPECIFICATIONS

Manufacturer: TA Instruments Model:

Bearing Type: Temperature Control:

Test: Original Binder

Geometry Diameter: 25.00 mm Gap: 1000 µm

RESULTS

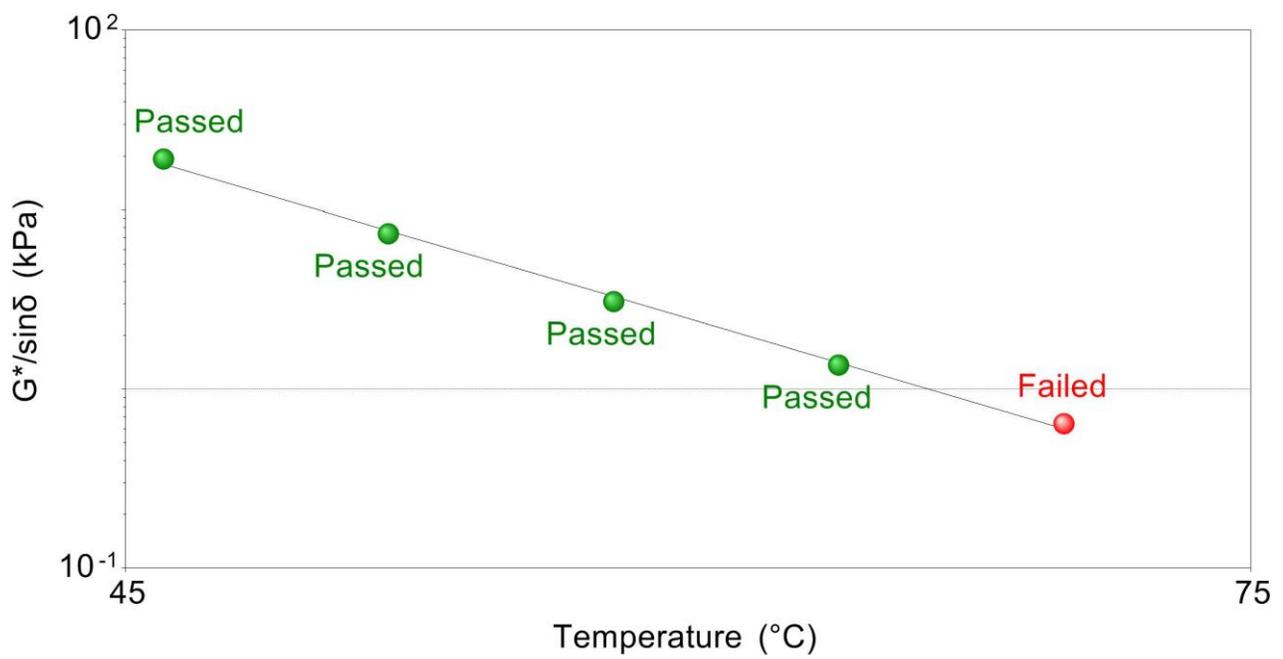
	Angular Freq. rad/s	Temp °C	Osc. Stress Pa	% Strain	Delta degree s	G* kPa	G*/sin(delta) kPa	Pass/Fail
1	10.0	46.0	2.31	12.1	83.3	19.1	19.2	Pass
2	10.0	52.0	0.89	12.0	85.1	7.37	7.39	Pass
3	10.0	58.0	0.37	12.1	86.6	3.08	3.09	Pass
4	10.0	64.0	0.16	12.0	87.6	1.37	1.37	Pass
5	10.0	70.0	0.08	12.0	88.2	0.642	0.642	Fail

FAIL GRAPH

Sample Name: CAP 5070

File Name: C:\Users\TA\Documents\ENSAIOS\ensaios 2017\Cristian\PG\CAP5070.tri Fail

Temperature: 66.4 °C



DSR Report

SAMPLE INFORMATION

Sample

Name: 4% re

Operator: Daniel Project:

Notes:

File Name: C:\Users\TA\Documents\ENSAIOS\ensaios 2018\Joao

Victor\PG\4% re.tri Time and Date: 10/31/2018 6:17:57 PM

DSR/TEST SPECIFICATIONS

Manufacturer:

T

A Instruments Model:

Bearing Type:

Temperature Control:

Test: Original Binder

Geometry Diameter: 25.00 mm

Gap: 1000 μ m

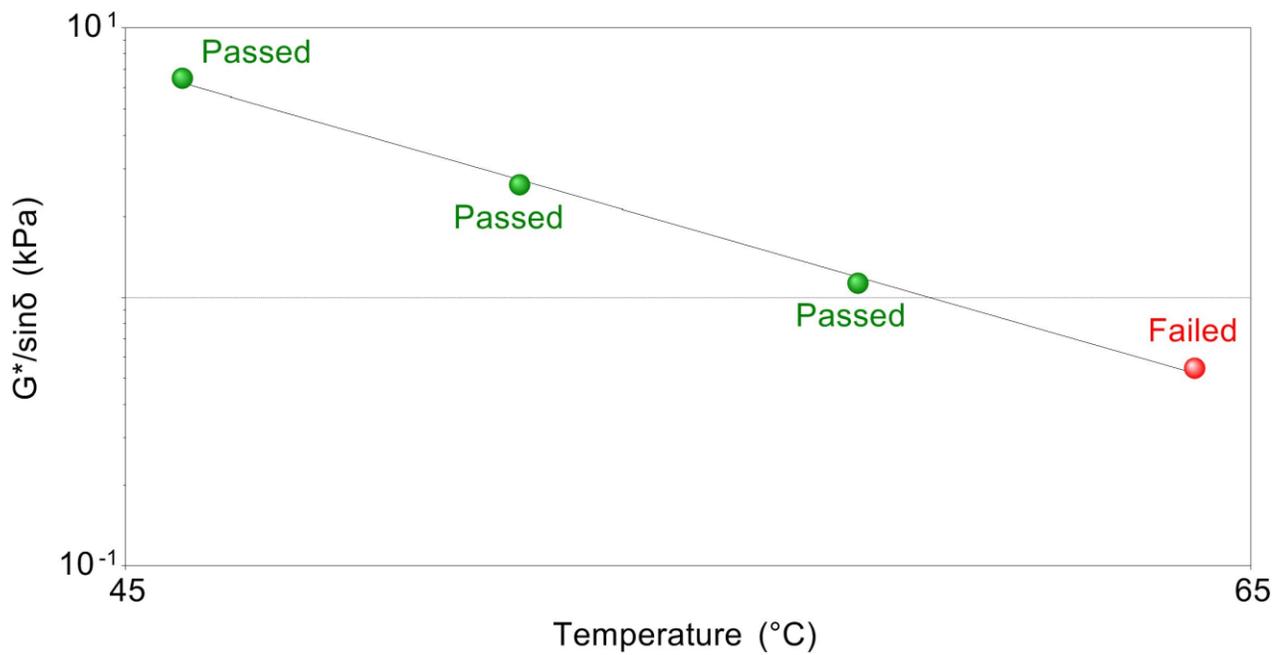
Warning : The test was run with out of date or missing calibrations

RESULTS

	Angular Freq. rad/s	Temp. °C	Osc. Stress Pa	% Strain	Delta degrees	G* kPa	G*/sin(delta) kPa	Pass/ Fail
1	10.0	46.0	0.78	12.0	85.7	6.51	6.52	Pass
2	10.0	52.0	0.31	12.0	86.9	2.62	2.62	Pass
3	10.0	58.0	0.14	12.1	87.5	1.13	1.13	Pass
4	10.0	64.0	0.07	12.0	87.4	0.545	0.545	Fail

FAIL GRAPH

Sample Name: 4% re
File Name: C:\Users\TA\Documents\ENSAIOS\ensaios 2018\Joao
Victor\PG\4% re.tri Fail Temperature: 59.3 °C



DSR Report

SAMPLE INFORMATION

Sample

Name: 5% Operator: Daniel Project:

Notes:

File Name: C:\Users\TA\Documents\ENSAIOS\ensaios 2018\Joao

Victor\PG\5%.tri Time and Date: 10/31/2018 5:08:27 PM

DSR/TEST SPECIFICATIONS

Manufacturer:

T

A Instruments Model:

Bearing Type:

Temperature Control:

Test: Original Binder

Geometry Diameter: 25.00 mm

Gap: 1000 μ m

Warning : The test was run with out of date or missing calibrations

RESULTS

	Angular Freq. rad/s	Temp. °C	Osc. Stress Pa	% Strain	Delta degrees	G* kPa	G*/sin(delta) kPa	Pass/ Fail
1	10.0	46.0	1.14	12.0	86.1	9.42	9.45	Pass
2	10.0	52.0	0.45	12.0	87.2	3.71	3.71	Pass
3	10.0	58.0	0.19	12.0	87.9	1.55	1.56	Pass
4	10.0	64.0	0.08	12.1	87.9	0.689	0.689	Fail

Performance Grade (PG) dos ligantes envelhecidos a curto prazo (RTFO)

DSR Report

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:

CAP 5070

Operator: DANIEL Project:

Notes:

File Name: C:\Users\TA\Documents\ENSAIOS\ensaios 2017\Cristian\PG

RTFO\CAP 5070.tri Time and Date: 6/22/2017 1:13:01 PM

DSR/TEST SPECIFICATIONS

Manufacturer:

T

A Instruments Model:

Bearing Type:

Temperature

Control:

Test: RTFO Residue

Geometry Diameter: 25.00 mm

Gap: 1000 µm

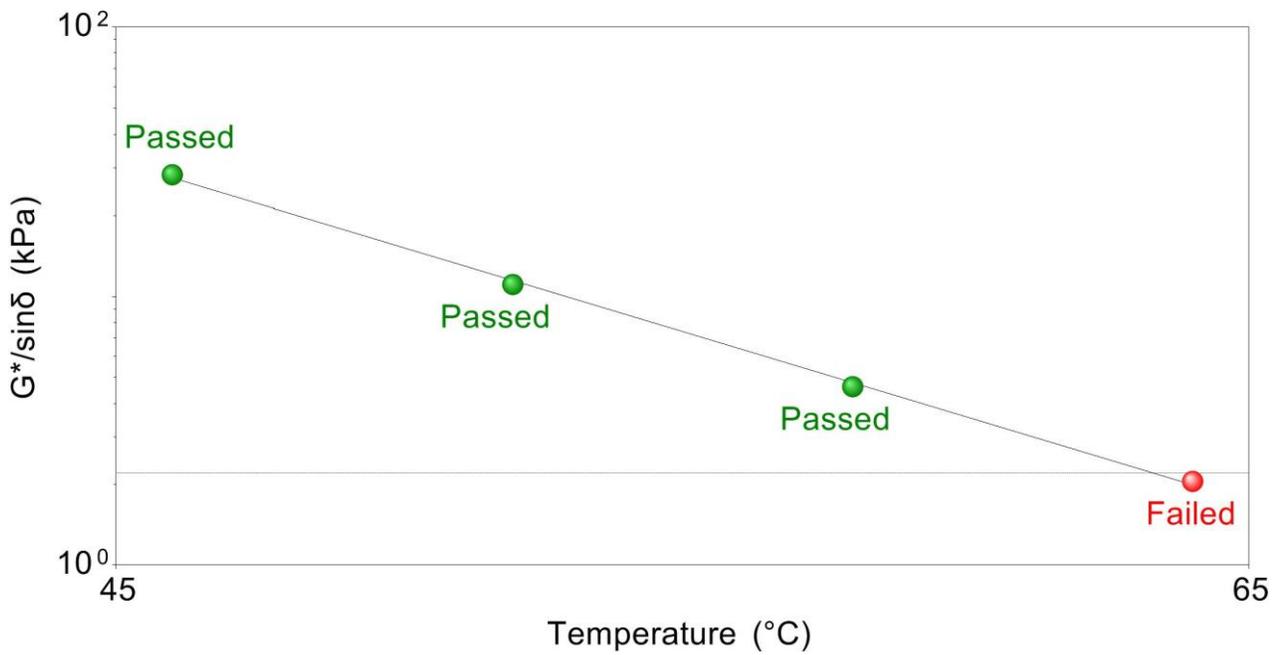
Warning : The test was run with out of date or missing calibrations

RESULTS

	Angular Freq. rad/s	Tem p. °C	Osc. Stress Pa	% Strain	Delta degrees	G * kPa	G*/sin(delta) kPa	Pass/F ail
1	10.0	46.0	2.79	10.0	79.8	27.9	28.4	Pass
2	10.0	52.0	1.11	10.0	82.2	11.0	11.1	Pass
3	10.0	58.0	0.46	10.0	84.3	4.60	4.63	Pass
4	10.0	64.0	0.21	10.1	85.9	2.05	2.05	Fail

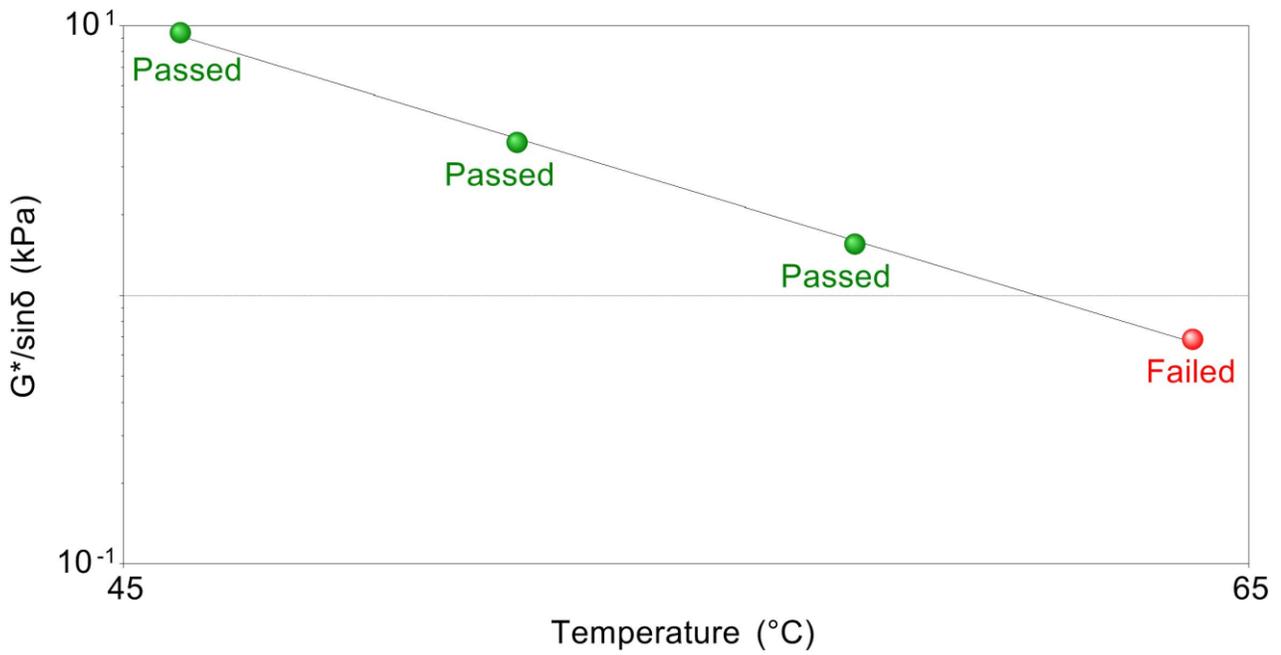
FAIL GRAPH

Sample Name: CAP 5070
File Name: C:\Users\TA\Documents\ENSAIOS\ensaios 2017\Cristian\PG
RTFO\CAP 5070.tri Fail Temperature: 63.3 °C



FAIL GRAPH

Sample Name: 5%
File Name: C:\Users\TA\Documents\ENSAIOS\ensaios 2018\Joao
Victor\PG\5%.tri Fail Temperature: 61.2 °C



DSR Report

SAMPLE INFORMATION

Sample

Name: 4% Operator: Daniel Project:

Notes:

File Name: C:\Users\TA\Documents\ENSAIOS\ensaios 2018\Joao Victor\PG

RTFO\4%.tri Time and Date: 11/5/2018 4:05:55 PM

DSR/TEST SPECIFICATIONS

Manufacturer:

T

A Instruments Model:

Bearing Type:

Temperature Control:

Test: RTFO Residue

Geometry Diameter: 25.00 mm

Gap: 1000 μm

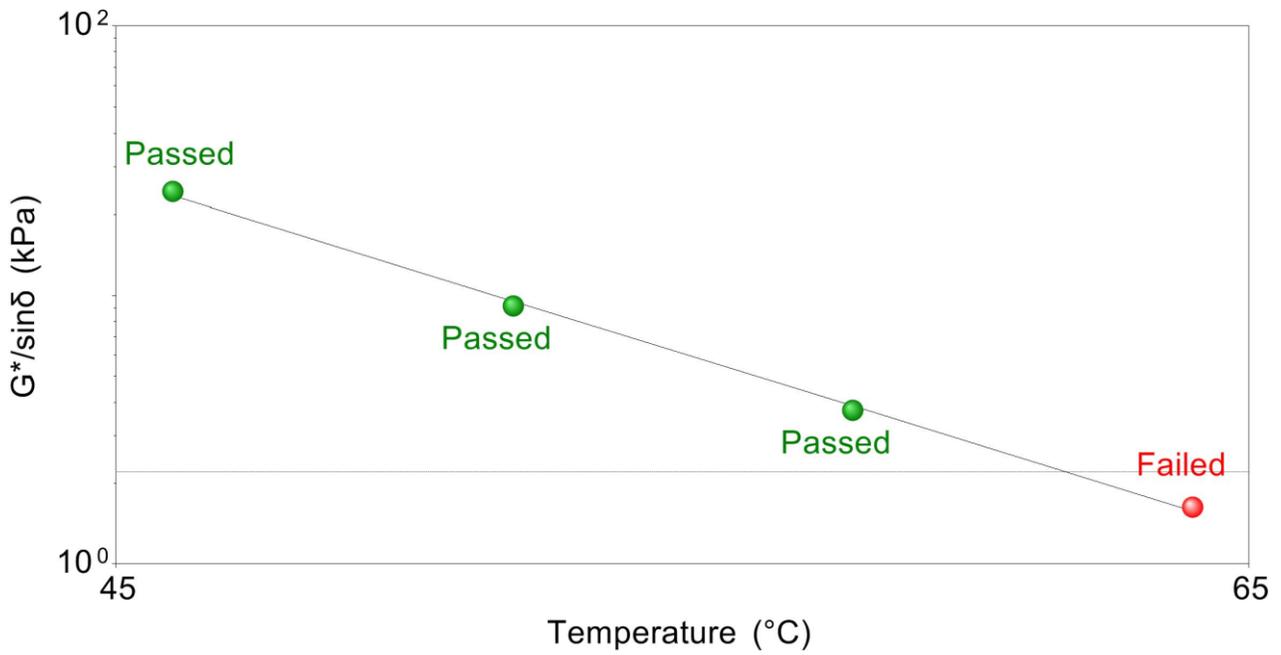
Warning : The test was run with out of date or missing calibrations

RESULTS

	Angular Freq. rad/s	Temp. °C	Osc. Stress Pa	% Strain	Delta degrees	G* kPa	G*/sin(delta) kPa	Pass/ Fail
1	10.0	46.0	2.41	10.0	83.1	24.1	24.3	Pass
2	10.0	52.0	0.91	10.0	85.0	9.15	9.18	Pass
3	10.0	58.0	0.37	10.0	86.4	3.74	3.74	Pass
4	10.0	64.0	0.16	10.0	87.4	1.63	1.63	Fail

FAIL GRAPH

Sample Name: 4%
File Name: C:\Users\TA\Documents\ENSAIOS\ensaios 2018\Joao Victor\PG
RTFO\4%.tri Fail Temperature: 61.8 °C



DSR Report

SAMPLE INFORMATION

Sample

Name: 5% Operator: Daniel Project:

Notes:

File Name: C:\Users\TA\Documents\ENSAIOS\ensaios 2018\Joao Victor\PG

RTFO\5%.tri Time and Date: 11/5/2018 5:15:22 PM

DSR/TEST SPECIFICATIONS

Manufacturer:

T

A Instruments Model:

Bearing Type:

Temperature Control:

Test: RTFO Residue

Geometry Diameter: 25.00 mm

Gap: 1000 μ m

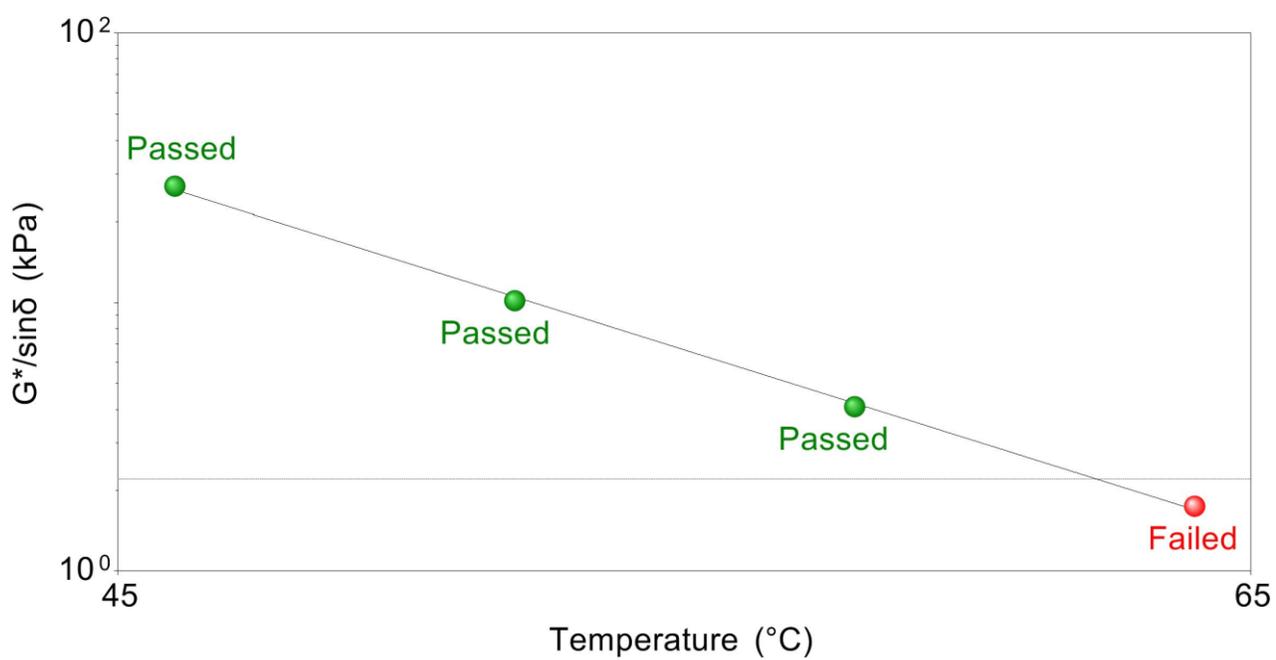
Warning : The test was run with out of date or missing calibrations

RESULTS

	Angular Freq. rad/s	Temp. °C	Osc. Stress Pa	% Strain	Delta degrees	G* kPa	G*/sin(delta) kPa	Pass/ Fail
1	10.0	46.0	2.67	9.9	82.7	26.8	27.0	Pass
2	10.0	52.0	1.02	10.0	84.7	10.2	10.2	Pass
3	10.0	58.0	0.41	10.0	86.2	4.10	4.11	Pass
4	10.0	64.0	0.17	10.0	87.3	1.74	1.75	Fail

FAIL GRAPH

Sample Name: 5%
File Name: C:\Users\TA\Documents\ENSAIOS\ensaios 2018\Joao Victor\PG RTFO\5%.tri
Fail Temperature: 62.3 °C



Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR)

DSR Report

Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR)

SAMPLE INFORMATION

Sample Name: CAP 5070
Operator: DANIEL
Project:
Notes:

File Name: C:\Users\TA\Documents\ENSAIOS\ensaios 2017\Cristian\MSCR\CAP5070.tri
Time and Date: 7/20/2017 1:55:00 PM

DSR/TEST SPECIFICATIONS

Manufacturer: TA Instruments
Model:
Bearing Type: Temperature
Control:
Test: MSCR
Geometry Diameter: 25.00 mm
Gap: 1000 μm

RESULTS

Test Temperature:	58.0°C
$R_{0.1}$ - Average Percent Recovery at 0.100kPa:	1.8%
$R_{3.2}$ - Average Percent Recovery at 3.200kPa:	1.5%
R_{diff} - Percent difference between average recovery at 0.100kPa and 3.200kPa:	17.8%
$J_{\text{nr } 0.1}$ - Non-recoverable creep compliance at 0.100kPa:	1.8kPa ⁻¹
$J_{\text{nr } 3.2}$ - Non-recoverable creep compliance at 3.200kPa:	1.8kPa ⁻¹
$J_{\text{nr diff}}$ - Percent difference between non-recoverable creep compliance at 0.100kPa and 3.200kPa:	3.8%

The binder is not modified with an acceptable elastomeric polymer

DSR Report, continued

INDIVIDUAL CYCLE DATA

Cycle #	E 0	E c	E r	E 1	E 1 0
11	1.77691	1.95809	1.95500	0.1811 74	0.1780 91
12	1.95500	2.13594	2.13280	0.1809 35	0.1777 99
13	2.13280	2.31332	2.31018	0.1805 20	0.1773 81
14	2.31018	2.49127	2.48818	0.1810 86	0.1779 95
15	2.48818	2.66923	2.66579	0.1810 48	0.1776 07
16	2.66579	2.84608	2.84298	0.1802 95	0.1771 95
17	2.84298	3.02373	3.02039	0.1807 44	0.1774 09
18	3.02039	3.20197	3.19853	0.1815 84	0.1781 42
19	3.19853	3.37883	3.37581	0.1802 94	0.1772 80
20	3.37581	3.55632	3.55308	0.1805 03	0.1772 62
21	3.55308	9.52654	9.44077	5.97346	5.88770
22	9.44077	15.4210	15.3325	5.98027	5.89169
23	15.3325	21.3133	21.2275	5.98087	5.89501
24	21.2275	27.2091	27.1235	5.98161	5.89601
25	27.1235	33.1097	33.0252	5.98620	5.90176
26	33.0252	39.0174	38.9276	5.99219	5.90236
27	38.9276	44.9293	44.8381	6.00168	5.91048
28	44.8381	50.8374	50.7450	5.99936	5.90695

DSR Report

Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR)

SAMPLE INFORMATION

Sample

Name: 4% Operator: Daniel Project:

Notes:

File Name: C:\Users\TA\Documents\ENSAIOS\ensaios 2018\Joao

Victor\MSCR\4%.tri Time and Date: 11/5/2018 5:51:42 PM

DSR/TEST SPECIFICATIONS

Manufacturer:

T

A Instruments Model:

Bearing Type:

Temperature Control:

Test: MSCR

Geometry Diameter: 25.00 mm

Gap: 1000 μm

Warning : The test was run with out of date or missing calibrations

RESULTS

Test Temperature: 58.0°C

R_{0.1} - Average Percent Recovery at 0.100kPa:

R_{3.2} - Average Percent Recovery at 3.200kPa: 0.5%

R_{diff} - Percent difference between average recovery at 0.100kPa and 3.200kPa: 22.3%

J_{nr 0.1} - Non-recoverable creep compliance at 0.100kPa: 2.8kPa⁻¹

J_{nr 3.2} - Non-recoverable creep compliance at 3.200kPa:

J_{nr diff} - Percent difference between non-recoverable creep compliance at 0.100kPa and 3.200kPa: 4.2%

The binder is not modified with an acceptable elastomeric polymer

INDIVIDUAL CYCLE DATA

Cycle #	E0	Ec	Er	E1	E10
11	2.82800	3.11244	3.11132	0.284445	0.283325
12	3.11132	3.39607	3.39447	0.284745	0.283147
13	3.39447	3.67811	3.67643	0.283646	0.281963
14	3.67643	3.96052	3.95861	0.284084	0.282175
15	3.95861	4.24294	4.24092	0.284332	0.282309
16	4.24092	4.52395	4.52197	0.283037	0.281055
17	4.52197	4.80617	4.80390	0.284198	0.281931
18	4.80390	5.08811	5.08583	0.284206	0.281922
19	5.08583	5.36856	5.36663	0.282738	0.280806
20	5.36663	5.65103	5.64877	0.284400	0.282134
21	5.64877	15.0284	14.9708	9.37968	9.32200
22	14.9708	24.4115	24.3578	9.44075	9.38704
23	24.3578	33.8470	33.7982	9.48915	9.44036
24	33.7982	43.3050	43.2559	9.50680	9.45774
25	43.2559	52.7604	52.7101	9.50447	9.45417
26	52.7101	62.2018	62.1499	9.49171	9.43986
27	62.1499	71.6124	71.5720	9.46248	9.42202
28	71.5720	81.0154	80.9790	9.44342	9.40700
29	80.9790	90.4062	90.3556	9.42723	9.37662
30	90.3556	99.7739	99.7198	9.41828	9.36421

Ec and Er values determined by extrapolation

DSR Report

Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR)

SAMPLE INFORMATION

Sample

Name: 5% Operator: Daniel Project:

Notes:

File Name: C:\Users\TA\Documents\ENSAIOS\ensaios 2018\Joao

Victor\MSCR\5%.tri Time and Date: 11/5/2018 6:26:25 PM

DSR/TEST SPECIFICATIONS

Manufacturer:

T

A Instruments Model:

Bearing Type:

Temperature Control:

Test: MSCR

Geometry Diameter: 25.00 mm

Gap: 1000 μm

Warning : The test was run with out of date or missing calibrations

RESULTS

Test Temperature: 58.0°C

R_{0.1} - Average Percent Recovery at 0.100kPa:

R_{3.2} - Average Percent Recovery at 3.200kPa: 0.7%

R_{diff} - Percent difference between average recovery at 0.100kPa and 3.200kPa: 58.0%

J_{nr 0.1} - Non-recoverable creep compliance at 0.100kPa: 2.3kPa⁻¹

J_{nr 3.2} - Non-recoverable creep compliance at 3.200kPa:

J_{nr diff} - Percent difference between non-recoverable creep compliance at 0.100kPa and 3.200kPa: 4.2%

The binder is not modified with an acceptable elastomeric polymer

INDIVIDUAL CYCLE DATA

Cycle #	E0	Ec	Er	E1	E10
11	2.30447	2.53871	2.53426	0.234235	0.229795
12	2.53426	2.76829	2.76466	0.234024	0.230394
13	2.76466	2.99909	2.99528	0.234435	0.230617
14	2.99528	3.22982	3.22601	0.234545	0.230736
15	3.22601	3.46032	3.45666	0.234311	0.230646
16	3.45666	3.69081	3.68677	0.234156	0.230114
17	3.68677	3.92103	3.91713	0.234264	0.230359
18	3.91713	4.15091	4.14710	0.233778	0.229970
19	4.14710	4.38133	4.37799	0.234234	0.230892
20	4.37799	4.61161	4.60806	0.233622	0.230066
21	4.60806	12.3091	12.2550	7.70109	7.64694
22	12.2550	19.9636	19.9114	7.70858	7.65642
23	19.9114	27.6286	27.5757	7.71714	7.66423
24	27.5757	35.2947	35.2359	7.71906	7.66029
25	35.2359	42.9666	42.9168	7.73068	7.68088
26	42.9168	50.6536	50.6115	7.73683	7.69469
27	50.6115	58.3541	58.3139	7.74260	7.70242
28	58.3139	66.0662	66.0060	7.75227	7.69208
29	66.0060	73.7621	73.7054	7.75611	7.69935
30	73.7054	81.4577	81.3979	7.75231	7.69254

Ec and Er values determined by extrapolation