



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAS**

**MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DO CIMENTO ASFÁLTICO DO PETRÓLEO
(CAP) COM RESÍDUOS POLIMÉRICOS DA INDÚSTRIA CALÇADISTA,
PARA UTILIZAÇÃO EM PAVIMENTOS FLEXÍVEIS**

FÁBIO REMY DE ASSUNÇÃO RIOS

ORIENTADORES:

**Prof^a Dr^a CRISLENE RODRIGUES DA SILVA MORAIS
Prof. Dr. ARIOSVALDO ALVES BARBOSA SOBRINHO**

**Campina Grande, PB
2014**

**MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS -
PPGCEMat**

**MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DO CIMENTO ASFÁLTICO DO PETRÓLEO
(CAP) COM RESÍDUOS POLIMÉRICOS DA INDÚSTRIA CALÇADISTA,
PARA UTILIZAÇÃO EM PAVIMENTOS FLEXÍVEIS**

FÁBIO REMY DE ASSUNÇÃO RIOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadores: Prof^a Dr^a Crislene Rodrigues da Silva Morais
Prof. Dr. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho

**Campina Grande, PB
2014**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

R586m Rios, Fábio Remy de Assunção.
Modificação estrutural do Cimento Asfáltico do Petróleo (CAP) com resíduos poliméricos da indústria calçadista, para utilização em pavimentos flexíveis / Fábio Remy de Assunção Rios. – Campina Grande, 2014.
168 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.
"Orientação: Profª. Drª. Crislene Rodrigues da Silva Moraes, Prof. Dr. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho".
Referências.

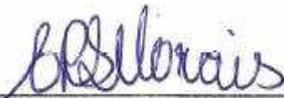
1. Pavimento. 2. Cimento Asfáltico do Petróleo (CAP). 3. Estireno Butadieno Rubber (SBR). 4. Ligantes Modificados. 5. Passivo Ambiental. I. Moraes, Crislene Rodrigues da Silva. II. Barbosa Sobrinho, Ariosvaldo Alves. III. Título.

CDU 625.85(043)

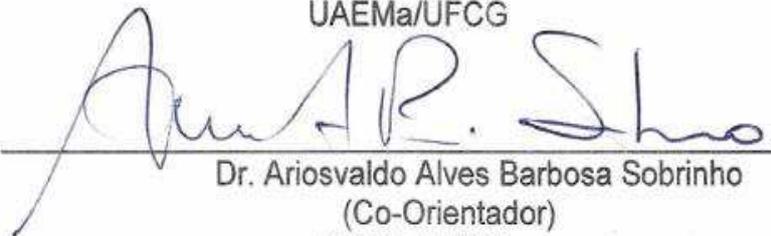
MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DO CIMENTO ASFÁLTICO DO PETRÓLEO
(CAP) COM RESÍDUOS POLIMÉRICOS DA INDÚSTRIA CALÇADISTA, PARA
UTILIZAÇÃO EM PAVIMENTOS FLEXÍVEIS.

Fábio Remy de Assunção Rios

Tese Aprovada em 28/02/2014 banca examinadora constituída dos seguintes
membros:



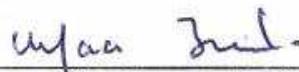
Dr. Crislene Rodrigues da Silva Morais
(Orientadora)
UAEMa/UFCG



Dr. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho
(Co-Orientador)
UAEMa/UFCG



Dr. André Wesley Barbosa Rodrigues
(Examinador Externo)
UFC/Cariri



Dr. Marcos Antônio Ribeiro Baracho
(Examinador Externo)
UFPB



Dr. José Jefferson da Silva Nascimento
(Examinador Interno)
UAEMa/UFCG

**Campina Grande, PB
2014**

Aos meus Familiares, Professores, Amigos e a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a construção deste trabalho.

Dedico.

CURRÍCULO VITAE

- **Engenheiro Civil**
- **Especialista em Gestão Ambiental Industrial (UEPB/FIEP/IEL)**
- **Mestre em Engenharia pelo PPGEAg UFCG (2008)**

AGRADECIMENTOS

À Deus pela determinação, paciência, persistência e força de vontade a mim concebida para realização deste trabalho de pesquisa. Aos meus familiares, professores do PPG-CEMat/UFCG, amigos e a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para construção deste trabalho, meus sinceros agradecimentos;

Ao magnífico Reitor e Pró-reitor Dr. Edilson Amorim, Dr. Thompson Fernandes Mariz e Prof. Rômulo Feitosa Navarro pelos incessantes suportes ao longo deste trabalho; Ao senador da República, V. excelência Dr. Cícero de Lucena Filho, Presidente da Comissão de Resíduos Sólidos do Senado Federal, meus sinceros agradecimentos em poder contar com a sua louvável experiência, para o engrandecimento deste trabalho; Aos Professores Dr. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho e Dr^a Crislene Rodrigues da Silva Moraes, pelo incentivo, apoio, orientações, conselhos, etc. Sem suas participações, este trabalho talvez ficasse pelo caminho.

Com grande satisfação e esmero, empenho também a minha gratidão aos Doutores Marcos Antônio Ribeiro Baracho, pelos constantes aconselhamentos, como também aos professores, José Jefferson da Silva Nascimento e André Wesley Barbosa Rodrigues por terem aceito participar desta banca. De forma extensiva, expresso meus sinceros agradecimentos as Redes de Asfalto Norte e Nordeste (Petrobrás) e Temática de Asfalto (Petrobrás) pelo aporte material e técnico, que contribuíram para conclusão e êxito desta Tese.

A Dalva Damiana Estevam da Silva pela atenção, compreensão, ajuda e paciência nas horas necessárias. Por fim, agradeço a Associação Técnico Científica Ernesto Luiz de Oliveira Júnior (ATECEL), ao Laboratório de Caracterização da Universidade Federal de Campina Grande - UAEMat/UFCG, Departamento de Engenharia do Transportes, Laboratório de Ligantes e Mecânica dos Pavimentos da Universidade Federal do Ceará - DET/UFC e ao Laboratório de Pavimentação da Universidade Federal de Campina Grande - LEP/UFCG pelas análises realizadas nas suas dependências e a todos os colaboradores, professores destas instituições.

RIOS, F.R.A. Modificação Estrutural do Cimento Asfáltico do Petróleo (CAP) com Resíduos Poliméricos da Indústria Calçadista, para utilização em Pavimentos Flexíveis.

RESUMO

A engenharia de pavimento brasileira vivência atualmente uma realidade bastante desafiadora, o aumento expressivo do tráfego, combinado com uma grande necessidade de inovação para atender as deficiências e gargalos do setor rodoviário. Em contrapartida, a indústria calçadista gera altos índices de resíduos sólidos poliméricos, passivos estes que podem ser incorporados aos cimentos asfálticos para a melhoria de suas propriedades. Portanto, este trabalho teve como objetivo geral caracterizar o cimento asfáltico do petróleo (CAP), modificado com resíduos poliméricos industriais do segmento calçadista (RCA), avaliar os efeitos resultantes da modificação deste ligante asfáltico, com base no asfalto puro, devido à incorporação dos resíduos para aproveitamento em pavimentação asfáltica flexível. Foi realizado o estudo da caracterização térmica e reológica dos cimentos asfálticos modificados *CAPM1*, *CAPM2* e *CAPM3*. Para efeito de comparação, foi utilizado o asfalto CAP 50/70, oriundo da LUBNOR/ CE. O ligante asfáltico foi modificado pela incorporação dos resíduos de calçados, composto do elastômero Estireno Butadieno Rubber (*SBR*) e elastômero termoplástico Estireno Acetato de Vinila (*EVA*), denominado *RCA*, além do resíduo de rochas silicatadas (*RRS*). Os efeitos resultantes da modificação foram avaliados e os parâmetros investigados visaram à avaliação de problemas usuais tais como: deformação permanente, trincas térmicas e oxidação. Os ligantes modificados foram caracterizados através da Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial, DTA, MEV, FTIR, viscosidade no equipamento *BROOKFIELD*, além de ensaios empíricos como Ponto de Amolecimento, Penetração, Ponto de Fulgor, Reologia avaliada através do ensaio DSR, além do envelhecimento simulado em RTFOT e estabilidade através da análise *MARSHALL*. O envelhecimento oxidativo do CAP PURO e modificado foi mensurado a partir da análise dos espectros no infravermelho, além da variação do módulo complexo de cisalhamento dinâmico após RTFOT. Os resultados mostraram que os asfaltos modificados diferem em relação ao CAP PURO, quando comparados a sua estabilidade térmica, degradação, resistência ao envelhecimento, penetração e reologia. A presença do *RCA* aumentou a resistência do asfalto ao processo oxidativo, provocou um aumento da viscosidade de forma não linear indicando que os polímeros não são aditivos inertes. O comportamento Não-Newtoniano foi verificado para os ligantes modificados. Os dados obtidos permitem inferir que o CAP Modificado é altamente afetado por fatores como temperatura e oxigênio. As técnicas utilizadas tais como FTIR, TGA e DSC foram concordantes em mostrar. Foi também verificada que a modificação dos CAPs com *RCA*, contribui para pavimentos mais resistentes a deformação permanente.

Palavras chaves: CAP, SBR, Ligantes Modificados, Passivo Ambiental, Reologia, Pavimento.

RIOS, F.R.A. Estrutural Modification of Oil Asphalt Cement (CAP) with Polymeric Waste of Footwear Industry, for use in Priming Flexible Paviments.

ABSTRACT

The Brazilian pavement engineering, currently experiencing a very challenging reality, the significant increase in traffic, combined with a strong need for innovation to meet the deficiencies and bottlenecks in the road sector. In contrast, the footwear industry generates high levels of polymeric solid waste, liabilities these can be incorporated into asphalt to improve its properties cements. Therefore, this study had the overall goal characterize the asphalt cement of oil (CAP), modified with polymeric wastes from industrial footwear segment (RCA), to assess the effects of this modified asphalt binder, based on pure asphalt, due to the incorporation of waste for use in flexible asphalt paving. were performed the study of the characterization thermal and rheological of asphalt cements modified CAPM1, CAPM2 and CAPM3. For comparison, was used the asphalt CAP 50/70, arising from LUBNOR/CE. The asphalt binder was modified by the incorporation of waste from footwear, consisting of elastomer Styrene Butadiene Rubber (SBR) and styrene thermoplastic elastomer Vinyl Acetate (EVA), called RCA, besides the residual silicate rocks (RRS). The effects resulting from the modification were evaluated and the parameters investigated aimed to evaluate the usual problems such as: permanent deformation, thermal cracks and oxidation. The modified binders was characterized through by Thermogravimetry, Differential Scanning Calorimetry, DTA, MEV, FTIR, viscosity in equipment *BROOKFIELD*, as well with empirical tests such as: Softening Point, Penetration, point of burn, Rheology evaluated through tests DSR, aging RTFOT simulated and stability by analyzing at *MARSHALL*. The aging oxidative of the CAP PURE was measured from the analysis of infrared spectra, in addition to the variation of the complex dynamic modulus of shear after RTFOT. The results showed that the modified asphalts differ in CAP pure, when compared to their thermal stability, degradation, resistance to aging resistance, penetration and rheology. The presence of RCA increased asphalt resistance the oxidative process caused an increase in viscosity so as not linear indicating that the polymers are not inert additives. The Non-Newtonian behavior was observed for modified binders. The results allow us to infer that the CAP Modified highly affected by factors such as temperature and oxygen. The techniques such as FTIR, TGA and DSC were consistent in showing. It was also found that modification of CAP with RCA, contributes to more resistant to permanent deformation.

Key words: CAP, SBR, Modified Binders, Environmental Liabilities, Rheology, Pavement.

PUBLICAÇÕES - TRABALHOS RETIRADOS DESTA TESE

TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

RIOS, F. R. A.; BARBOSA SOBRINHO, A. A.; MORAIS, C. R. S. Reaproveitamento do Resíduo Sólido da Borracha Sintética SBR/EVA, utilizado na Fabricação de Calçados para Incorporação no Asfalto Ecológico. In: Giovanni Seabra. (Org.). **Anais do III Encontro Nacional de Educação Ambiental**. 1ª Ed. João Pessoa: Universitária da UFPB, 2013.

BARBOSA SOBRINHO, A. A.; BARACHO, M. A. R.; RIOS, F. R. A.; NASCIMENTO, J. J. S.; MARIZ, F. C. Caracterização Espectrométrica e Reológica de Asfaltos Brasileiros, Modificados por Resíduos de Solados a Base de EVA e SBR em Presença de Metacrilato de Glicidila ou Peróxido de Benzoíla. In: Oil & Gas Expo and Conference, 2012, Rio de Janeiro. **Anais da Rio Oil & Gas Expo and Conference, 2012**.

BARBOSA SOBRINHO, A. A. ; RIOS, F. R. A.; NAVARRO, R. F. ; BARACHO, M. A. R. ; PONTES, L. R. A. ; NASCIMENTO, J. J. S. Use of Polymeric Residues from the Footwear Industry in Layers of Asphalt Composites. In: TMS 2011 Annual Meeting & Exhibition, 2011, San Diego - CA - USA. TMS 2011 Daily Highlights. San Diego: US Trade Mark, 2011.

TRABALHO SUBMETIDO E ACEITO EM PERIÓDICO

RIOS, F. R. A.; BARBOSA SOBRINHO, A. A.; MORAIS, C. R. S. Análise Térmica de Asfalto do Petróleo Modificada com Resíduos Poliméricos. *RUnPetro* - ISSN 2316-6681 - Repositório Científico UnP. Data de submissão: Janeiro 10, 2014 - 10:16. Seção: Artigos. Situação: Submetido e aceito. Status: Em Edição, Publicação: Março 2014.

APRESENTAÇÕES DE TRABALHO

RIOS, F. R. A.; BARBOSA SOBRINHO, A. A.; MORAIS, C. R. S. Reaproveitamento do Resíduo Sólido da Borracha Sintética SBR/EVA, utilizado na Fabricação de Calçados para Incorporação no Asfalto Ecológico. 2013. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

Apresentação Pôster - Seminário de Avaliação Interna - Apresentações dos Relatórios Parciais de IC (PIBIC, PIBIT e PIVIC). Avaliação da Microestrutura do Cimento Asfáltico do Petróleo (CAP), Modificado com Resíduo Polimérico da Indústria Calçadista, para uso em Imprimação Asfáltica. Mirtes Aila R. de Carvalho. Ariosvaldo A. Barbosa Sobrinho,

SUMÁRIO

CAPÍTULO - 1 INTRODUÇÃO e OBJETIVOS	13
1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1 ASPECTOS INTRODUTÓRIOS.....	14
1.2 OBJETIVO GERAL.....	16
1.2.1 Objetivos Específicos	16
CAPÍTULO - 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICO	17
2. REFERÊNCIAL TEÓRICO.....	18
2.1 CARACTERÍSTICAS DO ASFALTO.....	18
2.1.1 Desenvolvimento histórico da pavimentação asfáltica	18
2.1.2 Revestimento asfáltico convencional	19
2.1.3 Revestimento asfáltico não convencional	20
2.2 CLASSIFICAÇÃO DO ASFALTO QUANTO À APLICAÇÃO.....	21
2.2.1 Asfalto diluído do petróleo (ADP ou <i>Cut-Backs</i>)	21
2.2.2 Emulsão asfáltica do petróleo (EAP)	22
2.2.3 Cimento asfáltico do petróleo (CAP)	22
2.2.3.1 Processo de fabricação do CAP.....	23
2.2.3.2 Especificações empíricas para avaliação do CAP.....	23
2.2.3.3 Viscosidade do CAP.....	24
2.2.3.4 Propriedade reológica do CAP.....	26
2.2.3.5 Composição química do CAP.....	27
2.2.3.6 Modelos aplicados ao estudo do CAP.....	29
2.2.3.7 Modelo SARA.....	29
2.2.3.8 Modelo de YEN (Modelo das Micelas).....	30
2.2.3.9 Modelo Estrutural SHRP (Strategic Highway Research Program).....	32
2.2.3.10 Propriedades físicas do CAP.....	33
2.2.3.11 Módulo de deformação do CAP.....	34
2.2.3.12 Impurezas do cimento asfáltico do petróleo.....	35
2.2.3.13 Processo de envelhecimento do CAP.....	36
2.2.3.14 Defeitos em pavimentos asfáltico.....	39

2.3 ASFALTO MODIFICADO COM POLÍMERO (AMP).....	39
2.3.1 Aplicação de polímeros na modificação do asfalto.....	40
2.3.2 Vantagens da utilização do asfalto modificado.....	41
2.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE APLICAÇÃO AO ASFALTO NO BRASIL.....	43
2.4.1 Especificações brasileiras de asfalto modificado por polímeros.....	44
2.5 POLÍMEROS MAIS COMUNS PARA USO EM PAVIMENTAÇÃO.....	46
2.6 REAÇÕES EMPREGADAS NA OBTENÇÃO DO ASFALTO MODIFICADO.....	47
2.7 COMPATIBILIDADE ENTRE POLÍMEROS E CIMENTO ASFÁLTICO.....	47
2.7.1 Mecanismos de modificação do CAP com polímeros.....	49
2.8 CONSTITUIÇÃO DOS POLÍMEROS PARA MODIFICAÇÃO DO ASFALTO.....	50
2.8.1 Classificação dos polímeros para modificação do asfalto.....	50
2.9 POLÍMEROS SINTÉTICOS UTILIZADOS NA MODIFICAÇÃO DO CAP: SBR/EVA.....	51
2.9.1 Composto copolimérico estireno butadieno.....	51
2.9.2 Composto polimérico termoplástico acetato de vinila.....	53
2.10 ZONA DE TRANSIÇÃO ENTRE O POLÍMERO E A MATRIZ BETUMINOSA.....	55
2.11 ESTABILIDADE E ESTOCAGEM DO ASFALTO MODIFICADO.....	57
CAPÍTULO - 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1 MATERIAIS.....	59
3.1.1 Considerações.....	59
3.1.2 Cimento asfáltico do petróleo (CAP).....	60
3.1.3 Agregado graúdo.....	61
3.1.4 Agregado miúdo.....	61
3.1.5 Cal hidratada (filer).....	61
3.1.6 Rochas ornamentais silicatada (filer de Granito - RRS).....	61
3.1.7 Materiais - Reagentes e solventes.....	62
3.1.8 Equipamentos utilizados.....	62

3.2 MÉTODOS.....	63
3.2.1 Caracterizações Térmicas, Espectroscópica, Viscosidade, Física, Reológica e Mecânica.....	67
3.2.2 Especificações das Características Térmicas, Espectroscópica, Viscosidade, Física, Reológica e Mecânica do Asfalto CAP Modificado, Métodos Aplicáveis.....	67
3.2.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	67
3.2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	68
3.2.2.3 Análise Térmica Diferencial (DTA).....	68
3.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	69
3.2.2.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	69
3.2.2.6 Análise Espectrométrica no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	69
3.2.2.7 Ensaio de <i>BROOKFIELD</i> (NBR 15184/2007).....	70
3.2.2.8 Ensaio Reológico (DSR) e envelhecido em estufa RTFOT.....	71
3.2.2.9 Ensaio do Ponto de Amolecimento (DNIT ME 131/2010).....	75
3.2.2.10 Ensaio de Penetração (DNER ME 155/2010).....	75
3.2.2.11 Índice de Susceptibilidade Térmica (IST).....	75
3.2.2.12 Ponto de Fulgor (NBR 11341).....	76
3.2.2.13 Caracterização Mecânica (Estabilidade MARSHALL - ME 043/95)..	76
3.2.2.14 Ensaio de Absorção D'Água.....	78
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	80
4.1 AMOSTRAS CAP PURO, <i>RCA</i> , <i>RRS</i> , <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> e <i>CAPM3</i>	80
4.1.1 Análise Granulométrica, Térmica, Espectroscópica, Viscosidade, Física, Reológica e Mecânica.....	80
4.1.1.1 Análise Granulométrica (<i>RCA</i> e <i>RRS</i>).....	80
4.1.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA) do <i>RCA</i> , filer de <i>RRS</i> e CAP.....	82
4.1.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial do <i>RCA</i> , filer de <i>RRS</i> , CAP PURO.....	85

4.1.1.4	Análise Térmica Diferencial (DTA) do RCA, filer de <i>RRS</i> , CAP PURO.....	87
4.1.1.5	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura do <i>RCA</i> , CAP PURO.....	88
4.1.1.6	Espectroscopia de energia Dispersiva (EDS) do RCA, filer de <i>RRS</i> , CAP PURO.....	90
4.1.1.7	Análise Termogravimétrica (TGA) do <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> , <i>CAPM3</i>	92
4.1.1.8	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> , <i>CAPM3</i>	97
4.1.1.9	Análise Térmica Diferencial (DTA) do <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> , <i>CAPM3</i>	102
4.1.1.10	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> , <i>CAPM3</i>	107
4.1.1.11	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> , <i>CAPM3</i>	114
4.1.1.12	Análise Espectrométrica no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> , <i>CAPM3</i>	119
4.1.1.13	Ensaio de Viscosidade do <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> , <i>CAPM3</i>	125
4.1.1.14	Ensaio de Reologia do CAP PURO, <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> , <i>CAPM3</i>	128
4.1.1.15	Ensaio de Amolecimento do CAP PURO, <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> , <i>CAPM3</i>	133
4.1.1.16	Ensaio de Penetração do CAP PURO, <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> , <i>CAPM3</i>	135
4.1.1.17	Índice de Susceptibilidade Térmica do CAP PURO.....	136
4.1.1.18	Determinação do Ponto de Fulgor do CAP PURO, <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> , <i>CAPM3</i>	137
4.1.1.19	Ensaio de Absorção D'Água do <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> , <i>CAPM3</i>	138
	CAPÍTULO - 5 CONCLUSÕES	149
	5 CONCLUSÃO.....	150
	5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	153
	REFERÊNCIAS	154

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - CAP utilizado conforme a nova especificação brasileira.....	24
Tabela 2.2 – Composição química de alguns ligantes asfálticos.....	28
Tabela 2.3 – Benefícios de diferentes tipos de modificadores de asfaltos.....	40
Tabela 2.4 – Principais vantagens da utilização do asfalto modificado.....	42
Tabela 2.5 Especificações de emulsão asfáltica por SBS ou SBR para pintura de ligação.....	44
Tabela 2.6 – Especificação de asfalto-polímeros (SBS).....	45
Tabela 2.7 – Propriedade física para asfalto modificado por EVA sem reticulação (ASTM D 5976-96).....	45
Tabela 2.8 – Principais tipos de polímeros utilizados no Brasil para modificação do asfalto.....	46
Tabela 2.9 – Porcentagem de polímeros na mistura asfáltica.....	49
Tabela 3.1 – Características do CAP 50/70.....	60
Tabela 3.2 – Composição química do resíduo de granito.....	62
Tabela 3.3 – Equipamentos utilizados na pesquisa.....	62
Tabela 3.4 – Composições do CAP sob determinadas condições de temperatura.....	65
Tabela 3.5 – Comportamento do CAP sob determinadas condições de temperatura.....	71
Tabela 3.6 - Ensaio <i>MARSHALL</i> - valores limites.....	77
Tabela 3.7 – Equações para cálculo de parâmetros de <i>MARSHALL</i>	77
Tabela 4.1 – Eventos ocorridos na degradação do <i>RRS</i> e do <i>CAP PURO</i>	82
Tabela 4.2 - Eventos ocorridos na degradação do <i>RCA (SBRr,EVAr)</i>	83
Tabela 4.3 – Eventos ocorridos na degradação do <i>CAPM1</i>	92
Tabela 4.4 – Eventos ocorridos na degradação do <i>CAPM2</i>	94
Tabela 4.5 – Eventos ocorridos na degradação do <i>CAPM3</i>	96
Tabela 4.6 – Bandas de espectrais, utilizadas na verificação do envelhecimento oxidativo do EVA.....	120
Tabela 4.7 – Bandas de carbonila e sulfóxidos utilizados na verificação do envelhecimento oxidativo do ligante asfáltico.....	121

Tabela 4.8 – Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do CAP.....	122
Tabela 4.9 – Viscosidade das amostras.....	126
Tabela 4.10 – Ponto de Amolecimento do CAP PURO e Modificado.....	134
Tabela 4.11 – Ponto de Penetração do CAP PURO e Modificado.....	135
Tabela 4.12 – IST do CAP PURO, <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> , <i>CAPM3</i>	137
Tabela 4.13 – Determinação do ponto de fulgor do <i>CAP PURO</i> , <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> , <i>CAPM3</i>	137
Tabela 4.14 – Distribuição granulométrica dos agregados para o <i>CAP PURO</i>	140
Tabela 4.15 – Valores limites para as características requeridas para concreto asfáltico em camadas de rolamento, DNIT 031/2006-ES.....	140
Tabela 4.16 – Variação de temperaturas do trabalho do ligante, observados os limites normativos.....	141
Tabela 4.17 – Planilha de cálculo das características <i>MARSHALL</i> (Altura, densidade aparente e máxima densidade teórica dos CPs).....	142
Tabela 4.18 – Planilha de cálculo das características <i>MARSHALL</i> (Volume de vazios, percentual de volume de betume, volume de vazios do agregado mineral e relação betume vazios).....	143
Tabela 4.19 – Parâmetros necessários para cálculo das características <i>MARSHALL</i>	144
Tabela 4.20 - Planilha de cálculo das características <i>MARSHALL</i> (Estabilidade e Fluência).....	145
Tabela 4.21 – Resultados médios de densidade aparente, volume de vazio (vv), estabilidade, fluência.....	146
Tabela 4.22 – Absorção D'água de 06 corpos de prova do CAP Modificado.....	147

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura química do asfalto.....	27
Figura 2.2 – Estrutura hipotética de uma molécula de asfalto.....	29
Figura 2.3 – Composição do CAP pelo método SARA.....	29
Figura 2.4 – Representação da estrutura coloidal do cimento asfáltico Modelo de Yen ou Modelo de Micelas.....	31
Figura 2.5 – Representação esquemática do ligante asfáltico de comportamento SOL e GEL.....	32
Figura 2.6 – Modelo de estruturas do cimento asfáltico proposto pela SHRP..	33
Figura 2.7 – Modelo de envelhecimento oxidativo do CAP.....	37
Figura 2.8 – Funções químicas presentes ou formadas decorrentes do envelhecimento oxidativo do cimento asfáltico.....	38
Figura 2.9 – Trincas curtas longitudinais. Causa: Falha no LA (a) Trincas longas longitudinais. Causa: Envelhecimento LA (b) Trincas tipo couro jacaré Causa: Deficiência teor de LA (c) Trilhas de roda. Causa mistura: Falha na dosagem(d).....	39
Figura 2.10 – Asfalto convencional (a) Asfalto – Borracha (Não Convencional) (b).....	43
Figura 2.11 – Copolímeros de poliadição (Buna-s ou SBR).....	51
Figura 2.12 – Elastômero termoplástico <i>EVA</i>	54
Figura 2.13 – Matriz asfáltica (a), matriz polimérica (b) e inversão de matrizes (c).....	55
Figura 3.1 – Resíduo polimérico <i>RCA</i>	59
Figura 3.2 – Resíduo <i>RCA</i> predominância do polímero SBR.....	59
Figura 3.3 – Amostra de polímero <i>RCA</i>	60
Figura 3.4 – Amostra de CAP 50/70.....	60
Figura 3.5 – Amostra de filer de rocha (RRS).....	60
Figura 3.6 – Viscosímetro <i>BROOKFIELD</i> . Especificação: EVDV – II (a) Equipamento (DSC). Especificação: SHIMADZU, DSC-60 <i>Differential Scanning Calorimeter</i> .(b) Equipamento (DSR). Especificação: <i>Advanced RHEOMETER AR 2000. TA INSTRUMENTS</i> (c).....	63

Figura 3.7 – Estufa <i>RTFOT DESPATCH</i> (a) Pórtico de ruptura (b) Banho Maria (c).....	63
Figura 3.8 – Fluxograma das etapas para obtenção do asfalto modificado por polímero residuário da indústria.....	64
Figura 3.9 – Fluxograma das análises e caracterizações.....	66
Figura 3.10 – Esquema do funcionamento do aparelho BROOKFIELD.....	71
Figura 3.11 – Representação esquemática do fenômeno de cargas cíclicas obtidas no DSR.....	72
Figura 3.12 - Variação do δ com o tipo de ligante asfáltico e relação entre G^* , G' , G'' e δ	73
Figura 3.13 - Representação esquemática do equipamento da RTFOT.....	74
Figura 3.14 - Sequência de procedimentos para as dosagens <i>MARSHALL</i>	78
Figura 4.1 – Granulometria do resíduo RCA e RRS.....	81
Figura 4.2 - TGA do resíduo mineralógico <i>RRS (a) do CAP PURO (b)</i>	83
Figura 4.3 - Curva TGA do resíduo polimérico RCA, obtida em razão do aquecimento de 10°C/min. em atmosfera de N ₂	84
Figura 4.4 - Curva DSC do Resíduo polimérico RCA em atmosfera de N ₂ , razão de aquecimento: 10 ml/min (a) e Curva DSC do CAP PURO em atmosfera de N ₂ , razão de aquecimento: 10 ml/min (b).....	85
Figura 4.5 - DSC - Resíduo polimérico <i>RCA</i> em atmosfera de N ₂ . Fluxo de gás: 50 ml/min. Taxa de aquecimento: 10 ml/min.....	86
Figura 4.6 - DTA – <i>RCA (a) e DTA – CAP PURO (b)</i> obtidas na razão de aquecimento de 10°C/min. em atmosfera de N ₂	87
Figura 4.7 - DTA - <i>RRS</i> tipo Granito.....	88
Figura 4.8 - Micrografia do <i>RCA</i> com aumento de 500x (a) e 3000x(b).....	89
Figura 4.9 - Micrografia do <i>CAP PURO</i> com aumento de 500x (a) e 3000x(b).....	89
Figura 4.10 – MEV – <i>RCA</i> a 500X (a) e EDS do <i>RCA</i> (b).....	90
Figura 4.11- MEV– <i>Rocha Silicatada(RRS) (a) EDS da Rocha Silicatada (b)</i>	91
Figura 4.12 - MEV-CAP PURO (a) e EDS- CAP PURO (b).....	91
Figura 4.13 – TGA do <i>CAPM1</i> - CAP Modificado com <i>RCA</i>	93
Figura 4.14 – TGA do <i>CAPM2</i> - CAP Modificado com <i>RCA</i>	95

Figura 4.15 – TGA do <i>CAPM3</i> - CAP Modificado com <i>RCA</i> e filer de Rocha Silicatada (<i>RRS</i>).....	97
Figura 4.16 - DSC - <i>CAPM1</i> em atmosfera de N_2 . Fluxo de gás: 50 ml/min. Taxa de aquecimento: 10 ml/min.....	98
Figura 4.17 - DSC - <i>CAPM2</i> em atmosfera de N_2 . Fluxo de gás: 50 ml/min. Taxa de aquecimento: 10 ml/min.....	100
Figura 4.18 - DSC - <i>CAPM3</i> em atmosfera de N_2 . Fluxo de gás: 50 ml/min. Taxa de aquecimento: 10 ml/min.....	101
Figura 4.19 - DTA - <i>CAPM1</i> -Modificado a 5% <i>RCA</i> (a) e <i>CAPM1</i> -Modificado a 15% <i>RCA</i> (b).....	102
Figura 4.20 - DTA - <i>CAPM1</i> -Modificado a 25% <i>RCA</i>	103
Figura 4.21 - DTA - <i>CAPM2</i> - Modificado a 5% <i>RCA</i> (a) e DTA <i>CAPM2</i> -Modificado a 15% <i>RCA</i> (b).....	104
Figura 4.22 - DTA - <i>CAPM2</i> -Modificado a 25% <i>RCA</i>	105
Figura 4.23 - DTA - <i>CAPM3</i> - Modificado a 5% <i>RCA</i> (a) e <i>CAPM3</i> -Modificado a 15% <i>RCA</i> (b).....	106
Figura 4.24 - DTA - <i>CAPM3</i> -Modificado a 25% <i>RCA</i>	107
Figura 4.25 – Micrografia do <i>CAPM1</i> a 5% <i>RCA</i> com aumento de 500x (a), 1000x (b) e 3000x (c).....	108
Figura 4.26 - MEV - Micrografia do <i>CAPM1</i> a 15% <i>RCA</i> com aumento de 500x (a), 1000x (b) e 3000x (c).....	108
Figura 4.27 - Micrografia do <i>CAPM1</i> a 25% <i>RCA</i> com aumento de 500x (a), 1000x (b) e 3000x (c).....	108
Figura 4.28 – Micrografia do <i>CAPM2</i> a 5% <i>RCA</i> com aumento de 500x (a), 1000x (b) e 3000x (c).....	110
Figura 4.29 - MEV - Micrografia do <i>CAPM2</i> a 15% <i>RCA</i> com aumento de 500x (a), 1000x (b) e 3000x (c).....	110
Figura 4.30 - Micrografia do <i>CAPM2</i> a 25% <i>RCA</i> com aumento de 500x (a), 1000x (b) e 3000x (c).....	110
Figura 4.31 – Micrografia do <i>CAPM3</i> a 5% <i>RCA</i> com aumento de 500x (a), 1000x (b) e 3000x (c).....	112

Figura 4.32 - MEV - Micrografia do <i>CAPM3</i> a 15% <i>RCA</i> com aumento de 500x (a), 1000x (b) e 3000x (c).....	112
Figura 4.33 - Micrografia do <i>CAPM3</i> a 25% <i>RCA</i> com aumento de 500x (a), 1000x (b) e 3000x (c).....	112
Figura 4.34 - MEV - <i>CAPM1</i> a 5% <i>RCA</i> (a) e EDS - <i>CAPM1</i> a 5% <i>RCA</i> (b).....	114
Figura 4.35 - MEV - <i>CAPM1</i> a 15% <i>RCA</i> (a) e EDS - <i>CAPM1</i> a 15% <i>RCA</i> (b).....	115
Figura 4.36 - MEV - <i>CAPM1</i> a 25% <i>RCA</i> (a) e EDS - <i>CAPM1</i> a 25% <i>RCA</i> (b).....	115
Figura 4.37 - MEV - <i>CAPM2</i> a 5% <i>RCA</i> (a) e EDS - <i>CAPM2</i> a 5% <i>RCA</i> (b).....	116
Figura 4.38 - MEV - <i>CAPM1</i> a 15% <i>RCA</i> (a) e EDS - <i>CAPM2</i> a 15% <i>RCA</i> (b).	117
Figura 4.39 - MEV - <i>CAPM2</i> a 25% <i>RCA</i> (a) e EDS - <i>CAPM2</i> a 25% <i>RCA</i> (b).	117
Figura 4.40 - MEV - <i>CAPM3</i> a 5% <i>RCA</i> (a) e EDS - <i>CAPM3</i> a 5% <i>RCA</i> (b).....	118
Figura 4.41 - MEV - <i>CAPM3</i> a 15% <i>RCA</i> (a) e EDS - <i>CAPM3</i> a 15% <i>RCA</i> (b).	118
Figura 4.42 - MEV - <i>CAPM3</i> a 25% <i>RCA</i> (a) e EDS - <i>CAPM3</i> a 25% <i>RCA</i> (b).	119
Figura 4.43 - <i>CAPM1</i> - FTIR CAP Modificado, CAP PURO, <i>RCA</i>	120
Figura 4.44 - <i>CAPM2</i> - FTIR CAP Modificado, CAP PURO, <i>RCA</i>	123
Figura 4.45 - <i>CAPM3</i> - FTIR CAP Modificado, CAP PURO, <i>RCA</i> , <i>RRS</i>	124
Figura 4.46 – Preparação da amostra (a) e Análise no BROOKFIELD do ligante asfáltico modificado (b).....	127
Figura 4.47 - Variação da viscosidade em função da temperatura.....	127
Figura 4.48 – Ensaio de cisalhamento dinâmico da <i>Rheometrics</i> , modelo DSR 5 (a), Corpos de Prova para ensaio de envelhecimento RTFOT (b) e Estufa para ensaio de envelhecimento RTFOT (c)	128
Figura 4.49 – Gráfico de Ângulo de Fase (δ) em função da Frequência (Hz) para CAP PURO, CAPs modificados e Gráfico de Ângulo de Fase (δ) em função da Frequência (Hz) para CAP PURO (a), CAPs modificados envelhecidos em RTFOT (b).....	129
Figura 4.50 – Gráfico do Módulo Complexo (G^*) em função da Frequência (Hz) para CAP PURO e CAPs Modificados (a) e Gráfico do Módulo Complexo (G^*)	

em função da Frequência (Hz) para CAP PURO e CAPs modificados envelhecidos em estufa RTFOT (b).....	131
Figura 4.51 - Gráfico do Ângulo de Fase (δ) em função da Frequência (Hz) para CAP PURO, CAPs Modificados.....	133
Figura 4.52 - Ponto de Amolecimento.....	134
Figura 4.53 - Determinação da penetração em décimo de milímetro.....	136
Figura 4.54 - Determinação do ponto de fulgor do CAP PURO, <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> e <i>CAPM3</i>	138
Figura 4.55 - Determinação da granulometria usada no <i>CAP PURO</i> e <i>Modificado</i> (CBUQ).....	139
Figura 4.56 - Etapa da aplicação dos 75 golpes em cada face dos CPs (a) e Medição com paquímetros dos CPs (b).....	141
Figura 4.57 - Etapas do processo Marshall, Corpos de prova (a) CPs submersos (b) e pesagem dos CPs (c).....	142
Figura 4.58 - Comportamento dos volumes dos corpos de prova.....	143
Figura 4.59 – Comportamento do peso dos compósitos CAP PURO, <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> e <i>CAPM3</i> a seco (a) e Comportamento do peso dos compósitos CAP PURO, <i>CAPM1</i> , <i>CAPM2</i> e <i>CAPM3</i> imersos (b).....	144
Figura 4.60 - Desempenho da estabilidade do asfalto modificado.....	146
Figura 4.61 - Absorção D'água corpo de prova (a) e (b).....	147
Figura 4.62 - Absorção D'água em (%) das amostras modificadas.....	148

EQUAÇÕES

Equação 2.1 Tensão de cisalhamento.....	24
Equação 2.2 coeficiente de viscosidade.....	25
Equação 2.3 Módulo de rigidez.....	34
Equação 3.1 Trabalho dissipado por ciclo de carregamento.....	73
Equação 3.2 Módulo elástico G' recuperável.....	74
Equação 3.3 Módulo elástico G'' não recuperável.....	74
Equação 3.4 Tangente do Ângulo de Fase (δ).....	74
Equação 3.5 Índice de Susceptibilidade Térmica (IST).....	76
Equação 3.6 Fator de correção.....	77
Equação 3.7 Densidade aparente.....	77
Equação 3.8 Densidade máxima aparente.....	77
Equação 3.9 Volume de vazios.....	77
Equação 3.10 Volume de vazios preenchidos pelo betume.....	77
Equação 3.11 Vazios de agregados mineral em %.....	77
Equação 3.12 Relação betume vazios em %.....	77
Equação 3.13 Absorção de Água.....	78

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ATECEL: Associação Técnico Científica Ernesto Luiz de Oliveira Júnior
AN: Asfalto Natural
ACV: Análise de Ciclo de Vida
AP: Asfalto do Petróleo
ADP: Asfalto Diluído do Petróleo
ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
AASHTO: *American Association of State Highway and Transportation*
ASTM: *American Society of Tests and Materials*
ANP: Agência Nacional do Petróleo
AMP: Asfalto Modificado do Petróleo
CAPM: Cimento Asfáltico Modificado
CAPM1: Cimento Asfáltico Modificado 1
CAPM2: Cimento Asfáltico Modificado 2
CAPM3: Cimento Asfáltico Modificado 3
CL: Cura lenta
CM: Cura média
CR: Cura rápida
CS₂: Bissulfeto de Carbono
CAP: Cimento Asfáltico de Petróleo
CONAMA: Conselho Nacional da Meio Ambiente
CBUQ: Concreto Betuminoso Usinado a Quente
CTCCA: Centro Tecnológico de Couro, Calçados e Afins
CH: Cal Hidratada
DNIT: Departamento Nacional de Infra-Estrutura de Transportes
DNC: Departamento Nacional de Combustível
DSC: Calorimetria diferencial de varredura
DSR: *Dynamic Shear Rheometer*
DET: Departamento de Engenharia de Transporte
DTA: Análise Térmica Diferencial
DNER: Departamento Nacional de Estrada e Rodagem
DER: Departamento Nacional de Rodagens
EDS: Espectroscopia Dispersiva
EVA: Estireno Butadieno *Rubber*
EUA: Estados Unidos da América
EAP: Emulsão Asfáltica do Petróleo
FTIR: Infravermelho por Transformada de Fourier
IME: Instituto Militar de Engenharia
IPR: Instituto de Pesquisas Rodoviárias
IBP: Instituto Brasileiro do Petróleo
LUBNOR: Lubrificantes do Nordeste
LA: Ligante Asfáltico
LMP: Laboratório de Mecânica dos Pavimentos
MDG: Metacrilato de Glicidila
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR: Normas Regulamentadoras Brasileiras
PBO: Peróxido de Benzoíla

PMF: Pré-Misturado a Frio
PMQ: Pré-Misturado a Quente
PETROBRÁS: Petróleo Brasileiro S.A
P&I: Pesquisa e Inovação.
PMQ: Processo Modificado a Quente
PMF: Processo Modificado a Frio
RCA: Resíduos de Calçados da Alpargatas
RM: Ruptura Média
RL: Ruptura Lenta
RR: Ruptura Rápida
RPM: Rotações por minuto
RET: *Termopolímero Elastomeric Reactive*
RTFOT: *Rolling Thin Film Oven Test*
RPA: *Rubber Paviment Asphaltic*
SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SB: Copolímero Estireno – Butadieno
SIS: Estireno Isopropeno Estireno
SEBS: Estireno- Etileno-Butadieno-Etileno
ABS: Acrilonitrila-Butadieno-Estireno
SBR: Borracha Estireno – Butadieno
SBS: Copolímero Estireno – Butadieno - Estireno
SHRP: *Strategic Highway Research Program*
SUPERPAVE: *Superior Performance Asphalt Pavements*
SMA: *Stone Matrix Asphaltic*
T: Temperatura
Tg: Termogravimetria
UFCG: Universidade Federal de Campina Grande
UFC: Universidade Federal do Ceará
UAEMa: Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
 δ : Ângulo de fase
 γ : Deformação
 μ : Coeficiente de viscosidade
 τ : Tensão
 η : Viscosidade
 G^* : Módulo de cisalhamento complexo
 G' : Componente elástico recuperável do módulo de cisalhamento complexo
 G'' : Componente viscosa não recuperável do módulo de cisalhamento complexo

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS INTRODUTÓRIOS

O desenvolvimento de novos materiais são desafios para os pesquisadores, às razões que motivam estas pesquisas são mitigação do impacto ambiental, melhoria das propriedades e inovação. As exigências do manejo adequado de resíduos industriais, impostos pela Lei 12.305 – Resíduos Sólidos, a resolução 258 do CONAMA, Anexo 01, que regulamentou os parâmetros para a utilização de pneus inservíveis como agregados e modificadores dos ligantes asfálticos, também motivam estudos sobre reciclagem e reprocessamento nos centros de Pesquisa e Inovação (P&I).

Segundo Leite (2012), a sustentabilidade no setor da pavimentação é conseguida pelo emprego de resíduos da construção civil, agregado de aciaria, cinzas volantes, resíduos de granito e ainda resíduos de borracha, que podem ser introduzidos na mistura asfáltica. Os resíduos, especificamente os oriundos dos polímeros, vêm aumentando em volume, devido a fatores como: crescimento populacional, aumento do poder aquisitivo da população e maior utilização das embalagens plásticas (INSTITUTO DO PVC, 2006). A perspectiva é que o mapeamento dos resíduos industriais, para uso como materiais não convencionais tende a se ampliar, isto, devido à necessidade de novos materiais, soluções e alternativas para os passivos ambientais e mitigação da depreciação dos pavimentos rodoviários brasileiros.

Cortizo *et al.*, (2004), afirmam que a causa principal da degradação atual da malha rodoviária brasileira é, sem dúvida, a drástica redução do investimento público na conservação. Em segundo lugar, coloca-se o excesso de peso por eixo de caminhão, o que é verificado em quase todas as rodovias nacionais que não dispõem de postos de pesagem de veículos.

De acordo com Pollaco *et al.*, (2005) o polímero adicionado pode melhorar as propriedades do ligante e permitir a construção de estradas seguras, reduzindo, também, os custos com manutenção a acréscimo da resistência as deformações permanentes. Petersen (1998), relata que a utilização da matéria prima virgem dos polímeros não chegam a 15% do

mercado americano e europeu de ligantes rodoviários, devido ao preço elevado, podendo efetivamente ocorrer uma grande diminuição dos custos com a utilização dos resíduos derivados dos processos industriais.

A mistura asfáltica, empregada na pavimentação, é geralmente constituída de três componentes principais: o agregado, o enchimento ou filer e o cimento asfáltico do petróleo (CAP) que é usado como ligante dos agregados minerais (Soares, 2000). O CAP pode ser encontrado na natureza ou pode ser obtido por destilação do petróleo. Quando utilizado na pavimentação, apresenta comportamento termoplástico o que possibilita o manuseio a quente e o retorno às suas propriedades viscoelásticas por simples resfriamento.

O revestimento asfáltico convencional, no entanto, não tem dado uma resposta satisfatória quando se impõe condições mais agressivas de tráfego. Além disso, o CAP apresenta algumas características físicas e químicas que são alteradas quando sujeitas a processos termo-oxidativos (LUCENA *et al.*, 2004; LEITE, 1999), que contribuem para a deterioração de pavimentos asfálticos (PETERSEN, 1984). Na busca de novas alternativas para melhoria do produto, pesquisadores têm estudado a incorporação de polímeros ao asfalto, tendo sido observado que a mistura dá uma qualidade superior ao produto.

Uma grande motivação para o estudo da incorporação do polímero ao asfalto vem da possibilidade da utilização dos resíduos de SBR/EVA gerado pela Indústria Calçadista. As empresas obtém vantagens ao destinar seus resíduos para a reciclagem, ao mesmo tempo que resolve-se uma questão ambiental. Pressupõe-se, que o comportamento de asfaltos modificados por adição de polímeros residuários ou reutilizados mostrem desempenho similar àqueles que contêm polímeros virgens.

Nesta tese será explorado o uso dos resíduos poliméricos como modificadores das propriedades térmicas, mecânicas e reológicas dos Cimentos Asfálticos do Petróleo (CAP), com vista à aplicação em pavimentos rodoviários, para mitigar os impactos ambientais e melhorar a resistência dos asfaltos as deformações e ao envelhecimento oxidativo.

1.2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por finalidade caracterizar o cimento asfáltico do petróleo (*CAP*), modificado com resíduos poliméricos industriais do segmento calçadista (*RCA*), avaliar os efeitos resultantes da modificação deste ligante asfáltico, com base no asfalto puro, devido à incorporação dos resíduos para aproveitamento em pavimentação asfáltico flexível.

1.2.1 Objetivos Específicos

1. Desenvolver estudos para transformação dos rejeitos industriais (coleta, moagem, homogeneidade e análise) em materiais capazes de serem incorporados ao cimento asfáltico do petróleo (*CAP*);
2. Fomentar a modificação estrutural do *CAP* utilizando resíduos poliméricos industriais (*SBR/EVA*) para modificação de asfaltos oriundos do petróleo brasileiro;
3. Sistematizar a utilização desses resíduos para modificação de asfaltos oriundos do petróleo brasileiro;
4. Caracterizar as misturas asfálticas obtidas a partir dos resíduos poliméricos, utilizando *CAP*, polímero residual, aditivos, agentes compatibilizantes em ensaios de Termogravimetria (TG), Análise Térmica (DSC, DTA), Caracterização por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) completada pela análise de Energia Dispersiva (EDS), IFTR (Infravermelho), análises de viscosidade no equipamento *BROOKFIELD*, Reológica (DSR), Envelhecimento (RTFOT), ensaios Físicos: Ponto de Amolecimento, Penetração, Ponto de Fulgor, Mecânico pelo Método *MARSHALL* e Absorção D'Água.
5. Possibilitar a produção de revestimento asfáltico não convencional mais durável reduzindo custos e melhorando as propriedades;
6. Desenvolver formulações de asfaltos modificados, partindo do *CAP* do petróleo brasileiro e resíduos para pavimentação.

CAPÍTULO 2
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2. REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1 CARACTERÍSTICA DO ASFALTO

Segundo a ASTM (*American Society for Testing and Materials, 1997a*), o asfalto é definido como um material cimentante castanho escuro ou preto, onde os constituintes principais são betumes¹ que ocorrem na natureza ou se obtém do processamento de petróleo (LEITE, 1989). O betume de acordo com ASTM apud Leite (1989b), é uma classe de substâncias cimentante preta ou escura, natural ou fabricada, composta de hidrocarbonetos de alta massa molecular.

Pode-se considerar que o ligante asfáltico² é um material constituído por uma matriz viscosa, os maltenos, reforçada por uma estrutura de asfaltenos, essa estrutura governa o comportamento reológico (SHELL, 2003). O asfalto, como aglutinante, é capaz de proporcionar ligação entre agregados e pode ser usado para cimentar as partículas no concreto asfáltico, como impermeabilizante proporciona vedação contra a penetração da água, usado em tratamentos superficiais de pavimentos, imprimação, proporciona característica de flexibilidade, um dos mais versáteis produtos da natureza.

2.1.1 Desenvolvimento histórico da pavimentação asfáltica

O asfalto é um dos mais antigos materiais de construção, os primeiros registros da utilização são de 3000 a.C., quando era usado para conter vazamentos de água em reservatórios e pavimentação no Oriente Médio. Na Mesopotâmia, o cimento asfáltico era usado como aglutinante em alvenaria, estradas e impermeabilizante. Também são encontradas citações na bíblia a respeito do uso de material betuminoso na arca de Noé (Gênesis 3,14), porém,

¹ Betume: É a mistura de hidrocarbonetos de origem natural ou pirogênica. É acompanhado de derivados não-metálicos gasosos, líquidos, semi-líquidos e sólidos, solúveis no bissulfeto de carbono (MANUAL DO INSTITUTO DE ASFALTO, 2002).

² Ligante Asfáltico: São associações de hidrocarbonetos solúveis em bissulfetos de carbono (CS₂) e que tem propriedades de aderência aos agregados. É o asfalto refinado que atende as especificações de pavimentações, sendo o mais conhecido o cimento asfáltico do petróleo (CAP), que possui grande quantidade de betume, sendo viscoso e agindo como ligante, consistência sólida a semi-sólida em temperatura ambiente (ASPHALT INSTITUTE, 1983).

as primeiras aplicações de asfalto em pavimentação na modernidade, foram feitas na França (1802), EUA (1838) e Inglaterra (1869), (BERNUCCI *et al.*, 2006). No Brasil, o emprego iniciou-se a partir de 1909, em pavimentação asfáltica com o uso do asfalto natural, importado de Trinidad, aplicado nas ruas do Rio de Janeiro (PREGO, 1999 *apud* BERNUCCI *et al.*, 2006).

2.1.2 Revestimento asfáltico convencional

É a camada superior destinada a resistir diretamente às ações do tráfego e transmiti-las de forma atenuada às camadas inferiores, impermeabilizando os pavimentos, além de melhorar as condições de rolamento (BERNUCCI *et al.*, 2006). Existem três tipos de revestimentos asfálticos: os flexíveis, os rígidos e os semiflexíveis com características físico-químicas, tamanhos e formas distintas, em função das diferentes matérias-primas adotadas. Soares (2000), afirma que desde a invenção do asfalto moderno, até recentemente, o revestimento asfáltico flexível continuou sendo uma mistura, empregada na pavimentação, constituída de três componentes básicos: agregados, filer e o cimento asfáltico, sem grandes inovações que alterassem o desempenho das propriedades.

Para a maioria das aplicações rodoviárias, o asfalto convencional tem tido bom comportamento, satisfazendo os requisitos para o desempenho adequado das misturas asfálticas sob o tráfego e sob as condições climáticas, no entanto, não tem dado uma resposta satisfatória quando se impõe condições mais agressivas de tráfego, decorrente do grande volume de veículos comerciais, peso por eixo dos caminhões, crescente ano a ano em rodovias, corredores de tráfego pesado, além das condições adversas de clima, com grandes diferenças térmicas entre inverno e verão, etc.

Vale salientar que o cimento asfáltico, apresenta características físicas e químicas que são alteradas quando sujeitas a processos termo-oxidativos (LUCENA *et al.*, 2004; LEITE, 1999), que contribuem para a deterioração de pavimentos (PETERSEN, 1984). Em decorrência disso, tem sido cada vez mais necessário o uso de modificadores das propriedades do asfalto para melhorar o desempenho dos pavimentos rodoviários.

2.1.3 Revestimento asfáltico não convencional

A adição de polímeros ao *CAP* vem sendo estudado desde 1969 (XIAOHU E ISACSSON, 2001), verificando-se melhora nas propriedades, como resistência à fratura a baixas temperaturas e ao escoamento sob condições de aquecimento elevado (VARMA *et al.*, 2002). França, Espanha, Alemanha e EUA são países onde as pesquisas estão avançadas. Em 1970, no Texas, testes foram realizados com a incorporação de borracha de pneu ao cimento asfáltico. Atualmente, existe uma grande variedade de polímeros que estão sendo usados na indústria de pavimentação (LEWANDOWSKI, 1994; XIAOHU E ISACSSON, 2001).

Yildirim (2007) apresenta de forma resumida, alguns modificadores do ligante asfáltico utilizados no asfalto não convencional: borracha natural que melhora a resistência à deformação e a ductilidade³, mas é sensível à decomposição e apresenta problemas de compatibilidade; polímeros que melhoram a ductilidade a baixas temperaturas, aumentam a viscosidade, melhora a recuperação elástica e as propriedades de coesão e adesão.

Estudos mostram uma melhoria nas propriedades físicas e mecânicas do cimento asfáltico convencional com a adição do polímero SBS (LEITE, 1999; COSTA, 2002; WEN *et al.*, 2002; LUCENA *et al.*, 2003). Muitos pesquisadores, tem preparado blendas de betume com uma variedade de polietileno (FAWCETT *et al.*, 1999), porém a utilização de borrachas inservíveis, tem sido baseada em ensaios empíricos, não tendo confiabilidade nem qualidade no que diz respeito as propriedades, custo, faixa de temperatura de uso, reologia, melhoria da adesão agregado-asfalto, durabilidade, etc. Leite (2012) afirma que os resíduos requerem estudo prévio, de forma a não prejudicar o desempenho e a durabilidade do pavimento.

Portanto, devido o crescente interesse na utilização do asfalto modificado, pesquisadores têm buscado realizar estudos das propriedades químicas, térmica e reológicas deste compósito, onde o grau de melhoria, as vantagens, o custo, dependem das necessidades do local onde serão

³ Dúctil: material sem apresentar deformação plástica apreciável antes da fratura (PETROPOL, 2013).

aplicadas, bem como variações térmicas, cargas mecânicas em que o trecho será submetido, potencial para deformação permanente ou fadiga.

Para que a modificação do ligante asfáltico seja viável, é necessário que o polímero seja resistente à degradação nas temperaturas usuais de utilização, misture-se adequadamente, melhore as características de fluidez a altas temperaturas, sem que o ligante fique muito viscoso para a preparação e espalhamento, nem tão rígido ou quebradiço a baixas temperaturas.

2.2 CLASSIFICAÇÃO DO ASFALTO QUANTO À APLICAÇÃO

Segundo Godoi (2011), o asfalto pode ser classificado em asfalto natural (AN), asfalto diluído do petróleo (ADP), emulsão asfáltica do petróleo (EAP), asfalto do petróleo (AP), asfalto oxidado de uso industrial, asfalto modificado por polímeros (AMP), asfalto modificado por borracha de pneus (AMB). O AP, pode ser produzido nos seguintes estados: sólido, semi-sólido a temperatura baixa, viscoelásticos a temperatura ambiente e líquido a altas temperaturas.

2.2.1 Asfalto diluído do petróleo (ADP ou *Cut-Backs*)

Produzido a partir do CAP e diluentes, sendo aplicados em temperaturas mais baixas. Serviços que utilizam ADP são macadames betuminosos, tratamentos superficiais, pré-misturado a frio, imprimação, impermeabilizante (PETROBRÁS, 2008). São classificados em: Cura Rápida (CAP + fração leve, gasolina); Cura Média (CAP + fração média, querosene); Cura Lenta (CAP + fração pesada, óleo diesel).

As especificações brasileiras segundo a DNC 43/97 contemplam o ADP tipo cura média (CM), a partir das viscosidades, ensaio de destilação, percentagem de água, etc. Os CM-30 e CM-70 têm o mesmo tempo de cura, porém com viscosidades diferentes na mesma temperatura.

2.2.2 Emulsão asfáltica do petróleo (EAP)

São misturas tipo dispersão⁴ coloidais de cimento asfáltico em fase aquosa estabilizada com tensoativos. O tempo de ruptura depende da quantidade e do tipo do agente emulsificante e a viscosidade depende principalmente da qualidade do ligante residual. A quantidade de asfalto pode variar entre 60 a 70% (PETROBRÁS, 2013). A EAP é constituída de fase ligante (60% CAP) e de fase aquosa (40%), obtidas combinando com água e asfalto aquecido, em um meio agitado, e na presença dos emulsificantes, que proporcionam estabilidade ao conjunto e favorecem a dispersão e revestimento dos glóbulos de betume de uma película protetora, mantendo-os em suspensão. Os emulsificantes utilizados na fabricação das EAP são divididos em: Catiônicos e Aniônicos. Os CAPs moles são os mais utilizados na fabricação das emulsões, embora os procedimentos mais modernos contemplem também os asfaltos mais duros (IME, 2012).

2.2.3 Cimento asfáltico do petróleo (CAP)

Segundo Leite (1989), é um material negro, pegajoso, semi-sólido e bastante viscoso. Compõe-se principalmente de moléculas complexas de hidrocarbonetos, oxigênio, nitrogênio, enxofre e metais. É classificado pelo seu “grau de dureza” no ensaio de penetração, ou pela viscosidade, retratado no *BROOKFIELD*. São obtidos por evaporação natural de depósitos localizados na superfície da terra, ou por destilação em unidades industriais especialmente projetadas (SENÇO, 1997). Segundo Morilha Júnior (2004), é um material termoplástico, adesivante, semi-sólido a temperatura ambiente e viscoelástico.

Para Bauer (2000), são materiais termoplásticos, variando a consistência de firme a duro, em temperaturas normais, e que devem ser aquecidos até atingir a condição de fluidos, convenientes ao seu emprego.

⁴ Dispersão: Divisão de pequenas granulometrias de partículas de uma resina ou de um sólido em suspensão em outro material (PETROPOL, 2013).

Para Balbo (2007), o CAP é composto por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, quanto mais saturados, menor a viscosidade, quanto mais aromáticos, melhores as propriedades físicas, quanto mais resinas melhor a ductilidade e quanto mais asfaltenos, maior a viscosidade do asfalto. O CAP constitui material susceptível a variação da temperatura, o que aumenta conforme a temperatura mais elevada o seu fluxo viscoso, permitindo que seja misturado com outros materiais. Em temperaturas baixas, o CAP torna-se um sistema sólido, com ruptura vítrea ou frágil (BALBO, 2007). Segundo Specht (2004), o CAP é um material viscoelastoplástico, em altas temperaturas, acima de 100°C, ao ser carregado se deforma e não retorna ao estado original quando cessada a solicitação, caracterizando um comportamento plástico.

2.2.3.1 Processo de fabricação do CAP

É feito através do refinamento do petróleo e constitui o resíduo da torre de destilação a vácuo, por meio da inserção de petróleo pré-aquecido na torre de destilação, e o aquecimento a uma temperatura entre 300°C e 350°C, onde separam-se a gasolina e o gasóleo do restante que é o CAP, ou seja, a sobra da destilação (JOHN *et al.*, 2000). A quantidade de CAP contida num petróleo varia de 10% a 70%. O processo de refinamento depende de alguns fatores como tipo e rendimento do asfalto, caso o rendimento seja alto ou médio, usa-se a destilação a vácuo, tendo um rendimento baixo utiliza-se destilação atmosférica (MARQUES, 1999).

2.2.3.2 Especificações empíricas para avaliação do CAP

As propriedades reológicas podem influenciar no desempenho das misturas asfálticas durante o processo de usinagem, compactação e serviço. Devido este fato, incluem-se alguns testes reológicos nas especificações vigentes no Brasil, regulamentadas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP). Um programa desenvolvido em 1987 nos Estados Unidos estabeleceu novas especificações para os ligantes asfálticos, o *Strategic Highway Research*

Program (SHRP) e as especificações resultantes foram denominadas *Superior Performance Pavements* (SUPERPAVE) (SHRP, 1994; MOTTA *et al.*, 1996).

Segundo a ANP (2006), as especificações brasileiras para CAP PURO, estão, conforme Tabela 2.1, e de acordo com a nova especificação brasileira.

Tabela 2.1. CAP utilizado conforme a nova especificação brasileira.

CARACTERÍSTICAS	UNID	VALORES				MÉTODOS	
		CAP 30-45	CAP 50-70	CAP 85-100	CAP 150-200	ABNT NBR	ASTM
Penetração (100g, 5s, 25 °C)	Dmm	30-45	50-70	85-100	150-200	6576	D 5
Ponto de Amolecimento SAYBOLT-FUROL	°C	52	46	43	37	6560	D 36
A 135°C, MÍNIMO	S	50	141	110	80	14950	E 102
A 150°C, MÍNIMO		40-70	50	43	36		
A 177°C, MÍNIMO			15-60	15-60	15-60		
BROOKFIELD	Cp						
A 135°C, SP 21min 20rpm		374	274	274	155	15184	D 4402
A 150°C, SP 21min		203	112	97	81		
A 177°C, SP 21min		26-133	28-114	28-114	28-114		
Índice de susceptibilidade térmica (10)		(-1,5) a (+ 0,7)	(-1,5) a (+ 0,7)	(-1,5) a (+ 0,7)	(-1,5) a (+ 0,7)	-	-
Ponto de Fulgor, mín.	°C	235	235	235	235	11341	D 92
Solubilidade em Tricoetileno mínimo	% em massa	99,5	99,5	99,5	99,5	14855	D 2042
Ductibilidade a 25°C, mín	cm	60	60	60	60	6293	D 113
Efeito do calor e do ar (RTFOT) A 163°C, 85 min.						-	-
Variação em massa, Max	%	0,5	0,5	0,5	0,5		D 2872
Ductibilidade a 25°C, mín.	cm	10	20	50	50		D 113
Aumento do Ponto de Amolecimento, máximo	°C	8	8	8	8	6560	D 36
Penetração retida, mín.	%	60	55	55	50	6576	D 5

Fonte: Bernucci *et al.*, (2006).

2.2.3.3 Viscosidade do CAP

Segundo Barnes *et al.*, (1989), viscosidade, é relativo à resistência ao escoamento. Portanto, a tensão de cisalhamento, requerida para produzir o escoamento é proporcional à taxa de cisalhamento, onde a constante de proporcionalidade é por definição, a viscosidade do fluido, conforme a Equação (2.1), conhecida como Lei de Newton para viscosidade.

$$\tau = \eta \, dy/dt \quad (2.1)$$

τ = Tensão de cisalhamento

η = coeficiente de viscosidade [N/m²] / [1/s] = Pa.s.;

dy/dt = taxa de cisalhamento.

Segundo Leite (1999), para o tempo de carregamento muito longo e temperaturas acima de 100°C, o CAP apresenta comportamento de líquido viscoso newtoniano. Sendo que a viscosidade de um fluido depende do tamanho, da forma e da natureza química de suas moléculas. A viscosidade dos líquidos newtonianos decresce com o aumento da temperatura, de acordo com a equação de Arrhenius (BARNES *et al.*, 1989) conforme a Equação 2.2.

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

η = coeficiente de viscosidade [N/m²]/[1/s] = Pa.s;

A = constante específica do líquido;

e = constante;

B = constantes específicas do líquido;

T = temperatura absoluta.

O tipo mais comum de deformação dos fluidos é por cisalhamento simples, o qual gera um escoamento caracterizado pelo movimento relativo das camadas ou moléculas do fluido devido à ação da força externa. A determinação da viscosidade tem importância na análise do CAP modificado, devido, um pavimento asfáltico, antes de ser colocado em serviço, passa pelas etapas de mistura, lançamento e compactação. Nessa etapa, o CAP deve apresentar o comportamento de um fluido newtoniano, facilitando sua mistura com os agregados e aumentando a eficiência de compactação.

Devido à capacidade de aglomeração quando aquecido, o CAP atua como um lubrificante e mistura-se ao agregado e ao esfriar, possui propriedade aglutinante e adesivante que mantém unidos os agregados. Yildirim *et al.*,

(2000) mostraram que os CAPs são fluidos newtonianos a altas temperaturas enquanto os modificados por polímeros são não newtonianos, com características pseudoplásticas. Portanto, a relação entre viscosidade e temperatura para os ligantes modificados pelo mesmo procedimento adotado para CAP puro é inviável. A susceptibilidade à temperatura e tempo de carregamento de um CAP é uma variável importante no desempenho de pavimentos, devendo ser quantificada por ensaios reológicos (ODA, 2000).

2.2.3.4 Propriedade reológica do CAP

Pinto (1991) definiu a reologia dos materiais, como o estudo da deformabilidade dos materiais quando submetido à ação de uma tensão, levando em consideração o tempo de aplicação do carregamento. Conclui-se que as propriedades reológicas, comportamento elástico e viscoso do ligante asfáltico são funções diretas da temperatura e do tempo de aplicação da tensão e a deformação resultante.

A teoria clássica define um sólido elástico como um material que exibe uma tensão proporcional a uma deformação. No outro extremo existem os fluidos perfeitamente viscosos chamados de fluidos newtonianos, que exibem a tensão proporcional à taxa de deformação e não deformação (BRETAS E D'AVILA, 2000). Segundo o DNIT (1998), as propriedades reológicas de um CAP variam com a variação da temperatura, mas a forma dessa variação é desigual, pois varia de forma personalizada em cada CAP, por ser função de dependência direta da sua susceptibilidade térmica, que por sua vez, depende diretamente da constituição química e da forma como as micelas e o meio intermicelar se arrumam para atingir o equilíbrio coloidal estável.

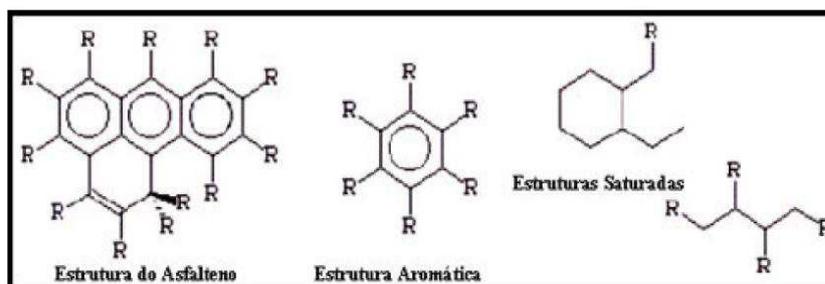
Em princípio, as propriedades reológicas desejadas para o asfalto podem ser conseguidas mudando a composição química usando um aditivo ou modificação por reação química. Muitos tipos de polímeros são aproveitáveis, entretanto, não há um polímero universal e uma seleção deveria ser feita de acordo com as necessidades (LU *et al.*, 1999). Ainda segundo Lu *et al.*, (1999), *apud* Negrão (2006), as propriedades reológicas do cimento asfáltico exercem influência no desempenho das misturas asfálticas tanto na fase de

sua preparação que inclui mistura e compactação, quanto na fase de execução de serviço. Estas propriedades são regidas pelas forças moleculares, as quais são função da composição química.

2.2.3.5 Composição química do CAP

A composição química do CAP tem grande influência no desempenho físico e mecânico das misturas asfálticas, sendo maior nos processos de incorporação dos agentes modificadores. É importante para o esclarecimento das propriedades reológicas. De acordo com Jada *et al.*, (2002) o CAP é um sistema coloidal constituído por duas fases distintas: os maltenos, mais leves e em maior proporção e os asfaltenos. Esse último apresenta um número significativo de anéis aromáticos, cadeias alquílicas e cicloalquílicas, além de grupos polares contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio (MURGICH *et al.*, 1996). A fração de asfaltenos é solúvel em tolueno e insolúvel em n-pentano. A fração de maltenos é solúvel em n-pentano (GONZALES *et al.*, 1987). A Figura 2.1, mostra a estrutura química típica do asfalteno.

Figura 2.1. Estrutura química do asfalteno.



Fonte: Gonzales *et al.*, (1987).

O estudo desenvolvido por Yen (1994) mostrou que a fração asfalteno contribui para o entendimento do processo de interação entre o asfalto e o agregado. Os compostos polares, sulfóxidos, ácidos carboxílicos, metais e os heteroátomos do asfalteno atuam como bases de Lewis, ligando-se aos sítios deficientes de elétrons do mineral, que correspondem aos cátions.

A adesão asfalto-agregado é o resultado da atração polar entre ácidos e bases de Lewis (RIBEIRO, 2006, GOODRICH *et al.*, 1985). Os CAPs constituídos de hidrocarbonetos, especificamente os naftênicos, aromáticos e

parafínicos tem uma composição química muito complexa com número de átomos de carbono por molécula variando de 20 a 120 (*apud* WHITEOK, 2003).

As ligações químicas que ocorrem no asfalto são as ligações π - π , ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, covalentes, que são responsáveis pela propriedade física e química. As moléculas aromáticas são responsáveis pelas ligações π - π .

Nas moléculas contendo heteroátomos formam-se ligações de hidrogênio e as forças de Van der Waals encontradas nas ligações intermoleculares das cadeias alifáticas (LUCENA, *et al.*, 2005). Shell (2003), afirma que pode apresentar 90% a 95% de hidrocarbonetos e, 5% a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais) unidos por ligações covalentes. Para Samanos (1985) *apud* Leite (1999), a composição varia com a fonte do petróleo, com as modificações induzidas nos processos de refino e durante o envelhecimento na usinagem e em serviço. Na Tabela 2.2 a composição conforme origem.

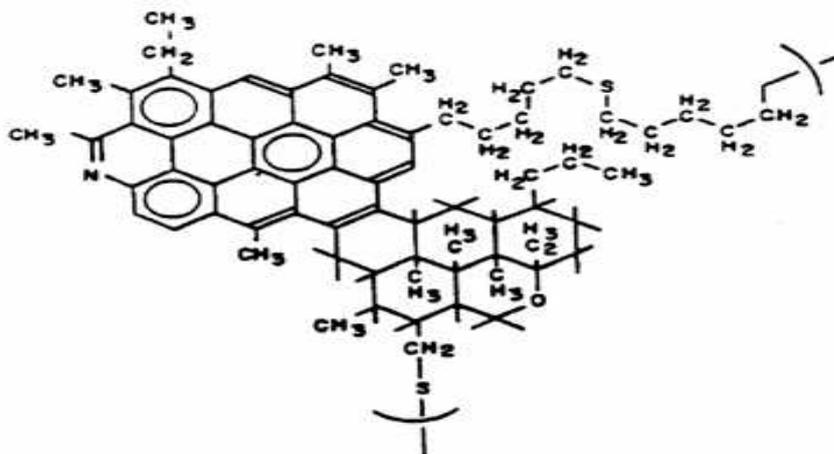
Tabela 2.2. Composição química de alguns ligantes asfálticos.

Origem	Mexicano	Boscan Venezuela	Califórnia Estados Unidos	Cabiúnas BRASIL	Cabiúnas BRASIL	Árabe Oriente Médio
Refinaria	-	RLAM Bahia	-	REGAP MG	REGAP SP	REDUC RJ
Carbono %	83,8	82,9	86,8	85,5	85,4	83,9
Hidrogênio %	9,9	10,4	10,9	11,5	10,9	9,8
Nitrogênio %	0,3	0,8	1,1	0,9	0,9	0,5
Enxofre %	5,2	5,4	1,0	0,9	2,1	4,4
Oxigênio %	0,8	0,3	0,2	0,2	0,7	1,7
Vanádio ppm	180	1.380	4	38	210	78
Níquel ppm	22	109	6	32	66	24

Fonte: Leite (2003).

Segundo Leite (1999), o cimento asfáltico brasileiro tem baixo teor de enxofre e de metais como níquel, vanádio e ferro, e alto teor de nitrogênio. A estrutura interna do CAP depende da fonte e do processo de refino que o originou (MÔNACO *et al.*, 2002). Na Figura 2.2 seguinte, pode-se ver a estrutura hipotética de uma molécula de asfalto (LEITE, 2003).

Figura 2.2. Estrutura hipotética de uma molécula de asfalto.



Fonte: Leite (2003).

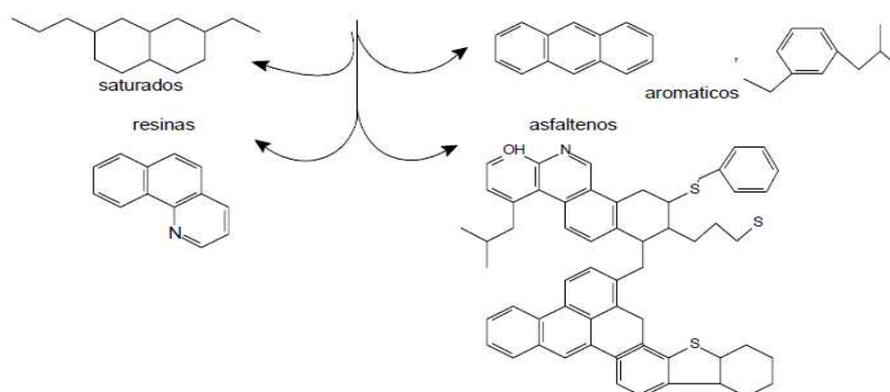
2.2.3.6 Modelos aplicados ao estudo do CAP

O conhecimento da química do CAP é importante, no esclarecimento dos processos que ocorrem na pavimentação asfáltica, para isto são aplicados vários modelos de análise e estudos da composição e estrutura química, a exemplo do método SARA, YEN (Micelas) e o SHRP.

2.2.3.7 Modelo SARA

Tipo de fracionamento químico, empregado na Europa, EUA, que separa o CAP em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, conforme a Figura 2.3.

Figura 2.3 Composição do CAP pelo método SARA



Fonte: Leite (2003).

Neste modelo, os saturados, são cadeias retas e ramificadas de hidrocarbonetos, sendo óleos viscosos não-polares transparentes, compondo de 5% a 20% dos asfaltos, agem no sentido de influenciar negativamente a susceptibilidade térmica. Os componentes aromáticos são de baixa massa molar e em maior proporção no asfalto, constituindo de 40% a 65% do total, contribuindo para a melhoria de propriedades físicas.

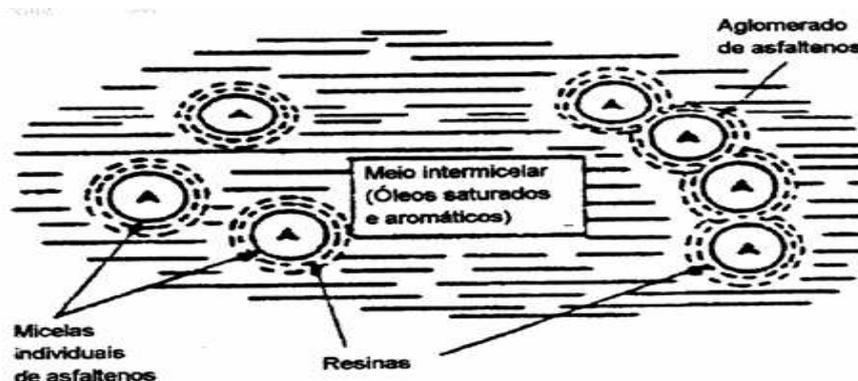
As resinas melhoram a ductibilidade e dispersão dos asfaltenos, são compostos polares e polarizáveis poliaromáticos, com alto teor de heteroátomos e envolvem os asfaltenos impedindo a floculação. Os asfaltenos são hidrocarbonetos de peso molecular elevado, contendo maior teor de heteroátomos, apresentando-se, quando isolado, na forma sólida, quebradiça, preta, de alta viscosidade e quimicamente semelhante às resinas (CASTRO, 2003). Em geral os asfaltenos constituem de 5% a 25% do CAP (SHELL, 2003). A quantidade de asfaltenos tem efeito nas características reológicas do CAP, quanto maior o percentual, mais duro e mais viscoso será o ligante asfáltico, embora se deva considerar a forma do asfaleno, sendo maior o efeito sobre a reologia quanto mais esférica for à partícula (BERNUCCI *et al.*, 2006).

Os asfaltenos contribuem para o aumento da viscosidade, tornando os asfaltos menos susceptíveis as variações de temperatura (MORALES; PARTAL; NAVARRO, 2004). Segundo Corbett e Petrovski (1978), as propriedades do cimento asfáltico podem ser relacionadas com essas frações.

2.2.3.8 Modelo de YEN (Modelo de Micelas)

Segundo Yen (1991), o CAP pode ser considerado uma dispersão coloidal de asfaltenos em saturados e aromáticos, circundados por resinas que agem como agentes peptizantes. Um colóide é uma mistura que consiste de grandes moléculas simples, dispersas em uma segunda substância (LEITE, 1999; HUNTER, 2000). Uma micela é um aglomerado de moléculas em uma solução coloidal. O Modelo de Micelas é representado na Figura 2.4 abaixo.

Figura 2.4. Representação da estrutura coloidal do cimento asfáltico.



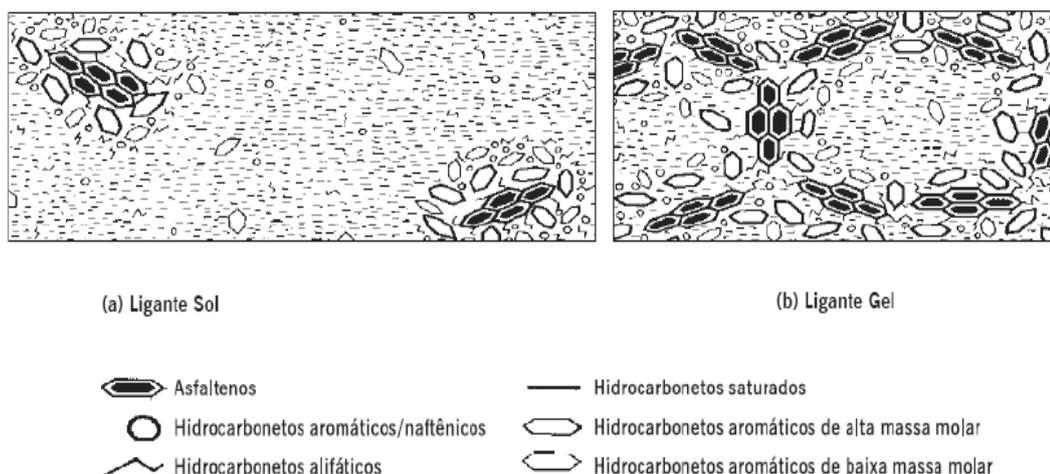
Fonte: Modelo de Yen ou Modelo de Micelas (YEN, 1991 *apud* LEITE 2003).

A variação da temperatura pode modificar o equilíbrio, alterando o comportamento viscoelástico. Segundo Bernucci *et al.*, (2006), em presença de quantidade suficiente de resinas e aromáticos, os asfaltenos formam micelas com boa mobilidade e resultam em ligante tipo SOL, porém, se as frações não estão balanceadas, ocorreu formação de estruturas de pacotes de micelas com vazios internos em ligantes de comportamento conhecido como GEL, sendo um exemplo desse tipo, os asfaltos oxidados utilizados em impermeabilizações.

Ramos *et al.*, (1995) dizem que os asfaltos tipo SOL apresentam maior suscetibilidade térmica por terem óleos intermicelares muito aromáticos, o que os torna mais moles, menos resistentes à aplicação direta das cargas, porém mais suscetíveis a um pleno retorno à posição original após a aplicação da carga. Asfaltos tipo GEL são mais resistentes à aplicação das cargas e menos suscetíveis ao retorno, conseqüentemente são mais propensos ao trincamento.

Segundo Lucena (2005), o CAP tipo GEL, se dilui (peptiza) energicamente em temperaturas mais altas que tipo SOL, garantindo uma menor susceptibilidade térmica e ponto de amolecimento mais alto, o seu fluxo é dificultado pela presença dos aglomerados micelas, exibe comportamento de um fluido não-newtoniano e ajuda o revestimento a resistir a aplicação da carga, mas dificulta o retorno das micelas a posição original. A Figura 2.5 mostra as composições do asfalto tipo SOL/GEL.

Figura. 2.5. Representação esquemática do ligante asfáltico de comportamento SOL e GEL.



Fonte: Shell (2003).

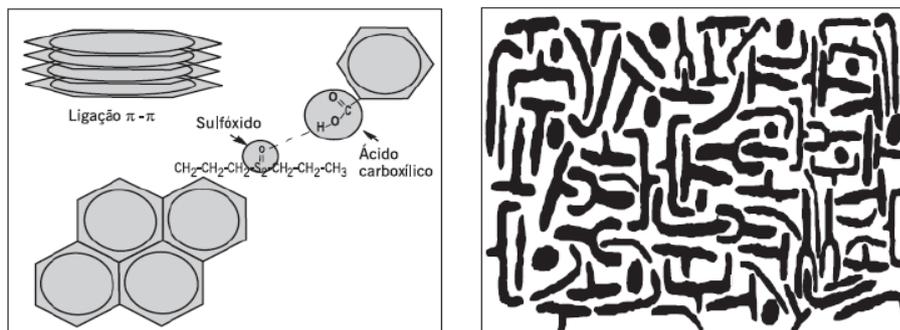
Em suma, no modelo de micelas, o CAP não é uma verdadeira solução, mas um sistema coloidal que consiste em micelas denominadas asfaltenos de grande peso molecular dispersa ou dissolvida num meio oleoso de menor peso molecular denominado maltenos.

2.2.3.9 Modelo estrutural SHRP (*Strategic Highway Reserch Program*)

Segundo Lucena (2005), o modelo estrutural do programa SHRP não considera o conceito de asfaltenos e maltenos de Yen (1991) e classifica os compostos constituintes do ligante asfáltico em polares e apolares. O SHRP, ressalta que o cimento asfáltico é uma matriz molecular tridimensional formada por moléculas polares dentro de moléculas neutras (apolares).

A natureza tridimensional torna o asfalto elástico, porém aplicando-se uma tensão, de comportamento mecânico ou térmica, logo as ligações fracas se rearrajam e o asfalto experimenta deformações permanentes. O modelo SHRP, conforme a Figura 2.6, assume que o cimento asfáltico é composto por várias moléculas polares e apolares numa fase unidas por fortes ligações covalentes e ligações fracas tipo as forças de atração intermoleculares.

Figura 2.6. Modelo de estrutura de cimento asfáltico proposto pelo SHRP.



Fonte: SHRP (2001) *apud* LEITE (2003).

Os grupos polares interagem formando ligações fracas, constantemente quebradas e reformuladas num modelo dinâmico. A compatibilidade dos grupos polares e apolares, ou o grau no qual um pode se dissolver no outro, é controlado pela aromaticidade relativa às duas frações, onde é possível perceber que ao invés de estruturas micelares organizadas esse modelo leva em consideração as interações existentes entre substâncias anfóteras, ou seja, que contêm grupamentos ácidos e básicos juntos, que vão controlar a viscosidade⁵ do ligante no asfalto (SHRP, 2001 *apud* LEITE, 2003).

2.2.3.10 Propriedades físicas do CAP

As propriedades físicas do asfalto estão associadas à sua temperatura (BERNUCCI *et al.*, 2006). Em temperaturas muito baixa as moléculas não têm condições de se moverem umas em relação às outras e a viscosidade fica elevada, uma condição térmica que faz o ligante se comportar quase como um sólido. Em contrapartida, quando a temperatura aumenta que permite a movimentação das moléculas, a viscosidade baixa. Em temperaturas altas, o ligante se comporta como um líquido, sendo que essa transição é reversível.

A pavimentação baseia-se nas propriedades físicas para a caracterização do desempenho, algumas propriedades são resultado também da composição química. As mais importantes propriedades físicas são: Durabilidade ou capacidade do asfalto, exposto as intempéries ou oxidação,

⁵ Viscosidade: Medida da resistência de um material ao fluxo devido à fricção interna que uma camada causa em outra que esta em movimento; a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento. Viscosidade é constante para um fluido newtoniano, porém variável para polímeros que são não newtonianos. (PETROPOL, 2013).

preservar suas características; Termoviscoplasticidade, à medida que encontra temperaturas elevadas tornam-se menos viscosos e Adesividade.

Segundo a ANP (2005), as características físicas do CAP deverão ser determinadas de acordo com os ensaios de: penetração, ponto de amolecimento, *BROOKFIELD*, fulgor, ductibilidade e variação de massa.

2.2.3.11 Módulo de deformação do CAP

O módulo de deformação é a relação entre tensão *versus* deformação em função do tempo de carregamento e da temperatura que pode ser empregada para explicar o conceito de rigidez de um cimento asfáltico. Conforme Castro (2003), o CAP é um material complexo e que apresenta um comportamento viscoso, caracterizado pela redução da rigidez para longos períodos de aplicação de carga, e susceptibilidade térmica, caracterizada pela alteração de propriedades em função da temperatura.

Após o descarregamento, ocorre a recuperação da deformação elástica, sendo essencial um tempo para a recuperação da deformação elástica retardada. A componente viscosa constitui a deformação permanente. Portanto, o módulo de rigidez, serve para caracterizar a dependência da sua deformabilidade da temperatura e do tempo de aplicação de carga, de acordo com a Equação 2.3 abaixo.

$$(S)_{t, T} = \left(\frac{\sigma}{\epsilon} \right)_{t, T} \quad (2.3)$$

S = Módulo de Rigidez;

t = Tempo;

σ = Tensão de tração aplicada num tempo t;

ϵ = Deformação específica verificada a uma temperatura T.

T = Temperatura.

Segundo Pinto (1991), o módulo de rigidez é uma extensão do conceito do módulo de Young⁶ adaptada para o estudo dos materiais viscoelásticos. O módulo de Young é uma propriedade intrínseca dos materiais de comportamento elástico-linear. O módulo de rigidez foi definido para caracterizar o comportamento reológico dos asfaltos, que possuem dependência da temperatura e do tempo de carregamento. Na engenharia rodoviária, a zona de transição entre o comportamento elástico e o viscoso é importante, pois é o tempo de aplicação de carga que melhor se assemelha àqueles encontrados nas rodovias pavimentadas (PINTO, 1991).

De acordo com Lu *et al.*, (1996) *apud* Negrão (2006), para baixas temperaturas ou em altas frequências de carregamento, o cimento asfáltico apresenta um comportamento de sólido elástico. Com a elevação da temperatura ou quando a frequência de carregamento é reduzida, prevalece o comportamento viscoso do asfalto. Para condições de temperaturas suficientemente altas ou em longo tempo de aplicação de cargas, o asfalto apresenta as características de um líquido newtoniano e pode ser relatado por um valor de viscosidade, qualquer que seja a frequência de carregamento.

2.2.3.12 Impurezas do cimento asfáltico do petróleo

O cimento asfáltico, como o usado em pavimentação asfáltica, deve consistir praticamente em betume puro, as impurezas não são constituintes de cimentação ativa e podem ser prejudiciais ao desempenho do CAP. Alguns ensaios são relativos à pureza do asfalto, como por exemplo, a solubilidade em tricloroetileno e o ensaio de aquecimento a 175°C.

Os asfaltos refinados são betumes quase puros e usualmente mais de 99,5% solúveis em tricloroetileno. As impurezas, quando existentes são inertes, a exemplos da areia e argilas. Ao deixar a refinaria, o CAP é, normalmente, isento de água ou umidade, contudo, os veículos de transportes dos asfaltos podem conter umidade nos seus tanques, contaminando, caso existir traço de água, isto causará espuma quando aquecido até 175°C. O ensaio de espuma do cimento asfáltico é relativo à segurança e mensura o grau de pureza.

⁶ Módulo de Young: razão, dentro do limite elástico ou limite de linearidade da curva tensão-deformação, entre tensão aplicada e deformação (PETROPOL, 2013).

2.2.3.13 Processo de envelhecimento do CAP

O ligante asfáltico, como outras substâncias orgânicas, é afetada pela presença de oxigênio, pela radiação ultravioleta e por variações de temperatura (WHITEOAK, 1990). O grau de oxidação depende da temperatura, superfície e tempo de exposição, 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: na usinagem da mistura asfáltica e representa cerca de 60% do envelhecimento; a segunda durante a estocagem, transporte, espalhamento e compactação, representando cerca de 20% do envelhecimento total; e a terceira etapa na vida útil do revestimento representando cerca de 20% do envelhecimento total (MORILHA, 2004).

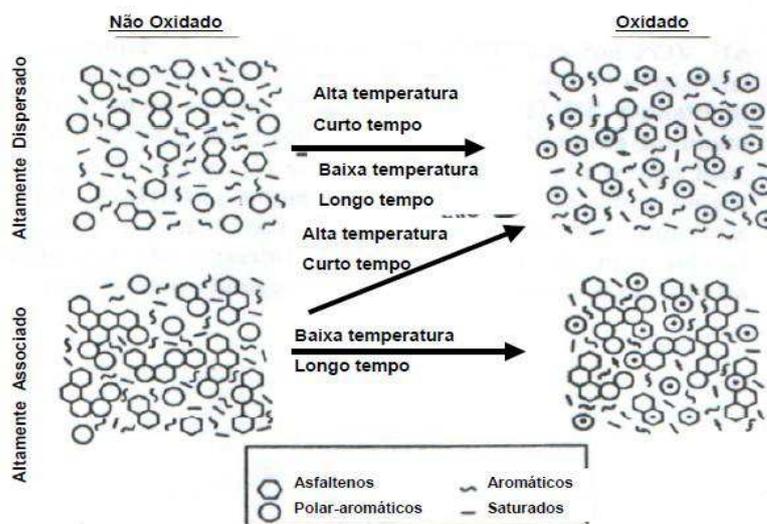
O envelhecimento total é responsável pela alteração de suas características físicas, químicas e reológicas (TONIAL, 2001) e nos asfaltos são endurecidos, o que afeta diretamente o desempenho destes (SHENOY, 2002). O processo de envelhecimento do CAP se caracteriza como fator complicador, em termos de frações do asfalto, ocorre pela oxidação de moléculas polarizáveis dos maltenos, que se tornam polares, e passam a fazer parte da fração asfaltenos (NEGRÃO, 2006).

Com isso, ao longo da vida do ligante no pavimento, vai gradativamente aumentando a quantidade de asfaltenos e diminuindo a quantidade de maltenos. Isto leva o CAP a um endurecimento gradativo, já que o equilíbrio coloidal está permanentemente se deslocando no sentido do aumento das propriedades GEL, e o CAP vai ficando com a susceptibilidade térmica menor (NEGRÃO, 2006). Há muitos mecanismos envolvidos no envelhecimento do ligante asfáltico, porém dois são mais relevantes: a perda de componentes voláteis saturados e aromáticos e a reação química do asfalto com o oxigênio do ar. No entanto, há uma complexidade para a avaliação do envelhecimento nessas diversas fases de utilização, sendo referida mais simplesmente a avaliação de seu efeito nas características físicas, que levam ao endurecimento

do ligante asfáltico verificado pela diminuição da penetração e aumento do ponto de amolecimento e da viscosidade.

Silva *et al.*, (2004) mostraram que o envelhecimento do ligante asfáltico é explicado através de quatro mecanismos: oxidação, endurecimento exsudativo, endurecimento físico e perda de voláteis. Um modelo de oxidação do CAP foi proposto por Petersen *et al.*, (1993), sugerindo que fatores físico-químico dominam a cinética de oxidação na maioria dos cimentos asfálticos. Quanto à temperatura oxidativa é aumentada, as moléculas polares são mobilizadas pela associação da microestrutura, tornando a maior parte destas disponíveis para a oxidação. A baixa temperatura, as moléculas reativas são imobilizadas pela associação, que fisicamente inibe a oxidação. A Figura 2.7 mostra o modelo de envelhecimento oxidativo do CAP, não oxidado e oxidado.

Figura 2.7. Modelo de envelhecimento oxidativo do CAP.



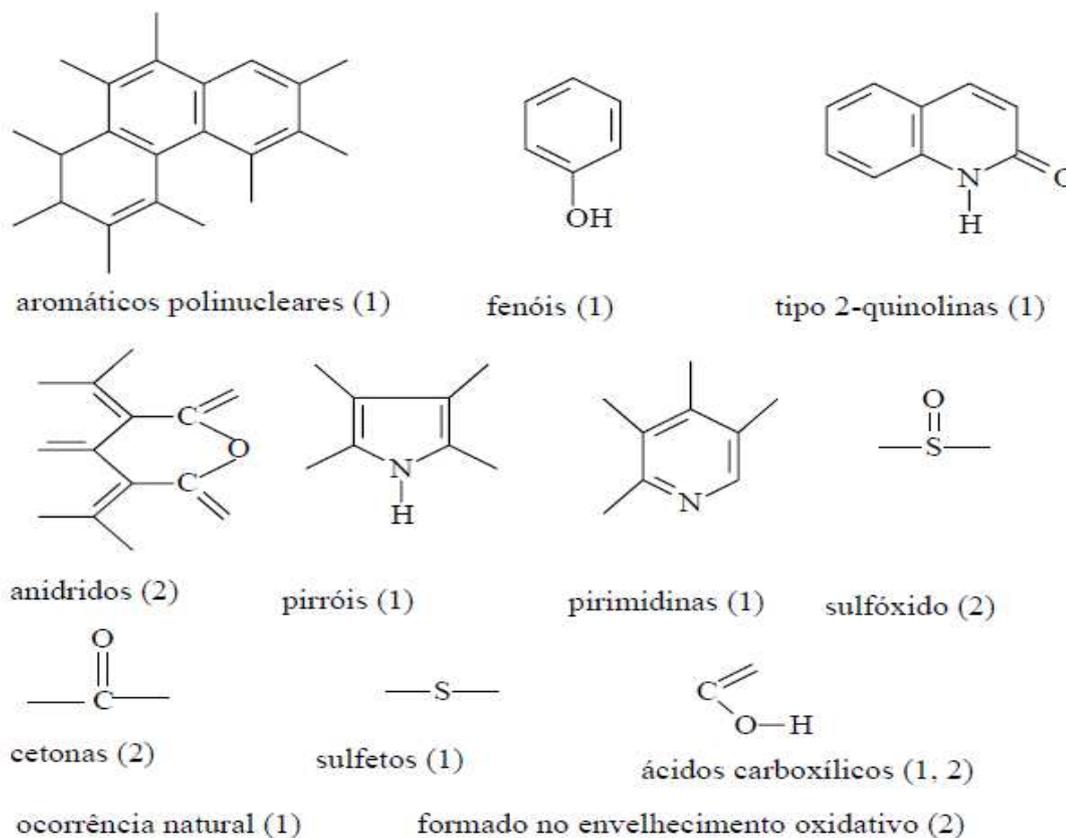
Fonte: Petersen *et al.*, (1993).

O endurecimento oxidativo do CAP contribui para a deterioração de pavimentos asfálticos (PETERSEN, 1984). Esse endurecimento é atribuído à introdução de grupamentos funcionais que aumentam as interações das moléculas no CAP. Segundo Lucena (2005), alguns ensaios simulam condições às quais os ligantes asfálticos são submetidos durante o processo de usinagem e vida em serviço tais como a estufa de filme rotativo (RTFOT) que simula a usinagem, o processo em vaso de pressão (PAV) que simula o

endurecimento oxidativo ao longo da vida útil do pavimento. Lucena (2005), afirma ainda que, as alterações químicas e reológicas ocorridas após o envelhecimento dos ligantes asfálticos podem ser monitoradas por FTIR, ressonância magnética nuclear, ensaios dinâmicos-mecânicos (DSR). Outros fatores adicionais que podem ser considerados para envelhecimento dos CAP são: efeitos da luz, água, reações química com os agregados.

Balbo (2007), afirma que em função de temperaturas excessivas, quanto mais calor, maior a oxidação é sofrida, tornando o material mais viscoso e quebradiço, quanto mais frio, maior a retração térmica, resultando na fissuração do ligante asfáltico. A perda de voláteis no ligante é baixa e de pouca importância no processo de envelhecimento. Alguns subprodutos são gerados no envelhecimento do CAP, tais como: cetonas, sulfóxidos, etc., conforme a Figura 2.8, são considerados os maiores produtos de oxidação formados durante o envelhecimento oxidativo dos ligantes asfálticos.

Figura 2.8. Funções químicas presentes ou formadas decorrentes do envelhecimento oxidativo do cimento asfáltico.

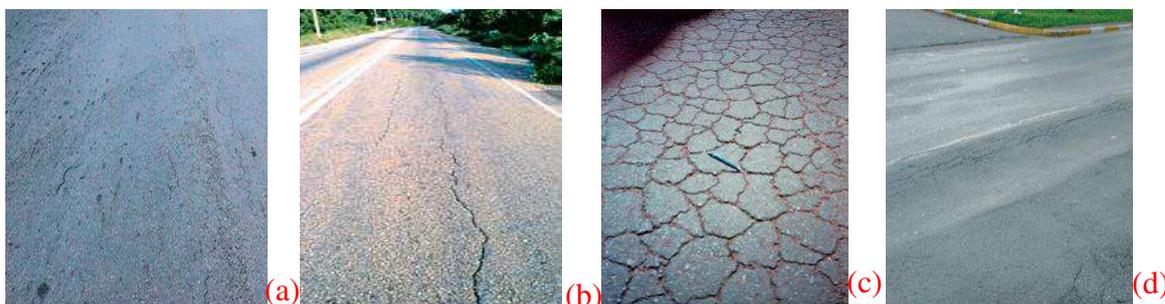


Fonte: Petersen, 1994 *apud* Lucena, 2005.

2.2.3.14 Defeitos em pavimentos asfáltico

Os defeitos podem aparecer precocemente, devido a erros, utilização pelo tráfego, intempéries, inadequações a médio e longo prazo os quais destacam-se: projeto, seleção, dosagem, falta de conservação e manutenção, conforme a Figura 2.9.

Figura 2.9 - Trincas curtas longitudinais. Causa: Falha no LA (a), Trincas longas longitudinais. Causa: Envelhecimento do LA (b), Trincas tipo couro de jacaré (J). Causa: Deficiência no teor de LAR (c) e Trilhas de roda. Causa mistura: Falha na dosagem (d).



Fonte: Bernucci *et al.*, (2006).

Em síntese, o desenvolvimento de novas tecnologias para pavimentação como a aplicação de asfalto modificado por polímeros, pode dirimir várias patologias, melhorar as propriedades térmicas, físicas e reológicas, bem como ser uma opção na aplicabilidade em rodovias, como alternativa ou solução, haja vista que o asfalto modificado, em vários casos analisados mostrou ser viável em correções e soluções para problemas decorrentes da trafegabilidade, depreciação e desgaste natural dos pavimentos.

2.3 ASFALTO MODIFICADO COM POLÍMERO (AMP)

Lucena 2005, afirma que os cimentos asfálticos produzidos pelo refino do petróleo atendem satisfatoriamente á maioria das situações as quais os pavimentos são submetidos. Contudo, nos últimos anos, as rodovias de alto volume de tráfego apresentam aumento no número de veículos médio diário, além do maior peso nos caminhões, aumento da carga por eixo e da pressão dos pneus, requerendo revestimentos betuminosos mais resistentes e técnicas construtivas mais modernas. A modificação de cimentos asfálticos por polímeros tem sido uma solução para suprir algumas deficiências do ligante e

melhorar as propriedades como a susceptibilidade térmica, resistência a deformações permanentes e a trincas térmicas (AIREY, 2003). O comportamento dos asfaltos modificados por polímeros, embora morfologicamente mais complexo que o do asfalto convencional, é paradoxalmente mais simples de ser interpretado, uma vez que é bastante influenciado pelas características do polímero, que são sempre mais bem conhecidas que as dos asfaltos (POLACCO *et al.*, 2006).

Lu e Isacson, (2001), afirmam que a propriedade da matriz asfáltica modificada por polímeros depende, diretamente das características e concentração dos polímeros e da natureza da matriz asfáltica. De maneira geral, os elastômeros são utilizados para aumentar a resistência e a flexibilidade dos pavimentos, enquanto os plastômeros aumentam a rigidez e a estabilidade (BOTARO e CASTRO, 2004). A Tabela 2.3, mostra as influências dos modificadores no comportamento da mistura asfáltica no pavimento, considerando defeitos de deformação permanente, fadiga, trincas térmicas, envelhecimento e adesividade (SHELL, 2003).

Tabela 2.3. Benefícios de diferentes tipos de modificadores de Asfaltos. (*) Símbolos significa que há benefícios.

Modificador	Deformações permanentes	Trincas térmicas	Trincas de fadigas	Dano por umidade	Envelhecimento
Elastômeros	*	*	*		*
Plastômeros	*				
Borracha de pneu	*	*	*		*
Negro de fumo	*				*
Cal				*	
Enxofre	*				
Modificadores químicos	*				
Antioxidante					*
Melhorador de adesividade				*	*
Cal hidratada				*	*

Fonte: Bernucci *et al.*, (2006).

2.3.1 Aplicação dos polímeros na modificação do asfalto

De acordo com seu comportamento mecânico, os polímeros podem ser divididos em duas categorias genéricas: elastômeros e plastômeros. Os elastômeros são materiais macromoleculares, que exibem grande resistência à deformação retornável, ou seja, resistem à deformação por alongamento e

recuperam sua forma original rapidamente ao cessar-se o esforço. Tais polímeros adicionam pouca resistência ao asfalto até que seja esticado, mas sua capacidade de recuperação elástica é diretamente proporcional ao alongamento. Os principais elastômeros utilizados na modificação do CAP são o SBS, o SIS, o látex de borracha natural e o SBR.

Os principais plastômeros utilizados na modificação de asfaltos são o copolímero⁷ de EVA, o polietileno/polipropileno, EPDM e o PVC. A função básica dos plastômeros é aumentar a consistência e reduzir a susceptibilidade térmica do asfalto e por esse motivo aumentar sua resistência a deformação permanente em temperaturas altas de serviço enquanto impede fissuras em baixas temperaturas de processo. O polímero pode contribuir para uma melhor adesão entre agregados e asfalto, diminuir a abrasão e melhorar a resistência à oxidação (ZANZOTTO e KENNEPOHL, 1996). Na incorporação do asfalto, pequenas quantidades do polímero formam uma forte rede elástica dentro do cimento asfáltico. Essa rede propicia melhorias nas propriedades de resistência ao fluxo e deformação permanente (LEITE, 1999 *apud* LUCENA, 2005). Tomé *et al.*, (2006) relata que em 1988 foi desenvolvido um polímero reativo para modificar quimicamente o asfalto, o Terpolímero Elastomérico Reativo (RET) ou Elvaloy. Polacco *et al.*, (2004) afirmam que o Elvaloy é um RET projetado para o asfalto modificado, é um polímero formado por três monômeros diferentes: Etileno, n-Butil Acrilato e Glicidil Metacrilato.

Devido a sua distribuição química, este polímero pode reagir quimicamente com os asfaltenos para formar um composto inseparável. A molécula de asfaleno possui mais de um grupo carboxila formando uma rede química, o RET reage quimicamente com este grupo carboxila formando um éster aromático. Boutevin sugeriu em 1989, a reticulação com enxofre ou peróxido para melhorar a estabilidade dos asfaltos modificados com polímero,

2.3.2 Vantagens da utilização do asfalto modificado

Gonzalez *et al.*, (2004), mostraram que a adição de polímeros ao CAP melhora suas propriedades viscoelásticas conferindo maior estabilidade ao

⁷ Copolímero: polímero derivado de mais de um tipo de monômero (PETROPOL, 2013).

pavimento. Lamontagne *et al.*, (2001), concluíram que o CAP modificado por polímeros reduz a susceptibilidade térmica e a deformação permanente induzidas pelo tráfego, aumentando a vida útil dos pavimentos. Nascimento e Reis (1999), afirmam que os elastômeros termoplásticos alteram o CAP, melhorando as propriedades sob os seguintes aspectos:

- Acrescentam elasticidade, produzindo revestimentos flexíveis, para baixas temperaturas, o ganho de elasticidade os torna menos susceptíveis a trincas, fissuras.
- Para altas temperaturas, este efeito diminui o risco de exsudação, afundamento, redução da macrotextura do pavimento;
- Obtêm-se ligante asfáltico que, para a temperatura de aplicação, apresenta viscosidade dentro dos limites recomendados pelas especificações e que apresenta elevada viscosidade;
- O ponto de amolecimento, superior ao do CAP convencional torna o módulo de rigidez menos susceptível a variações de temperaturas.

As vantagens do asfalto modificado conforme Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Principais vantagens da utilização do asfalto modificado.

TIPO	VANTAGENS
Misturas asfálticas densas	Resistência à ocorrência das deformações permanentes (trilhas-de-roda); Reduzir a espessura da camada do revestimento; e Melhorar a adesão e a coesão frente à ação da água e do tráfego.
Camadas drenantes	Resistência à ação da água e ao arrancamento do agregado pelo tráfego; Incremento na capacidade de drenagem superficial do pavimento, impedindo a formação de lâminas d'água, evitando a hidroplanagem; Diminuição do ruído, melhorando o conforto e segurança dos usuários; Maior espessura do filme asfáltico envolvendo os agregados, diminuindo o envelhecimento do LA.
Camadas de absorção de tensões	Manutenção das propriedades elásticas sob uma faixa maior de temperatura que o CAP convencional; Minimização da reflexão de trincas dos revestimentos antiga para novo; Absorver as tensões, permitindo reduzir a espessura das camadas asfálticas; Aumentar a ligação entre as camadas asfálticas.

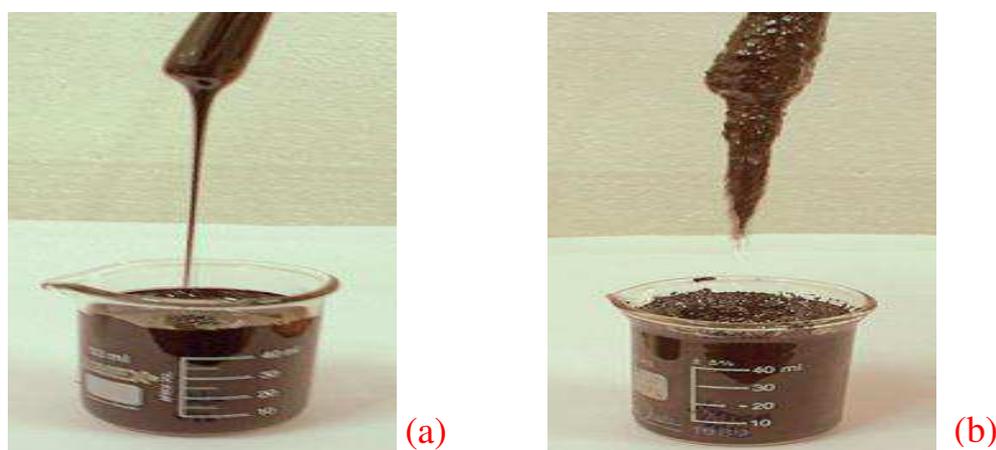
Fonte: Reis e Santo (1999).

2.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A APLICAÇÃO DO POLÍMERO AO ASFALTO NO BRASIL

O primeiro pavimento construído com CAP modificado por borracha ocorreu em 1902, em Cannes. Em 1970, no EUA, foram realizados testes com a incorporação da borracha do pneu ao CAP. Atualmente, na França, Espanha, Alemanha e EUA as pesquisas com modificação do cimento asfáltico com polímeros estão avançada. No Brasil, a adição de polímeros ao asfalto teve início em 1968, e no Nordeste, a prática é mais recente (COSTA, 2002). A intensificação ocorreu em 1974 quando uma primeira experiência de CAP modificado com resina *epóxi* foi aplicada num trecho de 275m na BR116, Rio-São Paulo, na sequência, foi feita uma aplicação, na ponte Rio-Niterói, de asfaltos com 15% de resina *epóxi* líquida mais 40% de extrato aromático e um reticulador, uma mistura que alterou o asfalto, porém inviável economicamente (BERNUCCI *et al.*, 2006).

Em 1992 foi construído um trecho com SBS na Rodovia dos Bandeirantes. A PETROBRÁS iniciou a comercialização de asfaltos modificados por SBS e SBR a partir de 1998 (LEITE, 1999). Atualmente, misturas asfalto-pneus, também são utilizadas no Brasil (Figura 2.10) são obtidas por meio do processo seco e úmido, essas misturas podem conter aditivos ou modificadores como diluentes e óleos.

Figura 2.10 – Asfalto Convencional (a) e Asfalto Borracha (Não Convencional) (b).



Fonte: Bernucci *et al.*, (2006).

O asfalto-borracha obtido pelo processo imediato, chamado de não estocável, conduz a um inchamento superficial da borracha nos maltenos do CAP o que permite o uso de borracha com maior tamanho de partículas e aumento da viscosidade. Nestes processos, não ocorre despolimerização⁸ nem desvulcanização e a agitação é feita em baixo cisalhamento.

2.4.1 Especificações brasileiras de asfalto modificado por polímeros

A partir do estudo e desenvolvimento dos ensaios físicos específicos realizados por vários institutos de pesquisa sobre asfaltos foram montadas as principais especificações de asfalto modificado por polímero no mundo, que serve como parâmetros. No Brasil, técnicos do Instituto de Pesquisa Rodoviária (IPR), juntamente com DNER elaboraram especificações, com o objetivo de padronizar o uso do asfalto-polímero para cimento asfáltico modificado e emulsão modificada com polímeros, conforme apresentado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Especificações de emulsão asfáltica polimerizada por SBS ou SBR para pintura de ligação.

ENSAIOS	CARACTERÍSTICAS	EXIGÊNCIA		
		MÍNIMA		MÁXIMA
		SBS	SBR	SBS E SBR
ABNT – NBR 14491	Viscosidade Saybolt Furol, 25°C, s	20	20	30
DNER-ME 006/94	Sedimentação, 5 dias, % em peso	-	-	5
DNER-ME 002/98	Peneiramento, retido peneira 0,84 mm % em peso	-	-	0,10
ABNT – NBR 002/98	Carga de partícula	Positiva	Positiva	-
ABNT – NBR 14491	Resíduo de emulsão por destilação % em peso	62	62	-
DNER-ME 003/94	Ensaio sobre resíduos Penetração: 100g, 5s, 25°C, 0,1mm	50	50	100
ABNT – NBR 14491	Ponto de Amolecimento, °C	55	55	-
ASMT – D 2170	Viscosidade cinemática, 135°C, cst	650	650	-
DNER-ME 382/99	Recuperação elástica, 20cm, 25°C	75	60	-
ABNT – NBR 6293	Ductibilidade, 25°C, 5 cm/min, cm	60	60	-

Fonte: DNER-EM 396/99.

Segundo Tuchumantel Júnior (2012), atualmente no Brasil, existem várias especificações de serviço de concreto asfáltico com asfalto modificado, Paraná, Santa Catarina e São Paulo, além das especificações nacionais

⁸ Despolimerização: Reversão do polímero nos seus monômeros ou a redução da massa molar; o contrário de polimerização (PETROPOL, 2013).

elaboradas pela ANP e DNIT (ONIT 111-2009-EM e ONIT 112-2009-ES). O Instituto Brasileiro do Petróleo e Gás (IBP) propôs uma especificação de asfalto-polímero, aprovada pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), através da Resolução 31/2007, conforme especificada conforme Tabela 2.6 abaixo.

Tabela 2.6. Especificação de Asfalto-Polímero (SBS)

Grau (Ponto de amolecimento min/Recuperação elástica a 25°C min.)	Método ABNT	50/65	55/75	60/85	65/90
Ensaio na amostra virgem					
Penetração 25°C, 5s, 100g, 0,1 mm	NBR 6576	45-70	45-70	40-70	40-70
Ponto de amolecimento, min., °C	NBR 6560	50	55	60	65
Viscosidade Brookfield a 13 °C, spindle 21, 20 RPM, máx., cP	NBR 15184	1500	3000	3000	3000
Viscosidade Brookfield a 150°C, spindle 21, 50 RPM, máx., cP	NBR 15184	1000	2000	2000	2000
Viscosidade Brookfield a 177°C, spindle 21, 100 RPM, máx., cP	NBR 15184	500	1000	1000	1000
Ponto de fulgor, mín., °C	NBR 11341	235	235	235	235
Ensaio de separação de fase, máx., °C	NBR 15184	5	5	5	5
Recuperação elástica a 25°C, 20 cm, min.%	NBR 15184	65	75	85	90
Recuperação elástica a 4°C, 10 cm, %	NBR 15184	anotar	anotar	anotar	anotar
Ensaio no resíduo após RTFOT					
Varição de massa, máx., %	NBR 15235	1	1	1	1
Aumento do ponto de amolecimento, °C, Máx.	NBR 6560	6	7	7	7
Redução do ponto de amolecimento, °C, Máx.	NBR 6560	3	5	5	5
Porcentagem de penetração original, min.	NBR 6576	60	60	60	60
Porcentagem de recuperação elástica original, a 25°C, min.	NBR 15086	80	80	80	80

Fonte: ANP (2007).

A Tabela 2.7, mostra as especificações para os asfaltos modificados pelo polímero EVA.

Tabela 2.7. Propriedade física para asfalto modificado por EVA sem reticulação (ASTM D5976 96)

ENSAIOS	MÉTODOS	III-A	III-B	III-C	IV-D
Penetração 25°C, 5s, 100g, 5S, dmm	ASTM D5	100-150	75-100	50-75	40-75
Viscosidade aparente a 60°C, 1s ⁻¹ , mm/s ²	ASTM D4957	>1250	>2500	>5000	>5000
Viscosidade a 135°C, eSt	ASTM D2170	<2000	<2000	<2000	<5000
Ponto de Fulgor, °C	ASTM D92	>232	>232	>232	>232
Solubilidade em tricloroetileno, %	ASTM D2042	>99	>99	>99	>99
Estabilidade estocagem, °C	ASTM D5892	<2,2	<2,2	<2,2	<2,2
Teste após o RTFOT					
Recuperação elástica a 25 °C, %	ASTM D6084	>60	>60	>60	>60
Penetração a 4°C, 200g, 60s, dmm	ASTM D5	>20	>15	>13	>10

Fonte: DNER-EM 396/99.

Na modificação do CAP com polímero EVA, pode-se citar a melhoria da resistência quando da formação de trilhas de roda em climas quentes, aumento da viscosidade. O papel do polímero, neste caso, é diminuir a temperatura de vitrificação, ou seja, do ponto de transição para comportamento frágil.

2.5 POLÍMEROS MAIS COMUNS PARA USO EM PAVIMENTAÇÃO

Mano (1991) definiu polímeros como sendo grandes moléculas, peso molecular da ordem de 10^3 a 10^6 , com repetidas unidades conhecidas como meros, formando macromoléculas por polimerização⁹, que resultam do encadeamento de dez mil ou mais átomos de carbono, unidos por ligações covalentes, podendo ser naturais ou sintéticas. Os polímeros são materiais viscoelásticos dependentes do tempo e da temperatura, as propriedades mecânicas são afetadas pelo peso molecular, estrutura química, distribuição da cristalinidade e temperatura. Segundo *Rubber Pavement Association – RPA* (1999), a utilização de misturas com asfalto emborrachado tem demonstrado que apresenta um desempenho superior às misturas convencionais. Atualmente, o conhecimento utilizado na aplicação de ligante asfáltico modificado é, sobretudo, influenciado por observações no campo, sendo negligenciados os processos físico-químicos envolvidos. A melhoria obtida com adição de um agente reticulante pode ser observada em resultados obtidos em reômetro que mostram a melhoria das propriedades reológicas. Conforme Negrão *et al.*,(2007), os polímeros mais utilizados no Brasil estão de acordo com a Tabela 2.8.

Tabela 2.8. Principais tipos de polímeros utilizados no Brasil para modificação do asfalto.

EMPRESA	PRODUTO
SHELL, PETROFLEX	SBS
POLITENO, POLIOLEFINAS	EVA
POLIBRASIL, POLIPROPILENO	PP
PETROFLEX	SBR
VULCAN	POLIURETANO
UNION CARBIDE, POLIADEN, ELETROCLORO, POLISUL	LPDE
DU PONT*	RET

Fonte: Negrão *et al.*, (2006).

⁹ Polimerização: É um processo onde um monômero ou grupo de monômeros, são convertidos num polímero (CURI, 2002).

2.6 REAÇÕES EMPREGADAS NA OBTENÇÃO DO ASFALTO MODIFICADO

Os asfaltos modificados por polímeros são obtidos a partir de reações físico-químicas que promovem melhorias reológicas e de elasticidades significativas no asfalto (ANTOSCZEZAM JÚNIOR, 2011). Os cimentos asfálticos que se prestam à modificação são aqueles que apresentam compatibilidade com o polímero a ser empregado. A quantidade de polímero que deve ser adicionado ao ligante asfáltico é variável e depende das propriedades finais desejadas. É necessário verificar a adequada dispersão do polímero no CAP, de forma que a matriz polimérica seja fixada na estrutura do asfalto (BERNUCCI *et al.*, 2006). Para que a modificação seja viável, é necessário que o polímero seja resistente à degradação nas temperaturas de utilização do asfalto, misture-se adequadamente e, melhore as características de fluidez a altas temperaturas, sem que o ligante asfáltico fique muito viscoso para a preparação e espalhamento, nem tão rígido ou quebradiço a baixas temperaturas.

Após as reações de incorporação, o ligante tem que manter suas propriedades durante a estocagem, aplicação e serviço, com possibilidade de ser processado nos equipamentos convencionais, permanecendo estável, física e quimicamente, ao longo de todas as fases e não necessitar de temperaturas diferenciadas para aplicação. O endurecimento físico é um fenômeno reversível que acontece a temperatura ambiente, atribuído à reordenação de moléculas e à cristalização de parafinas da fração saturada do ligante (WHITEOAK, 1990).

2.7 COMPATIBILIDADE ENTRE POLÍMEROS E CIMENTO ASFÁLTICO

A compatibilidade entre polímeros e ligante asfáltico, tem papel fundamental na determinação das propriedades da mistura final, os critérios adotados para a incorporação dos materiais baseiam-se no estudo da adesão interfacial formada entre a matriz betuminosa e o resíduo polimérico, verificada através de parâmetros de solubilidade, ligação química, peso molecular, utilizando-se técnicas com ressonância magnética, MEV entre outros.

Os asfaltos que se compatibilizam com polímeros são os que apresentam certa aromaticidade. Pinheiro *et al.*, (2003) mostraram que a habilidade da borracha em melhorar as propriedades dos ligantes asfálticos depende da compatibilidade deste com a borracha. O tipo e quantidade de óleos aromáticos no ligante são importantes na determinação da compatibilidade. Os polímeros aplicáveis devem ser quimicamente compatíveis com os asfaltos a serem modificados, para que posteriormente não ocorra a separação de fases da mistura, CAP e polímeros.

A questão da compatibilização entre o polímero e o CAP é fundamental nos processos de modificação, pois problemas de heterogeneidade após misturas incorrem em fases separadas dos materiais, e prejudicaria o CAP original. Em contrapartida, a mistura será homogênea quando os óleos do asfalto dissolverem os polímeros por completo, destruindo as interações moleculares existentes, assim, resulta a mistura em um ligante estável, porém sem alterar as propriedades do CAP, eventualmente muitos aumentam sua viscosidade (BALBO, 2007).

De acordo com Ramos *et al.*, (1996), a modificação do asfalto deve focar na obtenção de um ligante asfáltico que apresente as mesmas características de fluidez nas temperaturas de mistura, espalhamento e compactação e, principalmente, que apresente um ganho na faixa de trabalho plástico quando comparado ao CAP puro, isto é, não deve se tornar demasiadamente rígido nas temperaturas mais baixas e deve preservar suas propriedades plásticas nas altas temperaturas de trabalho que o pavimento será submetido.

Guarçoni e Santana (1990) citam que valores limites de viscosidade nas temperaturas de mistura impedem a utilização de grande número de polímeros, em especial aqueles de alto peso molecular. É o caso de polímeros que apresentam fraca coesão molar específica, tais como: polietileno, o polibutadieno e a borracha natural, que precisam ser adicionados em altas quantidades ao CAP, para conferir a esse ligante asfáltico, ganhos de resistência mecânica. No caso de polímeros do tipo poliestireno ou o acetato de polivinila, de alta coesão molar, a resistência intrínseca torna-se nitidamente mais elevada. Polímeros com alto grau de polimerização e muito viscosos,

alteram as propriedades reológicas do CAP. Contudo, a introdução de qualquer tipo de polímero promove uma perturbação no equilíbrio coloidal do ligante asfáltico, acarretando consequências nas características mecânicas, químicas e na compatibilidade do sistema.

2.7.1 Mecanismos de modificação do CAP com polímeros

Leite e Soares (1997) afirmam que as misturas de asfalto com polímero são sistemas multifásicos, compostos de uma fase rica em polímero, outra fase rica em asfaltenos não adsorvidos pelo polímero e uma terceira formada, pelos maltenos, estas fases existem num equilíbrio metaestável. Os períodos de estocagem longos e a altas temperaturas implicarão em uma diminuição da viscosidade, criando condições propícias à separação de fases.

Os mecanismos de modificação do CAP são dependentes da quantidade de polímeros na mistura, além do polímero. A Tabela 2.9, mostra a percentagem de polímeros na mistura e as respectivas modificações que podem ocorrer.

Tabela 2.9. Percentagem de polímeros na mistura asfáltica

PORCENTAGEM DE POLÍMEROS NA MISTURA (EM PESO)	MODIFICAÇÃO DO CAP
BAIXA (<4%)	O CAP resulta na fase contínua e o polímero, na fase dispersa; Aumenta a coesão, e a elasticidade do material. Como a 60°C o módulo resiliência do polímero é maior que aquele do CAP. Sob baixas temperaturas a rigidez do polímero é menor que do CAP, reduzindo sua fragilidade e, reduzindo, portanto, sua temperatura de vitrificação ou de cristalização.
MÉDIA (~5%)	Poderá resultar numa estrutura com duas fases contínuas e intertravadas entre si. Mistura de controle mais difícil e com possíveis problemas de estabilidade coloidal.
ELEVADA (>7%)	Os polímeros tornam-se matriz. Os polímeros são plastificados pelos óleos aromáticos do CAP e os asfaltenos são dispersos. As propriedades do CAP alteram muito e dependem essencialmente daqueles dos polímeros. Resultaria num aditivo termoplásticos e não em um CAP modificado.

Fonte: Adaptada de Brûle (1996).

Até recentemente, um dos problemas relatados com relação ao cimento asfáltico modificado era a sua estabilidade durante a armazenagem, ou seja,

sua capacidade de permanecer estável, em duas fases homogêneas intertravadas, evitando assim sua separação e sedimentação. O controle desta estabilidade é realizado pela seleção de polímeros que possuam partículas de diâmetros pequenos e com densidade próxima do CAP.

2.8 CONSTITUIÇÃO DOS POLÍMEROS PARA MODIFICAÇÃO DO ASFALTO

Diferentemente das macromoléculas naturais que são complexas, as macromoléculas sintéticas são estruturalmente simples, formadas por unidades repetidas, os monômeros e por isso são chamadas de polímeros. Os homopolímeros são constituídos por apenas um monômero. Os copolímeros apresentam pelo menos dois monômeros em sua estrutura (LEITE, 1999).

2.8.1 Classificação dos polímeros para modificação do asfalto

O copolímero apresenta geralmente melhores propriedades físicas e mecânicas, e por isso, o completo domínio da tecnologia de copolimerização foi um importante avanço na engenharia de construção (PINTO, 2003). De acordo com Leite (1999), a classificação para os polímeros é a de Disnmem em quatro grupos distintos, que são:

- Termorrígidos: Não se fundem, degradam ao atingirem uma temperatura limite e endurecem irreversivelmente depois de aquecidos a uma temperatura que é função de sua estrutura química.
- Termoplásticos: Apresentem ligações intermoleculares mais fracas (Van der Walls), se fundem e se tornam maleáveis, de modo reversível, quando aquecidos. São adicionados aos asfaltos à alta temperatura;
- Elastômeros: Quando aquecidos se decompõem antes de amolecer e apresentam propriedades elásticas semelhantes às da borracha;
- Elastômeros-Termoplásticos: Ao serem aquecidos se comportam como termoplásticos, em temperaturas baixas apresentam elasticidade.

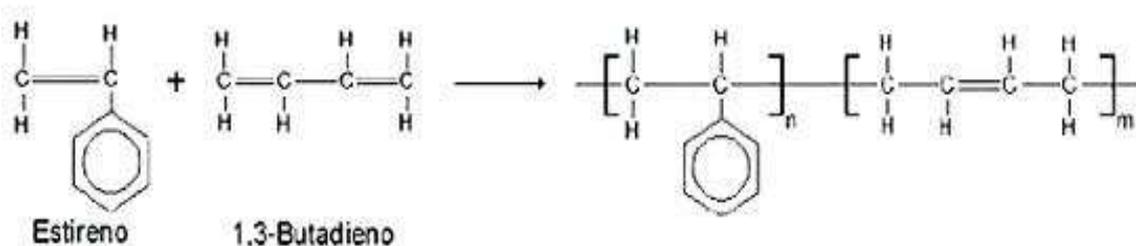
2.9 POLÍMEROS SINTÉTICOS UTILIZADOS NA MODIFICAÇÃO DO CAP: SBR/EVA

Conforme Lu & Isacson (2001), duas classes de polímeros típicos são usadas para modificação de matrizes asfálticas, os elastômeros e os plastômeros. De maneira geral, os elastômeros são utilizados para aumentar a resistência e a flexibilidade dos pavimentos, enquanto os plastômeros aumentam a rigidez e a estabilidade (CASTRO & BOTARO, 2004).

2.9.1 Composto copolimérico estireno butadieno rubber (SBR)

O elastômero SBR, mais utilizado que a borracha natural, não é fusível, apresentando alta elasticidade, devido não ser rígido como os termofixos. Essas borrachas compartilham 70 a 75% do mercado mundial. Uma variedade de produtos podem ser feitos com SBR, a exemplo de pneus e bandas de rodagem. Atualmente, são produzidas no mundo, aproximadamente, 2,4 milhões de toneladas de SBR por ano, onde as indústrias automotiva, calçadista e pneumática exercem um papel significativo no seu consumo, pois constituem seu maior mercado. O SBR é classificado como copolímero resultante de poliadição, constituído da repetição de dois ou mais meros de estireno e butadieno, conforme a Figura 2.15 abaixo.

Figura 2.15. Copolímeros de poliadição (Buna-s ou SBR)



Fonte: <http://www.ctb.com.pt>.

O estireno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$) e o butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH-CH=CH}_2$) são os monômeros¹⁰ de base para a produção de SBR, sendo o conteúdo de estireno de cerca de 23,5%, havendo todavia graus de SBR com teor de estireno de 40

¹⁰ Monômeros: molécula relativamente simples, usualmente contendo carbono e baixa massa molar, que pode reagir formando um polímero pela combinação com outra molécula de monômero (PETROPOL, 2013).

a 85%. Aumentando o teor de estireno, o produto da polimerização assume mais a característica de produto termoplástico, pelo fato deste tipo ser usado combinado com SBR normal, obtendo-se, assim, maior facilidade de trabalho (NAGDI *et al.*, 1987). Relativo às propriedades do SBR, os vulcanizados obtidos a partir da borracha de butadieno estireno apresentam melhor resistência à abrasão do que a borracha natural, e melhor resistência a altas temperaturas (100°C) ao envelhecimento, mas uma menor flexibilidade e elasticidade a baixas temperaturas (-50°C). No caso das temperaturas elevadas, os vulcanizados de SBR apresentam um endurecimento e não um amolecimento diferentemente dos vulcanizados de borracha natural.

Os elastômeros tipo SBR são capazes de absorver elevados níveis de deformação resiliente ou elástica. A presença deste polímero no CAP contribui para o material resistir mais a tração quando esticado, além de apresentar certa rugosidade. Segundo Morilha e Greca (2003), a rugosidade melhora a estabilidade da pista em situações de velocidade e impede a hidroplanagem causada por excesso de água.

Um dos motivos para incorporação do SBR ao asfalto vem da possibilidade da utilização dos resíduos industriais de SBR gerado pela indústria calçadista, denominado SBRr. Obtêm-se vantagens ao incorporar o resíduo e resolver a questão do passivo ambiental. Presume-se, que os comportamentos de asfaltos modificados por adição de polímeros reutilizados mostrem desempenho similar àqueles que contêm polímeros virgens. Os resíduos das sobras das placas expandidas do SBRr, são de grande volume e o mecanismo de reaproveitamento exige cuidados especiais, tais como: evitar retalhos que tenham excesso de silicone; eliminar o gás existente no material a ser recuperado, etc. Portanto, o volume de resíduo reaproveitado é pequeno, em torno de 40%, tem se tornado um grande problema para a indústria.

A deposição em aterros sanitários representa sérias implicações, causadas pela baixa velocidade de degradação e a possibilidade de provocar grandes impactos ambientais. A incineração gera gases nocivos ao meio ambiente. Portanto, é um problema de gravidade crescente. Dessa forma,

busca-se ampliar as opções para a reciclagem desse tipo de resíduo na pavimentação rodoviária.

2.9.2 Composto termoplástico etileno acetato de vinila (EVA)

O copolímero EVA é bastante citado na literatura como um excelente modificador do ligante asfáltico (ALENCAR *et al.*, 2007). Apresenta propriedades que o caracterizam como um termoplástico, muito semelhante ao polietileno de baixa densidade, bem como propriedades de um elastômero (BRULE; BOURLOT, 1993). Suas vantagens são a resistência à flexão e estabilidade térmica, aliadas a um custo razoável (LEITE, 1999). O EVA é um plastômero que modifica o asfalto formando uma rede dura e rígida para resistir à deformação, sendo utilizado para modificação do CAP, é capaz de diminuir a cristalinidade¹¹ do etileno, o que o tornar mais compatível para a mistura com cimentos asfálticos. A particularidade dos plastômeros é sua pequena habilidade para sofrer deformações, o que torna o CAP modificado mais frágil.

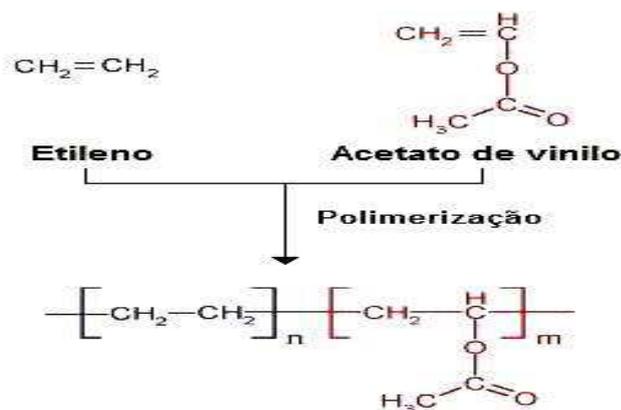
Devido a sua natureza alifática, se solubiliza nas frações saturadas do asfalto em virtude da existência de sequências etilênicas de elevado peso molecular modificando o escoamento do material (LUCENA, 2005). Surgiu nos EUA na década de 50 e passou a ser utilizado na indústria de transformação. Posteriormente o EVA passou a ser utilizado em diversas aplicações e segmentos industriais, mostrando-se um material versátil, devido suas características físicas e mecânicas específicas. Conforme o Centro Tecnológico do Couro, Calçados e Afins – CTCCA (1993) *apud* Garlet (1998), o composto de EVA é constituído pelos seguintes elementos: copolímero de EVA, ativadores, cargas, auxiliares de processo, agente de reticulação¹², agente de expansão. À medida que aumenta o teor de acetato de vinila contido

¹¹ Cristalinidade: presença de arranjo tridimensional em dimensões moleculares (PETROPOL, 2013).

¹² Reticulação: É um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes, um processo conhecido como *crosslinking* ou ligação cruzada, ou seja, ligações entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar. Stevens, M.P. *Polymer chemistry: an introduction* 3rd ed. Oxford University Press, New York, 1999, 1: 3 – 34p.

no copolímero de EVA, aumenta-se a elasticidade, a adesividade, a flexibilidade e a densidade, e diminui-se a dureza e o ponto de amolecimento. O elastômero EVA, esta representado conforme a Figura 2.12.

Figura 2.12. Elastômero termoplástico EVA



Fonte: <http://www.ctb.com.pt>.

O teor de acetato de vinila presente no composto varia entre 6,5% e 80%. Os asfaltos modificados por EVA são fluidos pseudoplásticos em temperaturas acima de 100°C, apesar de ser considerado um plastômero, a região amorfa do EVA confere elasticidade às misturas, permitindo o alcance de valores de retorno elástico de até 60%. Conforme Leite (1999), o EVA é facilmente incorporado e não requer alto cisalhamento, apresenta boa resistência à oxidação, semelhante à do CAP. Neste copolímero a redução do teor de acetato de vinila acarreta aumento da cristalinidade e, em consequência, do módulo de rigidez, das temperaturas de amolecimento, da fusão e diminuição da temperatura de fragilidade. É um plastômero, escoar irreversivelmente quando se aplica uma tensão cisalhante, pois não possui microdomínios como SBS.

Garlet (1996), afirma que os resíduos de EVA, são gerados durante a fabricação das placas expandidas na fabricação do calçado, na forma de retalhos aparas das placas expandidas oriundos da obtenção dos formatos dos calçados e refugos de solado, palmilha, relativamente fácil de processar, porém, os resíduos das sobras das placas expandidas que surgem do processo de corte são os de maior volume e o mecanismo de reaproveitamento exige cuidados especiais como evitar retalhos que tenham excesso de silicone,

etc. O processo de reciclagem do EVA é lento e existem limitações, quanto à quantidade de resíduos que se pode incorporar ao processo, sem comprometer a qualidade do produto. Portanto, o volume de resíduo polimérico reaproveitado na indústria é menor do que o volume gerado. A incineração não é recomendada devido à geração de gases como monóxidos, sulfatos, etc.

Segundo Garlet (1996), algumas indústrias estão negociando seus resíduos com as indústrias de cimento, na tentativa de livrar-se de seus passivos ambientais. As cimenteiras aproveitam o potencial combustível deste resíduo para alimentar os fornos rotativos na fabricação do *clínquer*. Porém, a colocação desse e de outros tipos de resíduos combustíveis ricos em enxofre no forno rotativo das cimenteiras, vem aumentando de forma despercebida o teor de sulfato na produção do clínquer dos cimentos *Portland*, gerando patologias no concreto cimentício.

2.10 ZONA DE TRANSIÇÃO ENTRE O POLÍMERO E A MATRIZ BETUMINOSA

A interação entre as fases asfalto-polímero podem ser observadas através do MEV, podendo ser visualizadas várias fases, conforme a Figura 2.17. Também é possível distinguir o tipo de polímero incorporado com o uso de ampliações maiores de duas fases na escala micro: asfaltenos em maltenos e SBS em maltenos.

Figura 2.17 – Matriz asfáltica (a), matriz polimérica (b) e inversão de matrizes (c).



Fonte: Bernucci *et al.*, (2006).

A inversão da matriz asfáltica em polimérica, desejável para as propriedades requeridas na pavimentação, ocorre em teores de 4 a 6% de

SBS, que coincidem com a faixa usual de utilização e com a variação drástica de propriedades, por exemplo, o ponto de amolecimento. Solubilidade em demasia nem sempre reflete melhores propriedades (LEITE, 1999).

Quimicamente o teor ótimo de polímero deve ser tal que permita a inversão da matriz, ou seja, que o sistema deixe de ser uma matriz de CAP com pontos de polímeros, e passe a ser uma matriz polimérica com estrutura do CAP incluída nessas malhas interligadas. Dada à dificuldade de se determinar quimicamente o polímero incorporado ao ligante asfáltico, procede-se este acompanhamento através de ensaios de caracterização dos materiais (DNER, 1998). Segundo Lima (2008), quando o polímero é disperso no asfalto a quente, os "domínios" do polímero dissolvem-se completamente, assumindo características termoplásticas que facilitam a mistura e a compactação da massa asfáltica. Quando submetidos a resfriamento, esses blocos do polímero reassociam-se, promovendo um entrelaçamento entre as cadeias de polímero, formando uma rede tridimensional ("*crosslinking* físico"), conferindo ao betume propriedades de resistência e elasticidade semelhante aos da borracha vulcanizada (REIS E SANTOS, 1999 apud JUVÊNCIO, 2001).

Lima (2008), afirma que na modificação dos asfaltos em geral, os polímeros com grande polaridade e muitos ramificados são excluídos, uma vez que apresentam elevada temperatura de transição vítrea, ou seja temperaturas onde as cadeias da fase amorfa começam a adquirir mobilidade, onde apenas segmentos de cadeias se movimentam e conduzem a produtos com pouca ou nenhuma deformação a baixa temperatura, como exemplo, o PVC (policloreto de vinila). A escolha dá-se, portanto, por polímeros com fraca reticulação (JUVÊNCIO, 2001). Segundo Lima (2008), para aplicação em pavimentação os níveis de concentração do polímero são relativamente baixo: de 2 a 3% no caso do SBS, e de 4 a 8% quando se usa poli-olefinas amorfas do tipo APP. O problema do uso destes baixos níveis de concentração é que pode separar-se do asfalto por falta de estabilização quando o sistema está fluído (LIMA, 2008). Esta separação surge devido à diferença das densidades do asfalto e do polímero (TALAVERA, MENESES E MADRID, 2001 apud LIMA, 2008). Em síntese, a baixa compatibilidade entre o asfalto e o polímero pode conduzir a

separação de fases quando o asfalto polimérico é armazenado a temperaturas elevadas e sem mistura (LIMA, 2008). Bringel *et al.*, (2005) verificaram que misturas com teores de EVA abaixo de 4% não tinham mudanças significativas comparando-as com o ligante convencional e misturas com teores de EVA acima de 6% apresentavam-se extremamente viscosas, tornando-se inadequadas para utilização. De acordo com Stastna, Zanzotto e Vancin (2003) as propriedades das misturas asfalto-polímero depende da concentração e do tipo de polímero usado. O efeito de um polímero é significativo em concentração de aproximadamente 4% a 6%. Para Polacco *et al.*, (2006), asfaltos modificados por polímeros devem conter de 3% a 7% em peso de polímero com relação a fase betuminosa.

2.12 ESTABILIDADE A ESTOCAGEM DO ASFALTO MODIFICADO

Definida termodinamicamente, se refere à situação em que o asfalto e o polímero se encontram em uma única fase. Sendo o polímero solúvel no asfalto, não existe, portanto, a separação de fases o que implica em estocagem sem agitação. Se houver separação de fases é necessário estocagem com agitação, o que encarece o processo de produção de asfaltos. Logo, é desejável que os asfaltos modificados por polímeros sejam compatíveis.

Segundo Mourão (2003), um bom asfalto modificado deve apresentar o polímero e o asfalto “entrelaçados” entre si, formando duas fases contínuas, uma permeando a outra. Caso a mistura não seja realizada de forma adequada, ou o polímero e o asfalto não sejam quimicamente compatíveis, formam-se duas fases distintas: ou com a predominância do ligante asfáltico, ou com a predominância do polímero presente na mistura asfáltica.

Pollaco *et al.*, (2005) utilizaram vários tipos de polietileno e copolímeros para modificar um ligante e observaram a instabilidade de armazenagem quando estocados a 180°C durante 72hs. Amostras de topo e fundo dos recipientes foram analisadas para verificar o ponto de amolecimento. Estes autores concluíram que, em todos os casos, o asfalto apresentava uma estrutura heterogênea e estava sujeito a instabilidade quando estocado.

CAPÍTULO 3
MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os materiais foram preparadas no Laboratório de Preparação de Amostras da UAEMa/UFCG. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização da UAEMa/UFCG. Os estudos dos ligantes modificados foram realizados no LEP/UFCG e no Laboratório de Ligantes Asfálticos do LMP/DET/UFC. O concreto betuminoso usinado a quente (CBUQ) foi preparado com diferentes percentuais de ligante asfáltico modificado com polímero residuário, cal hidratada tipo CH-I, areia, brita, pedrisco e pó de pedra, na ATECEL.

3.1.1 Considerações

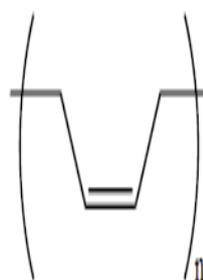
O resíduo polimérico denominado *RCA*, foi fornecido na forma de aparas e depois moído, sendo composto por copolímero elastômero SBR contendo ainda traços do elastômero polimérico EVA, as suas características estão mostradas nas Figuras 3.1 e 3.2 abaixo.

Figura 3.1. Resíduo polímero RCA



Fonte: O autor (2012).

Figura. 3.2. Resíduo RCA – predominância do polímero SBR



Fonte: Cambuim (2004).

Os resíduos de calçados *RCA*, foram fornecidos pela indústria na forma de *pellets* e de aparas, que tem como procedência a fábrica São Paulo Alpargatas e o resíduo de rochas silicatadas procedente da empresa de mineração FUJIGRANITOS, localizado em Campina Grande/PB, decorrente do

beneficiamento do granito. Foi utilizado ainda, o ligante asfáltico tipo CAP 50/70, proveniente da PETROBRÁS/LUBNOR – Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste – Localizado na cidade de Fortaleza/CE, que atende atualmente as especificações brasileiras regulamentadas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP, 1993), de acordo com as Figuras 3.3, 3.4 e 3.5.

Figura 3.3. Amostra do polímero RCA



Fonte: Cambuim (2004).

Figura 3.4. Amostra de CAP 50/70



Fonte: Cambuim (2004).

Figura 3.5. Amostra do filler de rocha (RRS)



Fonte: O autor (2011).

3.1.2 Cimento asfáltico do petróleo (CAP)

As características do ligante estudado estão mostradas conforme especificadas na Tabela 3.1 abaixo.

Tabela 3.1. Características do CAP 50/70.

ENSAIO	MÉTODO	ESPECIFICAÇÃO	RESULTADO
Penetração (0,1 mm)	D5	50 a 70	63
Ponto de Amolecimento (°C)	D36	46 (min)	48,2
Viscosidade de Saybolt Furol 135° C	E102	141 (min)	220
Viscosidade BROOKFIELD 135° C – SP21 20 RPM (cp)	D4402	271 (min)	437
Viscosidade BROOKFIELD 150° C 21 RPM (cp)	D4402	12 (min)	219
Viscosidade BROOKFIELD 177° C – SP21 (cp)	D4402	57 a 285	79
Ductibilidade a 25° C (cm)	D113	60 (min)	>150
Solubilidade no Tricloetileno (% em massa)	D2042	99,5 (min)	99,9
Ponto de Fulgor (°C)	D92	235 (min)	298
Índice de Sustentabilidade Térmica	X018	- 1,5 a -0,7	-1,2
Aquecimento a 177°C	X215	Não espuma	Não espuma

Fonte: LUBNOR, 2012.

O ligante CAP 50/70, utilizado na pesquisa é de grande utilização nas obras de pavimentação, para confecção de misturas a quente no Nordeste.

3.1.3 Agregado graúdo

Os agregados são classificados quanto ao tamanho para uso em misturas (DNIT 031/2004-ES). Graúdo é o material com dimensões maiores do que 2,0mm, retido na peneira nº 10 (britas, cascalhos, seixo entre outros). Os agregados utilizados na confecção do CBUQ foram pedrisco 3/8", brita 19 e brita 25 de origem granítica da pedreira BRITEX de Campina Grande.

3.1.4 Agregado miúdo

Agregado miúdo é o material com dimensões maiores que 0,075mm e menores que 2,0mm, retido na peneira Nº 200, mas que passa na de abertura 10 (areia, pó de pedra, etc). Os agregados miúdos utilizados foram areia de campo do tipo quartzosa, da jazida do rio Paraíba, agregado miúdo artificial tipo pó-de-pedra, disponibilizadas pela pedreira BRITEX.

3.1.5 Cal hidratada (filer)

O material de preenchimento utilizado foi à cal hidratada CH-I, por apresentar na distribuição dos grãos partículas com diâmetros menores que 40µm, que proporciona um melhor desempenho das propriedades mecânicas das misturas asfálticas, como aumento da adesividade e melhor desempenho na sensibilidade a água e a suscetibilidade térmica. O filer é o material onde pelo menos 65% das partículas é menor que 0,075mm.

3.1.6 Rochas ornamentais silicatadas (filer do Granito – RRS)

O granito é um tipo de rocha leucocrática de origem ígnea. Sua composição é ácida com teores de sílica em torno de 72% e a sua mineralogia é definida pela predominância de feldspato, potássio, oligoclássico, biotita acompanhado ou não por hornblenda ou moscovita (FREIRE & MOTTA, 1995). A composição química ocorre de acordo com a Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Composição química do resíduo de granito

DETERMINAÇÕES	RESÍDUO DO GRANITO (%)
SiO ₂	59,56
Al ₂ O ₃	16,46
K ₂ O	4,16
MgO	2,82
Fe ₂ O ₃	6,58
CaO	6,14
Na ₂ O	2,32
TiO ₂	-
Outros óxidos	1,96

Fonte: FREIRE & MOTTA (1995).

3.1.7 Reagentes e solventes

Os principais reagentes, compatibilizantes, aditivos e solventes empregados neste trabalho de tese estão relacionados a seguir:

- Enxofre – Procedência: VETEC – Química Fina LTDA: grau de pureza: 99,5 % utilizado como recebido;
- Peróxido de Benzoíla procedência: VETEC Química Fina: grau de pureza 98%, utilizado como recebido, sob a fórmula (C₁₂H₁₀O₄);
- Compatibilizante Metacrilato de Gricidila: Ester de ácido metacrílico, monômero comum, sob a fórmula (C₇H₁₀O₃), com peso molecular 142,15 g/mol, utilizado como recebido.
- Óleo de Silicone (DC 200 Fluid 350 cs) – D'altomare Química Ltda;

3.1.8 Equipamentos utilizados

A Tabela 3.3 abaixo mostra a relação de equipamentos utilizados.

Tabela 3.3. Equipamentos utilizados na pesquisa

EQUIPAMENTOS	MODELO
Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	Especificação JEOI JSM – 5610 LV.
Equipamento TGA 50	Shimadzu;
IFTR - 8300	Shimadzu;
Agitador mecânico	Fisatom 713 D,
Estufa	-
Reator	Especificação tipo KETLE;
Balança de precisão	Especificação METLER 9200;
Agitador mecânico	Especificação FISATOM;
Penetração.	Penetrômetro SOLOTEST;
Ponto de amolecimento	ASTM D36, ISL RB 36;

Fonte: Autor (2011).

Além das vidrarias e aparelhagens comuns aos laboratórios, foram utilizados na pesquisa os equipamentos, conforme a Figura 3.6.

Figura 3.6 – Viscosímetro BROOKFIELD, Especificação: RVDV – II (a), Equipamento (DSC), Especificação: SHIMADZU, DSC (*Differential Scanning Calorimeter*) (b) e Equipamento (DSR), especificação: *Advanced RHEOMETER AR 2000* (TA INSTRUMENTS) (c).



Fonte: O autor (2012).

Foram utilizadas no envelhecimento RTFOT e ensaios de rompimento dos corpos de prova para análise de *MARSHALL*, os seguintes equipamentos, relacionados a seguir, além das aparelhagens comuns aos laboratórios de pesquisa, conforme a Figura 3.7 abaixo.

Figura 3.7 – Estufa RTFOT DESPATCH (a), pórtico de ruptura (b) e Banho Maria (c).

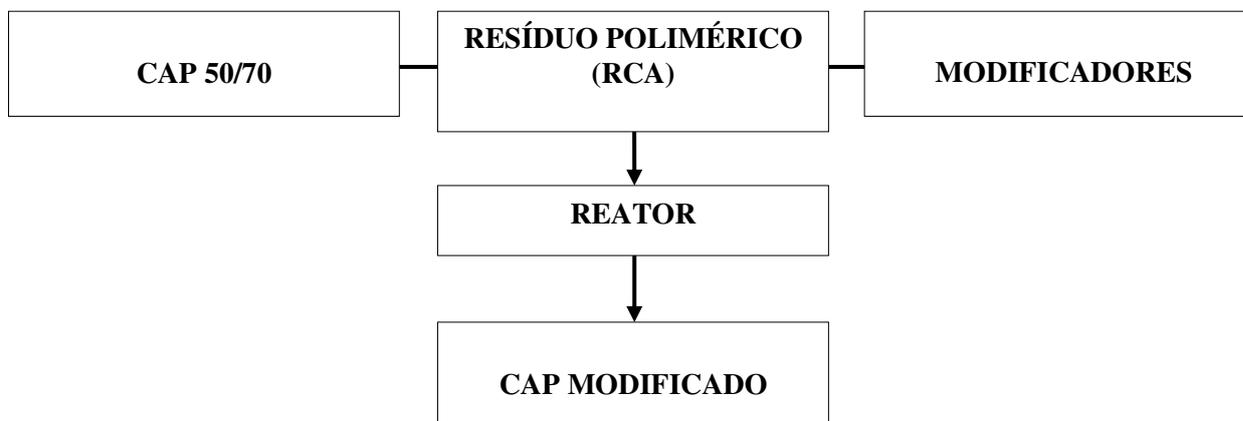


Fonte: O autor (2012).

3.2 MÉTODOS

O CAP modificado pelo resíduo polimérico *RCA* foi preparado conforme a Figura 3.8 abaixo, que mostra todas as etapas de preparação das amostras.

Figura 3.8. Fluxograma das etapas para obtenção do asfalto modificado por polímero resíduo da indústria.



Fonte: O autor (2012).

Ao ligante asfáltico foram adicionadas em diferentes quantidades o *RCA*, nas proporções de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, em relação à massa de CAP 50/70. As amostras foram produzidas em laboratório com agitação de cisalhamento simples e com aquecimento controlado do reator. Inicialmente, o material resíduo utilizado, foi colocado em estufa a 110°C por 2 horas para a retirada da umidade. Devido à consistência sólida do CAP a temperatura ambiente, o ligante foi aquecida previamente durante uma hora, até a temperatura de 120°C, com o intuito de torna-lo fluido para facilitar a incorporação do resíduo.

Posteriormente, foi acrescentado o resíduo polimérico (*RCA*), deixando permanecer em aquecimento até que a temperatura máxima desejada fosse atingida em torno de 180°C. Conforme BRASKEM (2010), a temperatura ideal para modificar o CAP com o polímero EVA é de 150°C. Essa temperatura de mistura não deve exceder 200°C para que as características do EVA não sejam prejudicadas. Kalantar *et al.*, (2012), sugerem que a temperatura de mistura não ultrapasse os 185°C.

O tempo de mistura deve ser suficiente para obtenção de uma homogeneidade através da dispersão do resíduo plástico no interior da matriz. Foram preparadas 15 amostras (Tabela 3.4). O resíduo polimérico foi adicionado mediante agitação inicial de 250 RPM, elevando-se em seguida para 350 RPM, para garantir a homogeneidade da mistura.

Tabela 3.4. Composições dos ligantes modificados na pesquisa.

SIGLA	COMPOSIÇÃO	Proporção CAP:Resíduo	
1	CAPM1 a 5%	CAP 50/70 + 5% RCA + 0,2%PBO;	1/0,5
2	CAPM1 a 10%	CAP 50/70 + 10% RCA + 0,2%PBO;	1/0,1
3	CAPM1 a 15%	CAP 50/70 + 15% RCA + 0,2%PBO;	1/0,15
4	CAPM1 a 20%	CAP 50/70 + 20% RCA + 0,2%PBO;	1/0,2
5	CAPM1 a 25%	CAP 50/70 + 25% RCA + 0,2%PBO;	1/0,25
6	CAPM2 a 5%	CAP 50/70 + 5% RCA + 0,2%Enxofre + 2%MDG;	1/0,5
7	CAPM2 a 10%	CAP 50/70 + 10% RCA + 0,2%Enxofre + 2%MDG;	1/0,1
8	CAPM2 a 15%	CAP 50/70 + 15% RCA + 0,2%Enxofre + 2%MDG;	1/0,15
9	CAPM2 a 20%	CAP 50/70 + 20% RCA + 0,2%Enxofre + 2%MDG;	1/0,2
10	CAPM2 a 25%	CAP 50/70 + 25% RCA + 0,2%Enxofre + 2%MDG;	1/0,25
11	CAPM3 a 5%	CAP 50/70 + 5% RCA + 2%MDG + 2%RRS;	1/0,5
12	CAPM3 a 10%	CAP 50/70 + 10% RCA + 2%MDG + 2%RRS;	1/0,1
12	CAPM3 a 15%	CAP 50/70 + 15% RCA + 2%MDG + 2%RRS;	1/0,15
14	CAPM3 a 20%	CAP 50/70 + 20% RCA + 2%MDG + 2%RRS;	1/0,2
15	CAPM3 a 25%	CAP 50/70 + 25% RCA + 2%MDG + 2%RRS.	1/0,25

Fonte: O autor (2012).

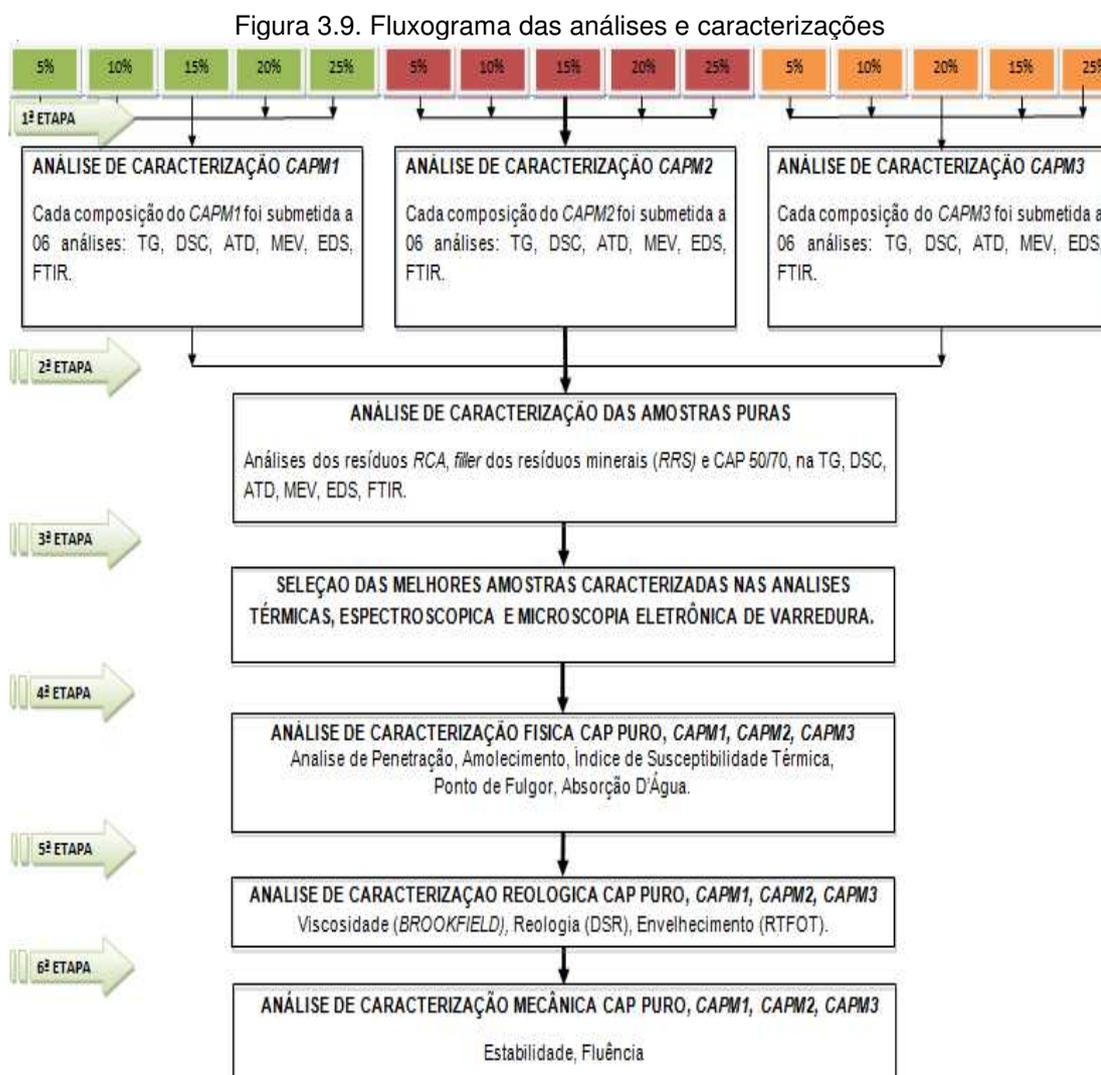
Para o *CAPM1*, sobre agitação de 300 RPM, o equipamento promoveu o alto cisalhamento da mistura dispersando o resíduo polimérico na mistura. Na sequência foi incorporado o resíduo *RCA* ao ligante, adicionado o aditivo¹³ PBO, na temperatura de $170^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, num intervalo de 120 minutos de homogeneização e para a concretização da mistura, deixou-se o material reagindo mais 60 minutos no reator numa velocidade de 300 RPM de homogeneização final, uma vez a dispersão sendo considerada satisfatória a mistura foi finalizada. O peróxido de benzoíla foi utilizado para gerar radicais livres e melhorar a interação entre o asfalto e os resíduos poliméricos, sendo diluído em tolueno e adicionado ao composto numa temperatura de $(100 \pm 5)^{\circ}\text{C}$. Cambuim (2004) e Lima (2012) realizaram procedimentos semelhantes com asfalto modificado.

Para o *CAPM2*, foi realizado procedimento inicial similar ao *CAPM1*, para fluidez, homogeneização, aquecimento e agitação. Sendo a partir daí incorporado paulatinamente o resíduo *RCA* ao CAP na proporção de 5% a 25% do resíduo *RCA*, adicionado o reagente Enxofre e o compatibilizante Metacrilato de Gricidila (MDG), na temperatura de $170^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ no intervalo de

¹³ Aditivo: substância adicionada em pequena quantidade aos polímeros para promover a alteração ou preservação de uma ou mais propriedades (PETROPOL, 2013).

120 minutos de homogeneização. Para a concretização da mistura, o material reagiu mais 60 minutos no reator a 300 RPM de homogeneização final.

Para o *CAPM3*, foi utilizado procedimento similar ao *CAPM1*, e *CAPM2*. O ligante CAP50/70 foi incorporado ao resíduo *RCA*, numa proporção de 5% a 25%, sendo adicionado o Metacrilato de Gricidila (MDG) com acréscimo do filler do RRS, com temperatura em torno de $170^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$, numa agitação mecânica com rotação de 300 RPM, durante 120 minutos. Para a concretização e homogeneização da mistura, deixando-se o material cisalhando em 60 minutos no reator a velocidade 300 RPM. A caracterização do *CAPM1*, *CAPM2*, *CAPM3*, resíduos e CAP PURO, ocorreu conforme a Figura 3.9.



Fonte: O autor (2012).

3.2.1 Caracterizações Térmicas, Espectroscópica, Física, Viscosidade, Reológica e Mecânica

O procedimento metodológico para a análise do CAP modificado consiste de ensaios de caracterização térmica, espectroscópica, viscosidade, reológicas e mecânicas, conforme a seguir.

3.2.2 Especificações das Caracterizações Térmicas, Espectroscópica, Física, Viscosidade, Reológica e Mecânica do CAP Modificado, métodos aplicáveis

As análises usadas na caracterização do ligante asfáltico modificado incluíram a Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Térmica (DSC), Análise Térmica Diferencial (DTA), Caracterização por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) completada pela análise de Energia Dispersiva (EDS), IFTR (Infravermelho). Foram utilizadas análises do *BROOKFIELD*, Reológica (DSR), Envelhecimento (RTFOT), ensaios Físicos tipo Ponto de Amolecimento, Penetração, Ponto de Fulgor, Mecânico pelo Método *MARSHALL* e Absorção D'Água, sendo posteriormente efetivada a interpretação dos resultados.

3.2.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA é utilizada para o estudo e análise da decomposição do resíduo asfalto puro e modificado, utilizada como uma ferramenta útil para se estudar separadamente os efeitos decorrentes do envelhecimento simulado, ou seja, pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa do material como uma função da temperatura e/ou tempo, devido as transformações químicas como: evaporação, decomposição, oxidação (MOTHE; AZEVEDO, 2002).

O efeito combinado de reações químicas irreversíveis como a oxidação do asfalto e fenômenos reversíveis, como a eliminação de frações voláteis, pode ser observado através deste ensaio. Todos os experimentos foram realizados em um sistema SHIMADZU TGA-50 utilizando-se atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 50ml.min⁻¹ e razão de aquecimento de 10^o.min⁻¹.

Aproximadamente 10mg de amostra aquecida de 25°C a 400°C com diferente razão de aquecimento: 5, 10, 20 e 40°C.min⁻¹.

3.2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Análise térmica usada para detectar mudanças físicas ou químicas acompanhadas de ganho ou perda de calor com objetivo de identificar a temperatura de transição vítrea¹⁴, mudança de fase, pico endotérmico, exotérmico, amorfo¹⁵ ou cristalino. Segundo Lima (2008), alguns fatores como: rigidez, flexibilidade da cadeia principal, polaridade, simetria, copolimerização, massa molecular, podem alterar o valor da transição vítrea. Canevarolo Júnior (2004), afirma que a polaridade, onde a existência de grupos polares nas macromoléculas poliméricas tende a aproximar mais fortemente as cadeias entre si, aumentando as forças secundárias.

Portanto, a presença de polaridade aumenta também a transição vítrea. Foram utilizados aproximadamente 10mg da amostra, na forma original, pesadas em balança tipo Mettler. As curvas foram obtidas no equipamento SHIMADZU, modelo DSC-60, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 50ml.min⁻¹, em uma faixa de temperatura entre 25°C e 500°C, com razão de aquecimento de 10°C/min. e a quantidade de massa em torno de 10mg.

3.2.2.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)

É uma análise cuja função é estudar a liberação de calor absorvido e liberado, questões de reflexão e estudo das emissões de calor pelo asfalto para fins de detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico reversível ou irreversível. Esta técnica pode ser descrita tomando como base a análise de um programa de aquecimento prolongado, sendo que ao longo do aquecimento a temperatura das amostras e referência se mantém iguais até que ocorra alguma alteração

¹⁴ Transição vítrea (T_g): Temperatura obtida durante o aquecimento de um material polimérico, onde as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem mobilidade, ou seja, possibilidade de mudança de conformação, (LIMA, 2008).

¹⁵ Amorfo: A parte amorfa do material, caracterizada pela desordem das cadeias poliméricas sendo responsável pela determinação da temperatura de transição vítrea, (LIMA, 2008).

física ou química na amostra. As condições de análises utilizadas no estudo será a razão de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de N₂.

3.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta análise fornece informações sobre a morfologia da superfície do material, obtendo-se informações do ligante asfáltico quando modificado por *RCA*, relativo à sua homogeneidade ou heterogeneidade, podendo ser observada uma maior ou menor interação entre as fases do sistema. A resolução do MEV está compreendida no intervalo entre 3nm a 20nm. As micrografias tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial da amostra do CAP Modificado. As propriedades físico-químicas do cimento asfáltico podem ser controladas com o auxílio de alguns métodos que promovem um aumento de até 5000x.

3.2.2.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

O EDS em paralelo como MEV, foi utilizado no estudo de caracterização microscópica de materiais. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, determinar quais elementos químicos estão presentes naquela região do MEV e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos (<5µm), permitindo uma análise quase que pontual das amostras estudadas. Em resumo, a microanálise realizada por EDS em um MEV permite a identificação elementar imediata, mesmo que qualitativa, sobre toda ou em pontos escolhidos da imagem. Além da identificação, alguns equipamentos oferecem a possibilidade do mapeamento da distribuição dos elementos químicos, gerando mapas composicionais sobre a imagem.

3.2.2.6 Análise Espectrométrica no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A FTIR é uma ferramenta utilizada no estudo dos grupamentos característicos do ligante asfáltico, destacando os alifáticos, aromáticos e

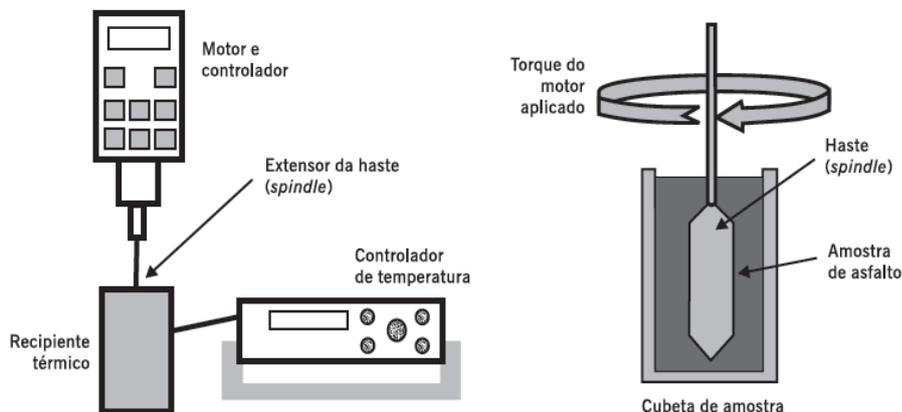
heteroátomos, que fazem parte da composição química do ligante (LAMONTAGNE *et al.*, 2001). Na técnica de espectroscopia a amostra é irradiada com energia eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético (comprimento de onda de 0,7nm a 500nm). A absorção molecular na região do infravermelho é devido ao movimento rotacional e vibracional das ligações moleculares (PETROPOL, 2013). Esta técnica é útil também para o estudo dos grupamentos que se formam ou se alteram durante um processo de oxidação (PETERSEN *et al.*, 1993). Masson *et al.*, 2001, utilizaram a técnica de infravermelho para mostrar que compostos carbonílicos que são produtos decorrentes da oxidação de ligantes asfálticos, embora existam controvérsias sobre os grupos funcionais predominantes (cetonas, anidridos, ésteres ou ácidos carboxílicos). As características estruturais são estudadas através dos espectros na região do infravermelho utilizando-se o espectrômetro infravermelho FTIR-8300 da SHIMADZU.

3.2.2.7 Ensaio de *BROOKFIELD* (NBR 15184/2007)

A viscosidade *BROOKFIELD* do ligante asfáltico é determinada a partir do torque necessário para aplicar uma dada rotação a uma haste, com dimensões padronizadas, imersa em uma amostra de CAP Modificado na temperatura de ensaio desejada. O conceito de viscosidade é relativo à resistência ao escoamento. As variáveis atreladas a amostra em teste provêm das propriedades reológicas relacionadas com o instrumento resultando do desempenho do viscosímetro e a geometria da agulha. O *BROOKFIELD* permite medir as propriedades de consistência relacionadas ao bombeamento e à estocagem, obter gráfico de temperatura *versus* viscosidade para mistura asfáltica por meio de medida do comportamento do fluido a diferentes taxas de cisalhamento¹⁶ e tensões de cisalhamento, obtidas por rotação de cilindros coaxiais que ficam mergulhados na amostra em teste (ABNT NBR 15184) conforme a Figura 3.10.

¹⁶ Cisalhamento: força aplicada que causa ou tende a causar deslizamento de duas partes adjacentes do mesmo corpo, em direção paralela ao plano de contato destas duas partes (PETROPOL, 2013).

Figura 3.10. Esquema do funcionamento do aparelho *BROOKFIELD*



Fonte: Bernucci *et al.*, (2006).

A Tabela 3.5, mostra o comportamento do CAP sobre determinadas condições de temperatura, variando de 135°C a 177°C.

Tabela 3.5. Comportamento do CAP sob determinadas condições de temperatura.

VISCOSIDADE BROOKFIELD	30-45	50-70	85-100	150-200
135°C SP 21, 20rpm, min.	374	274	214	155
A 150°C SP 21, min.	203	112	97	81
177°C SP 21	76-285	57-285	28-114	28-114

Fonte: ABNT NBR 15184; ASTM D 4402/02.

Materiais de elevado peso molecular como o CAP, SBR e EVA, possuem um comportamento viscoelástico, que se caracterizam por apresentar ao mesmo tempo características de materiais sólidos e de materiais líquidos.

3.2.2.8 Ensaio Reológico (DSR) virgem e envelhecido em Estufa RTFOT

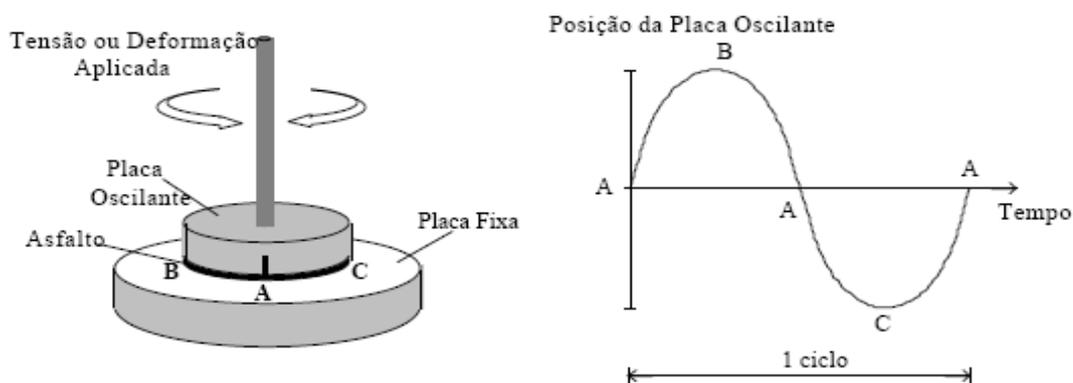
Os resultados de ensaios como penetração e viscosidade, apresentam uma boa correlação com o desempenho do ligante asfáltico sem modificação e/ou aditivos. Entretanto, a caracterização empírica falha para ligantes modificados, pois existe uma série de fatores que podem interferir nessas análises. Para esses ligantes, a reologia pode fornecer uma melhor previsão do desempenho do ligante (VEM & JENKINS, 2003).

Por outro lado, as propriedades reológicas dos ligantes podem influenciar significativamente no desempenho das misturas asfálticas durante o

processo de usinagem, compactação e vida em serviço (NAVARRO *et al.*, 2007). Um material viscoelástico exibe um comportamento intermediário entre o viscoso e o elástico, bem como uma relação dependente do tempo entre a tensão aplicada e a deformação resultante. Torna-se necessário conhecer as condições nas quais os ligantes asfálticos se comportam como viscoelásticos lineares para que se possa obter parâmetros, como o Módulo de Cisalhamento Complexo (G^*), Ângulo de Fase (δ), Módulo Elástico ou de Armazenamento de Energia (G') e Módulo Viscoso ou de Dissipação de Energia (G'').

O DSR (*Dynamic Shear Rheometer*) é utilizado para caracterizar o comportamento viscoso e elástico dos ligantes asfálticos, medindo todos os parâmetros. Em um molde de silicone preparam-se amostras de aproximadamente 1mm de espessura e 25mm de diâmetro de ligante, a serem testadas em *spindles* de placas paralelas com diâmetro de 25mm. As temperatura de ensaio varia de 46°C a 70°C, com frequência de 1,6Hz e uma tensão de 120Pa, utilizando como base a norma ASTM D-4 Proposal P246. De acordo com a SHRP (1994), na determinação do parâmetro para controle de deformação permanente, considera-se o fenômeno de cargas cíclicas, conforme a Figura 3.15.

Figura 3.11. Representação esquemática do fenômeno de cargas cíclicas obtidas no DSR



Fonte: LEITE (1999).

A cada ciclo de carga está sendo realizado um trabalho (W_c) para deformar a superfície asfáltica. Parte desse trabalho é recuperada e parte dissipada na forma de deformação permanente e calor. Matematicamente, o

trabalho dissipado por ciclo de carregamento à tensão constante é dado pela Equação 3.1.

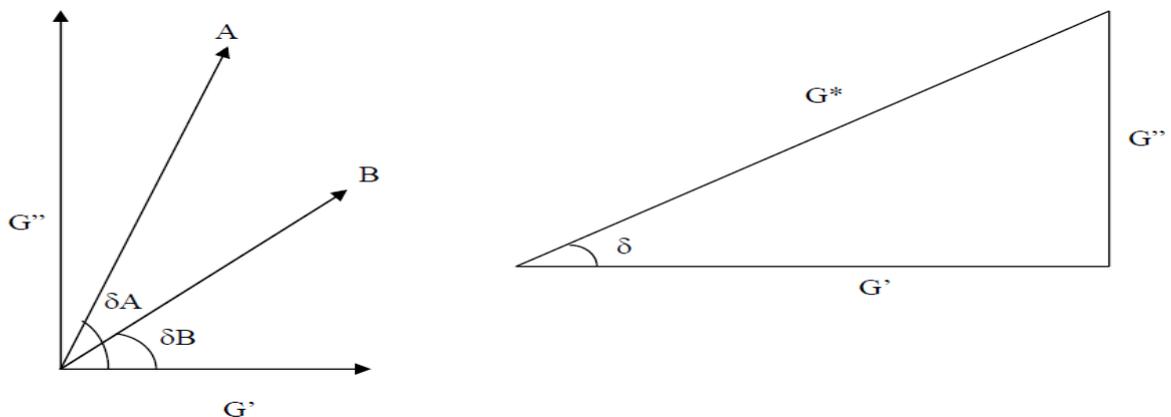
$$W_c = \pi \sigma^2 \left[1 / \left(\frac{G^*}{\text{SEN} \delta} \right) \right] \quad (3.1)$$

- W_c = Trabalho dissipado por ciclo de carregamento;
- σ = Tensão aplicada durante o ciclo de carregamento;
- G* = Modulo complexo;
- δ = Ângulo de fase.

O trabalho realizado durante um ciclo de carregamento no revestimento asfáltico pode ser dissipado por diferentes mecanismos: propagação de trinca, calor e fluxo plástico. Logo, fica necessário limitar a quantidade de energia dissipada. A energia dissipada por ciclo está limitada e esse limite está relacionado com o ligante e com o parâmetro G*, pois quanto menor esse parâmetro, menor consistência terá o ligante. Isso permite que o revestimento asfáltico deforme sem desenvolver tensões elevadas e com baixo valor do δ, o que é característica do material mais elástico e habilita o pavimento a voltar a sua condição original sem dissipar muita energia.

Para os materiais puramente elásticos, o δ será zero e para materiais puramente viscosos, o δ será 90°. Trata-se de um parâmetro importante para descrever as propriedades viscoelásticas do material. A Figura 3.12 demonstra a relação existente entre o δ e as propriedades viscoelásticas dos ligantes.

Figura 3.12. Variação do δ com o tipo de ligante asfáltico e relação entre G*, G', G'' e δ.



Fonte: LIMA (2008).

O ligante “A” apresenta característica mais viscosa, portanto maior δ , enquanto que “B” se aproxima mais da componente elástica, possuindo menor δ . Da figura 3.16, pode-se extrair as Equações 3.3, 3.4 e 3.5 que definem os parâmetros G^* , G' e o G'' , através do uso do triângulo retângulo.

$$G' = [G^*] \cos \delta \quad (3.2)$$

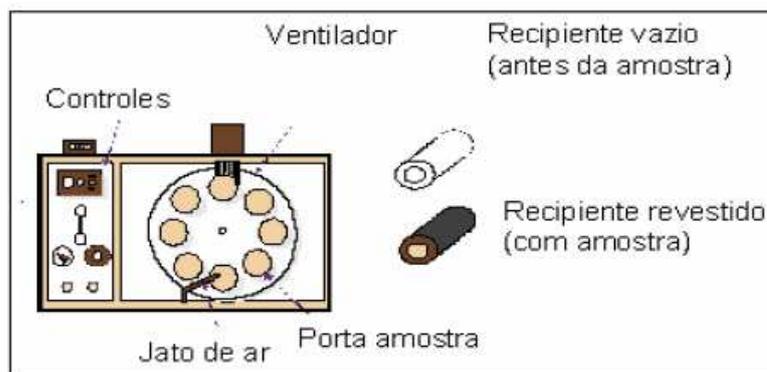
$$G'' = [G^*] \sin \delta \quad (3.3)$$

$$\text{tg} \delta = \frac{G''}{G'} \quad (3.4)$$

Os resultados contendo um alto G^* representará maior rigidez enquanto que um menor δ representará uma maior resposta elástica, portanto, recuperável. Segundo Cambuim (2004), o envelhecimento do ligante asfáltico é traduzido pelo aumento de sua consistência que ocorre durante a usinagem. Provocando a redução da recuperação elástica do ligante, contribuindo para o enrijecimento do revestimento, provocando uma redução da vida útil do ligante.

O ensaio de RTFOT – *Rolling Thin Oven Test* – simula o envelhecimento ocorrido na usinagem, fornecendo ligante asfáltico envelhecido para ensaios de acúmulo de deformação permanente e determina a perda de voláteis, que indica o possível envelhecimento no asfalto durante a mistura para a produção do pavimento. O Ensaio é feito colocando-se uma quantidade específica de cimento asfáltico (35g) numa jarra, que gira dentro de uma estufa a 163°C. Por intermédio de um orifício aberto na jarra, uma corrente de ar atinge a mistura a cada rotação da placa rotativa com as jarras. A Figura 3.13, mostra o esquema do equipamento RTFOT.

Figura 3.13. Representação esquemática do equipamento RTFOT.



Fonte: Cambuim (2004).

3.2.2.9 Ensaio do Ponto de Amolecimento (DNIT ME 131/2010)

Os asfaltos amolecem quando submetidos ao aquecimento e não possuem ponto de fusão bem definido. Portanto, o ensaio visa identificar o ponto de amolecimento e é determinado pelo método do Anel e Bola, realizado conforme a norma DNIT ME 131/2010 e consiste em anotar a temperatura na qual uma pequena esfera de 3/8” de diâmetro e cerca de 3,5g empurra para baixo uma amostra contida num anel de diâmetro de 5/8” e 1/4” de altura e percorre uma distância de uma polegada.

Assim, a temperatura da água no final do ensaio, quando o material estiver amolecido, traduz a temperatura do ponto de amolecimento (PA). De acordo com Botaro *et al.*, (2006), o ensaio de anel e bola tem por objetivo medir a consistência da amostra em função da temperatura, podendo ser correlacionada com a dureza. Segundo Silva *et al.*, (2004) é neste ensaio que se obtêm a temperatura de referência para aplicação do material, pois o CAP não amolecerá em dias quentes, sendo necessário maior calor para os trabalhos de aplicação, oferecendo maior risco de explosão.

3.2.2.10 Ensaio de Penetração (DNIT - ME 155/2010)

O ensaio de determinação da penetração, realizado em conformidade com a norma DNIT-ME 155/2010, mensura a profundidade em décimos de milímetro, que uma agulha padronizada penetra verticalmente durante 5s em uma amostra de cimento asfáltico numa temperatura de 25°C. A massa total atuante na agulha é de 100. O grau de dureza do CAP é tanto maior quanto menor for o valor da penetração da agulha na amostra. Valores de penetração abaixo de 15 décimos de milímetros estão associados a betumes envelhecidos e quebradiços. Os resultados dos ensaios de penetração têm sido utilizados no estudo da reologia dos asfaltos.

3.2.2.11. Índice de Susceptibilidade Térmica (IST)

O IST foi desenvolvido por Pfeiffer Van Doormaal e expressa a variação do asfalto com a temperatura na faixa de serviço em pavimentos, conforme a

equação 3.6. A especificação da ANP (2006) estabelece para estes parâmetros, como limites inferiores e superiores, respectivamente, os valores de -1,5 e 1,0 identifica o CAP de uso rodoviário. O valor zero significa susceptibilidade adequada, e valores abaixo de -1,5 indicam CAPs muito susceptíveis, ou seja, que variam muito de consistência com a temperatura. O IST é calculado a partir dos valores de penetração e ponto de amolecimento.

$$\text{I.S.T.} = \frac{[500 \cdot (\log \text{Pen}) + 20 \cdot (T \text{ } ^\circ\text{C}) - 1951]}{[120 - 50 \cdot (\log \text{Pen}) + (T \text{ } ^\circ\text{C})]} \quad (3.5)$$

Pen = Penetração em dmm.

T°C = Temperatura média de amolecimento do material.

3.2.2.12 Ponto de Fulgor (NBR 11341)

O CAP tem ponto de fulgor normalmente superior a 230°C. A sua contaminação com o asfalto diluído diminui sensivelmente a temperatura de inflamação e se reflete também na aptidão à compactação da mistura betuminosa. O ponto de fulgor é considerado a temperatura na qual os vapores originados pelo aquecimento do CAP se inflamam quando em contato com uma chama padronizada. Essa combustão é um indicativo da presença de certos constituintes voláteis indesejáveis no cimento asfáltico.

3.2.2.13 Caracterização Mecânica (Estabilidade *MARSHALL* - ME-043/95)

Hills (1973) *apud* Amaral (2000) relata que uma das propriedades mais importantes de uma mistura asfáltica é a sua estabilidade, ou seja, a habilidade desta em resistir à deformação permanente quando sujeita a passagem dos veículos, ou mesmo quando sujeita aos veículos estacionados.

Leal e Castro (2004) descrevem que apesar do método de estabilidade *MARSHALL* ser contestado, em virtude da dispersão de seus resultados e do confinamento do corpo-de-prova, a estabilidade é um dos parâmetros mais utilizados para dosagem e controle de qualidade das misturas asfálticas. A carga máxima que provoca o rompimento do corpo de prova é igual ao valor da estabilidade *MARSHALL* (Kgf). A deformação até a ruptura é o valor da fluência

em 0,1 mm (décimo de milímetro). A Tabela 3.6 mostra os valores mínimos e intermediários utilizados.

Tabela 3.6. Ensaio Marshall - valores limites.

CARACTERÍSTICAS	MÉTODO DE ENSAIO	CAMADA DE ROLAMENTO	CAMADA DE LIGAÇÃO (BINDER)
Porcentagem de vazios (%)	DNIT – ME 043	3 a 5	4 a 6
Relação betume/vazios	DNIT – ME 043	75-82	65-72
Estabilidade mínima (kgf) (75 golpes)	DNIT – ME 043	500	500
Resistência a tração por compressão diametral, mínima, MPA.	DNIT – ME 138	0,65	0,65

Fonte: DNIT-ES 313/97 (1997).

A Tabela 3.7 apresenta as equações para os parâmetros de *Marshall*.

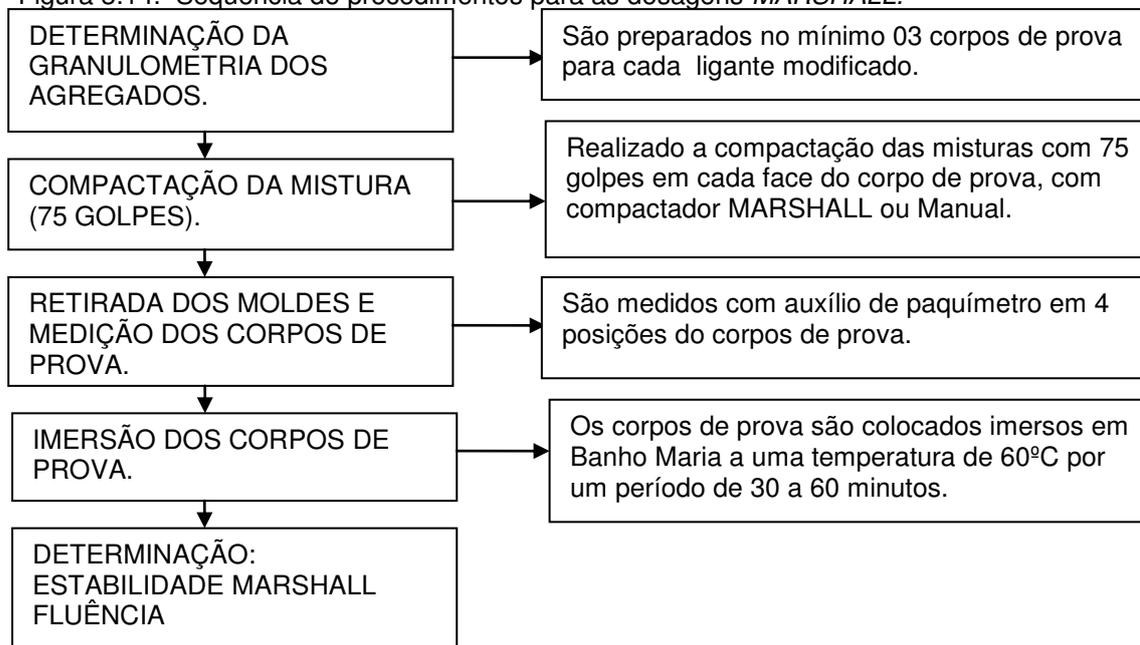
Tabela 3.7. Equações para calculo dos parâmetros de Marshall

DISCRIMINAÇÃO	EQUAÇÃO	VARIÁVEIS
Fator calculado em função da altura do corpo de prova	$f=927,23h^{-1,64}$	f – Fator; h – Espessura do corpo de prova. (3.6)
Densidade aparente dos corpos de prova	$d= \frac{Mar}{Mar-Magua}$	d = Densidade aparente da mistura; M ar = Massa do corpo de prova ao ar (g); M água = Massa do corpo de prova imerso em água (g). (3.7)
Densidade máxima teórica da mistura	$D= \frac{100}{\frac{\%ag}{dag} + \frac{\%af}{daf} + \frac{\%f}{df} + \frac{\%b}{db}}$	%ag, %af, %f e %b = Porcentagens de agregado graúdo, miúdo <i>filer</i> e betume; dag, daf, df e db = Densidades reais dos agregados graúdo, miúdo <i>filer</i> e betume. (3.8)
Volume de vazios	$Vv=100 \times \left(\frac{D-d}{D} \right)$	Vv= Volume de vazios em %; D= Densidade máxima teórica; d= Densidade aparente da mistura. (3.9)
Volume de vazios preenchidos pelo betume	$Vb= \left(\frac{d \times \%b}{db} \right)$	Vb = Volume de vazios preenchido pelo betume %; d = Densidade aparente da mistura; %b = Porcentagem de betume em%; dB = Densidade real de massa de betume. (3.10)
Porcentagem de vazios do agregado mineral,	$VAM=Vv+Vb$	VAM=Vazios do agregado mineral em %; Vb=Volume de vazios preenchido pelo betume, %; Vv=Volume de vazios, %. (3.11)
Porcentagem de relação betume vazios	$RBV= \frac{100 \times Vb}{VAM}$	RBV= Relação betume vazios %; VAM = Porcentagem de vazios do agregado mineral, %; Vb= Volume de vazios preenchido pelo betume, %. (3.12)

Fonte: O autor (2013).

Os procedimentos estão em conformidade com a Figura 3.14.

Figura 3.14. Sequência de procedimentos para as dosagens *MARSHALL*.



Fonte: O autor (2012).

3.2.2.14 Ensaio de Absorção D'Água

O ensaio é realizado de acordo com a NBR-8492 onde os corpos de prova são secos em estufa e pesados. Em seguida são imersos por 24 horas em água, onde são retirados para nova pesagem e cálculo dos respectivos valores de absorção, conforme a Equação 3.14.

$$A = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100 \quad (3.13)$$

M_1 = Massa do corpo de prova seco em estufa;

M_2 = Massa do corpo de prova saturado;

A = Absorção de água, em porcentagem

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AMOSTRAS CAP PURO, RCA, RRS, CAPM1, CAPM2 E CAPM3

Inicialmente, foi definido o percentual dos modificadores *RCA*, *RRS*, aditivos e agentes compatibilizantes, para a incorporação ao CAP 50/70, com objetivo de verificar a influência das concentrações destes modificadores nas propriedades do ligante asfáltico puro. Foram preparadas cinco amostras, contendo 5%,10%,15%,20% e 25% para cada mistura denominada *CAPM1*(CAP50/70+RCA+PBO), mistura *CAPM2*(CAP50/70+RCA+S+MDG) e *CAPM3*(CAP50/70+RCA+MDG+RRS), totalizando 15 amostras modificadas.

4.1.1 Análise Granulométrica, Térmica, Espectroscópica, Viscosidade, Física, Reológica e Mecânica

O procedimento metodológico para avaliação do CAP modificado incluiu ensaio de granulometria, caracterização térmica, espectroscópica, reologia, ensaios empíricos e mecânicos, que avaliaram dados da caracterização microestrutural e macroestrutural, através da interpretação e análise dos resultados para estudo da viabilidade do uso dos resíduos no asfalto. As amostras puras foram caracterizadas com intuito de comparar seus resultados experimentais com os resultados das amostras modificadas. A aplicação dos resíduos poliméricos fundamentou-se, sobretudo, no ligante puro e no rendimento de polímeros nobres aplicados como modificadores do asfalto.

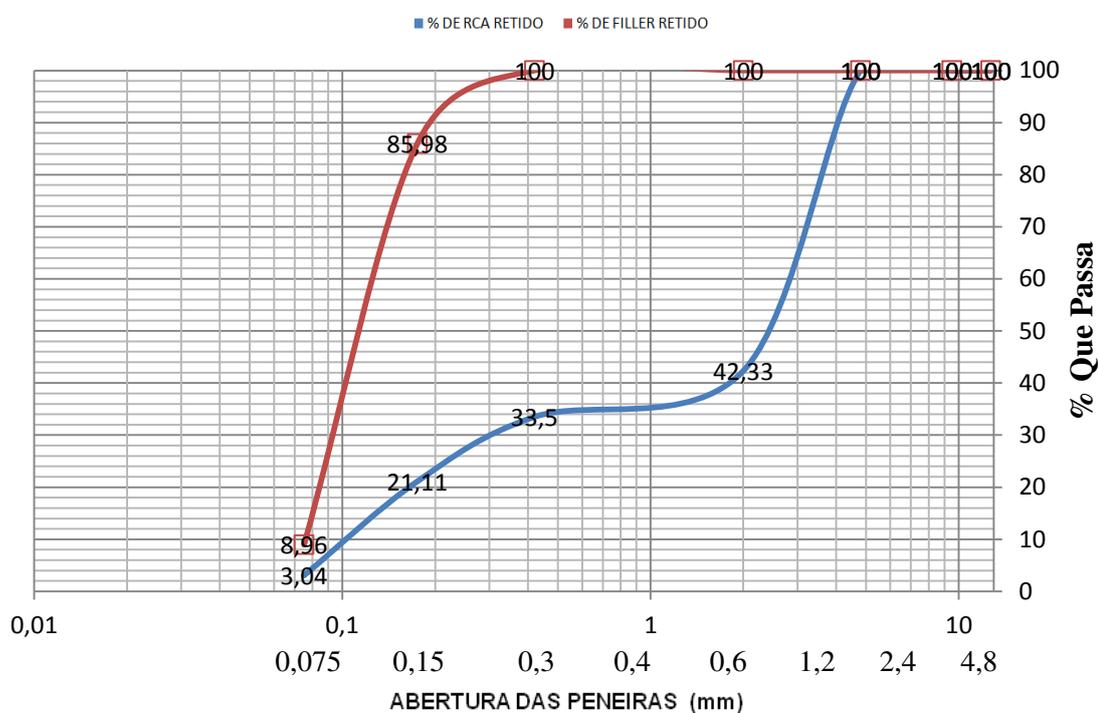
4.1.1.1 Análise Granulométrica (*RCA* e *RRS*)

Alguns pesquisadores que utilizaram em seus trabalhos modificadores de asfaltos, como as borrachas de pneu moídas ou de outros polímeros citam a granulometria como fator que pode influenciar no desempenho das misturas asfálticas. Oda (2001) utilizou a borracha de pneus em duas granulometrias: uma composta de partículas que passam nas peneiras 0,425mm e ficam retidas nas peneiras 0,297mm e outra faixa composta de partículas que passam na peneira 0,297mm e ficam na 0,150mm. Loureiro (2003) utilizou borracha de pneu com diâmetros entre 0,42mm e 0,074mm. Lima (2008) utilizou 75% de resíduo

polimérico de poliéster na faixa granulométrica entre 0,106mm e 0,425mm, sendo esta faixa considerada razoável para incorporação de resíduos poliméricos ao asfalto.

Os resíduos poliméricos utilizados nesta pesquisa correspondem às aparas resultantes do processo de corte de matéria prima para fabricação de calçados na indústria e material residuário de rochas ornamentais. A Figura 4.1, mostra a distribuição granulométrica dos resíduos poliméricos *RCA* e mineralógicos *RRS*, aplicados neste trabalho.

Figura 4.1. Granulometria do resíduo *RCA* e *RRS*.



Fonte: Autor (2012).

O resíduo do calçado *RCA* apresentou uma larga faixa granulométrica, com sua grande maioria de material, aproximadamente 96,94%, entre as malhas 0,075mm e 0,6mm, sendo esta faixa a mais indicada para incorporação de resíduos poliméricos. A peneira com abertura de 0,6mm foi a que apresentou maior quantidade de material retido com 42,33% e a que apresentou menor percentual retido foi à peneira com abertura de 0,075mm.

As maiores percentagens do resíduo da rocha silicatada (*RRS*) ficaram retidas na peneira com abertura de 0,045mm e 0,15mm, sendo que 0,15mm

correspondem ao total de 85,98% do material, uma minoria de 13,01% do material ficou retida nas peneiras 0,075 e 0,045 respectivamente.

De outra forma, nota-se que a distribuição das porcentagens de massa do resíduo polimérico *RCA* e do resíduo mineralógico *RRS* retido e a porcentagem que foi repassada para a peneira posterior, ocorreu da seguinte forma: 85,98% do *RRS* ficaram retidos na 0,15mm e 42,33% de *RCA* ficaram retidos na 0,6mm.

4.1.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA) do *RCA*, filer de *RRS* e CAP PURO

Para o *RRS* e o CAP PURO, o desempenho ocorreu conforme a Tabela 4.1, apresentando dois eventos na decomposição do material.

Tabela 4.1. Eventos ocorridos na degradação do *RRS* e do CAP PURO. T=teor; t=temperatura; PM=perda de massa; PMt=perda de massa total

COMPOSIÇÃO	t(°C)	PM (%)	t(°C)	PM (%)	PMt
Filer de Rocha Silicatada (<i>RRS</i>)	280,00 a 640,00	0,03	640,00 a 1000,00	2,3	2,33
CAP PURO	167,00 a 364,00	22,37	364,00 a 496,00	42,80	65,17

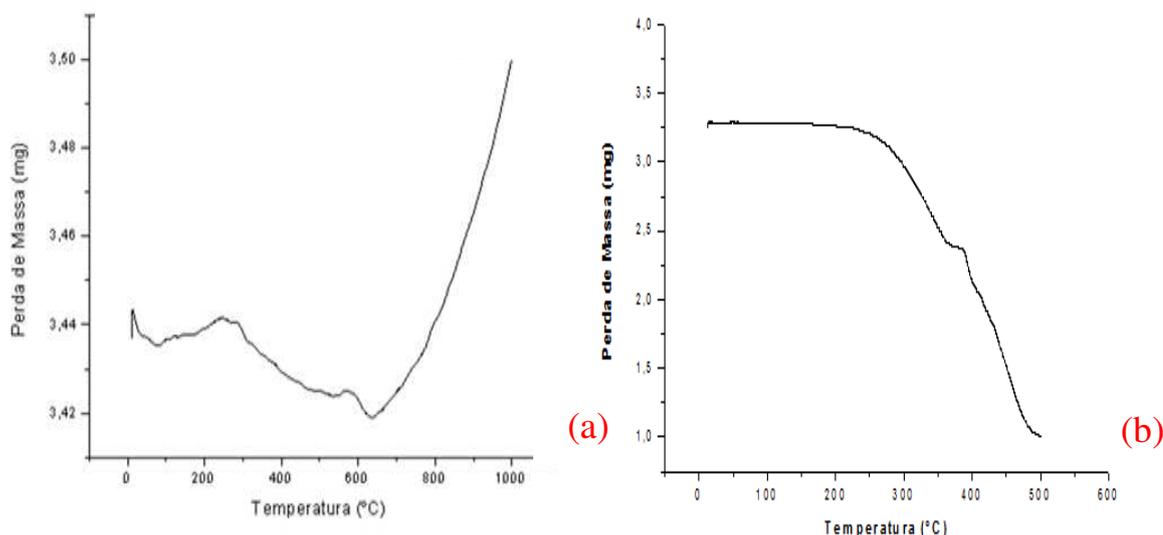
Fonte: Produção do autor (2013).

A Figura 4.2 mostra o gráfico das curvas termogravimétricas do resíduo *RRS* e do CAP PURO, registradas na faixa entre 25°C e 1000°C, em atmosfera inerte de N₂ e velocidade de 10 °C/min.

O *RRS* apresenta uma estabilidade térmica até 300°C, sendo verificada pequena perda de massa, entre 300°C e 640°C, correspondente à perda de água livre, adsorvida e compostos voláteis. A perda de massa entre 640°C e 1000°C, ocorre devido a rocha possuir estabilidade térmica até 1000°C e elevadíssimo ponto de fusão, os eventos de perda de massa observados neste intervalo, são atribuídos à eliminação e decomposição do carbonato de cálcio (CaCO₃)¹⁷.

¹⁷ Carbonato de Cálcio: Carga utilizada em termoplásticos. Presente na natureza na forma de minerais como a calcita (PETROPOL, 2013).

Figura 4.2. TGA do Resíduo Mineralógico RRS (a) e TGA do CAP PURO (b).



Fonte: O autor (2012).

Para o CAP PURO, o comportamento do material, configurou-se conforme a Tabela 4.1, apresentando dois eventos consideráveis na decomposição. A curva mostrou perfil gráfico característico de dois eventos térmicos de decomposição, iniciando em 167°C, considerando o limite de estabilidade térmica, quando ocorre uma degradação mais acentuada terminando em 364°C.

Neste intervalo, ocorreram eventos de perda de massa que são atribuídos à eliminação de água e compostos voláteis, típicos de materiais orgânicos da classe de hidrocarbonetos de alto peso molecular. Conforme Mothé (2009) tal comportamento caracteriza a degradação dos maltenos e asfaltenos. Uma intensa degradação é observada a partir de 310°C com um máximo em torno de 350°C, atribuída à degradação estrutural do ligante. Em 364°C ocorre degradação mais acentuada, com craqueamento das moléculas, degradação estrutural e oxidação do ligante. Para as amostras com resíduo polimérico RCA (*SBRr/EVAr*) o desempenho configurou-se conforme a Tabela 4.2.

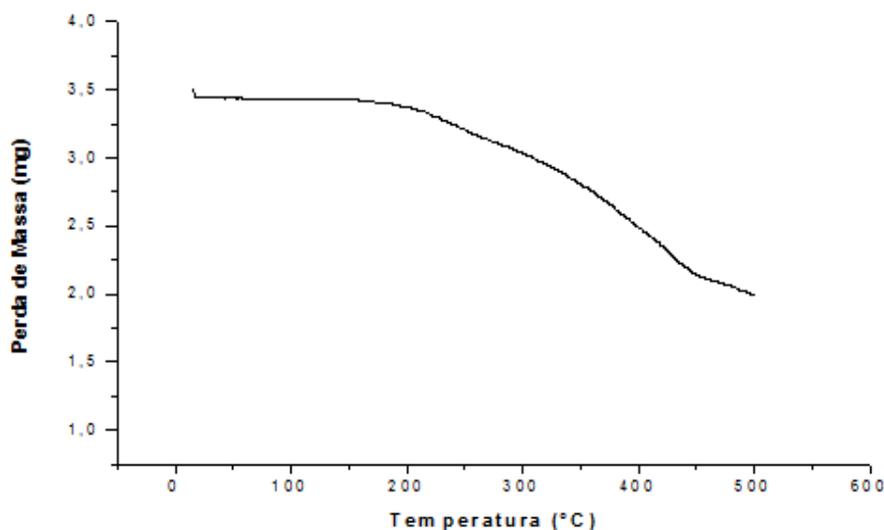
Tabela 4.2. Eventos ocorridos na degradação do RCA (*SBRr,EVAr*). T=teor; t=temperatura; PM=perda de massa; PMt=perda de massa total

COMPOSIÇÃO	t(°C)	PM (%)	t(°C)	PM (%)	t(°C)	PM (%)	PMt
RCA	120,00	7,85	260,00	29,73	451,00	3,92	41,5
a			a		a		
	260,00		451,00		497,00		

Fonte: O autor (2013).

Para o resíduo polimérico *RCA*, o comportamento ocorreu de acordo com a termogravimetria (Figura 4.3).

Figura 4.3. Curva TGA do resíduo polimérico *RCA*, obtida em razão do aquecimento de 10°C/min. em atmosfera de N₂.



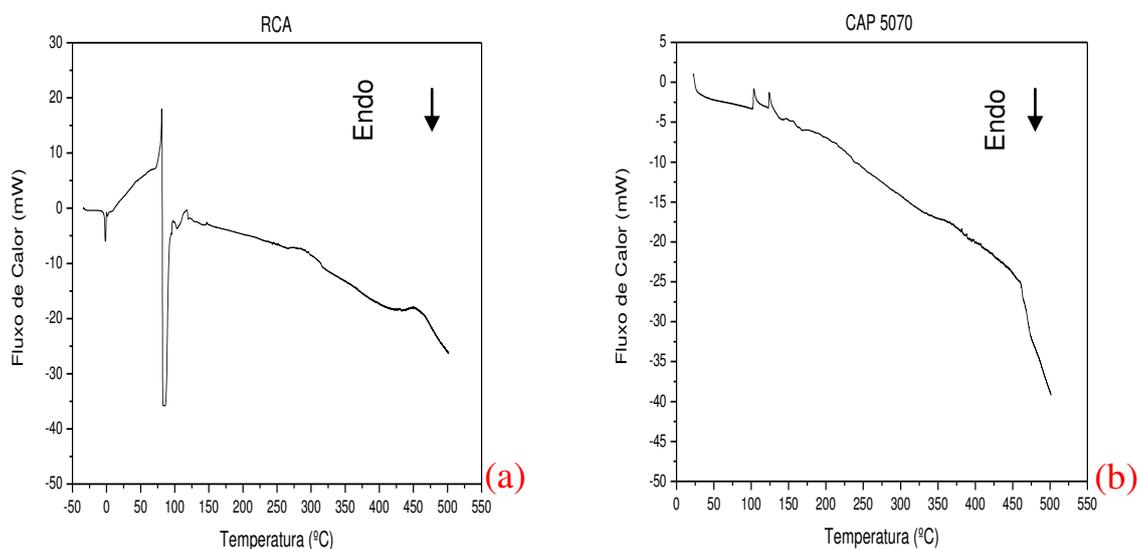
Fonte: O autor (2012).

A TGA para o *RCA* mostrou no perfil três eventos térmicos de decomposição, percebe-se que o material, apresenta uma estabilidade térmica até aproximadamente 120°C, quando se inicia uma degradação da cadeia principal, mais acentuada, envolvendo a formação de ácido acético (CH₃COOH), que se observa com a deacetilação do EVA (SULTAN, SORVIK, 1991) bem como, eventos de perda de massa atribuídos à eliminação de água e compostos voláteis. Uma intensa perda de massa é observada a partir de 260°C com um máximo em torno de 451°C, atribuída à degradação da cadeia principal do polímero (ALLEN *et al.*, 2000), com presença de oxigênio, gerando efeito oxidativo e decomposição do carbonato de cálcio.

4.1.1.3 Análise Calorimetria Exploratória Diferencial do RCA, filer de RRS, CAP PURO

As propriedades físico-químicas, temperatura de transição vítrea e a degradação foram analisadas com auxílio da DSC. A Figura 4.4 mostra as transições de fase ocorridas no resíduo RCA e CAP PURO.

Figura 4.4. Curva DSC do Resíduo polimérico RCA em atmosfera de N₂, razão de aquecimento: 10°C/min (a) e Curva DSC do CAP PURO em atmosfera de N₂, razão de aquecimento: 10°C/min (b).



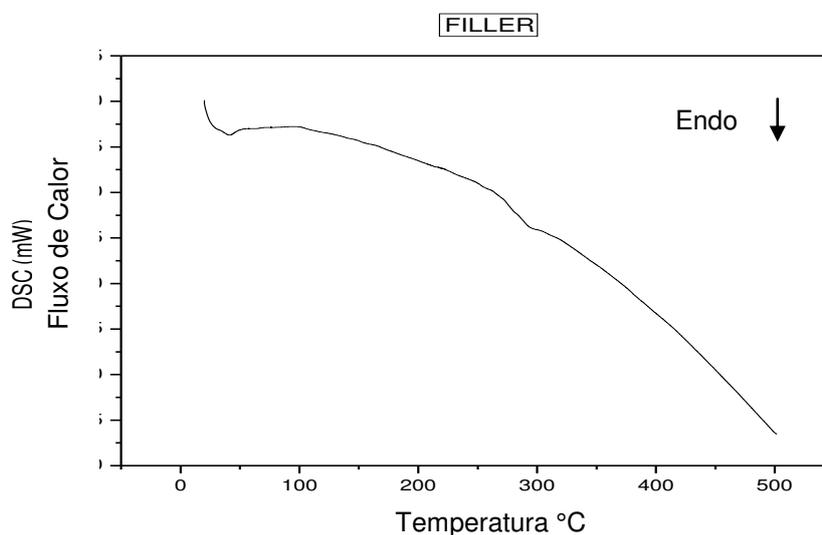
Fonte: O autor (2012).

Foram observados diversos eventos ou “picos” endotérmicos e exotérmicos durante as etapas de decomposição da amostra. O copolímero resíduo SBRr apresenta temperatura de transição vítrea sub-ambiente em torno de (-50°C). Na temperatura de (-1°C) aproximadamente, pode-se detectar um pico referente à fase amorfa do EVAr. O pico endotérmico que ocorre no intervalo de 80°C a 120°C está relacionado à entalpia de 24J/g, indicando uma fusão de fragmentos do EVAr. Entre 250°C e 350°C, evento que se refere à vulcanização residual do SBRr, e aproximadamente a 450°C um pico referente a decomposição do sistema polimérico.

Segundo Bringel, Soares e Soares (2005) a temperatura de transição vítrea e de fusão do EVA são respectivamente 69°C e 86°C, apresentando estabilidade térmica até a temperatura de 300°C. No desempenho do CAP com relação à transição vítrea (T_g), percebeu-se mudança de fase, de sólida para a viscosa, através da inclinação observada nas retas. Constatou-se a presença de evento a 100°C, referente à formação de produtos da decomposição. O ligante asfáltico apresenta transição vítrea¹⁸ em aproximadamente (-10°C), abaixo o material apresenta-se petrificada.

A partir de 150°C, o material apresenta um estado de amolecimento, podendo ser possível detectar um evento em 157°C, seguido de um novo evento a partir dos 450°C, pertinente à decomposição do material e volatilização de gases, metais pesados e sulfóxidos. A fusão do material começa a 450°C, sendo necessária uma leitura até 800°C para uma percepção mais acentuada do fenômeno. A Figura 4.5, mostra o desempenho do *RRS* com relação a sua temperatura de transição vítrea.

Figura 4.5. DSC - *RRS* em atmosfera de N₂.
Fluxo de gás: 50 ml/min. Taxa de aquecimento: 10 ml/min.



Fonte: O autor (2012).

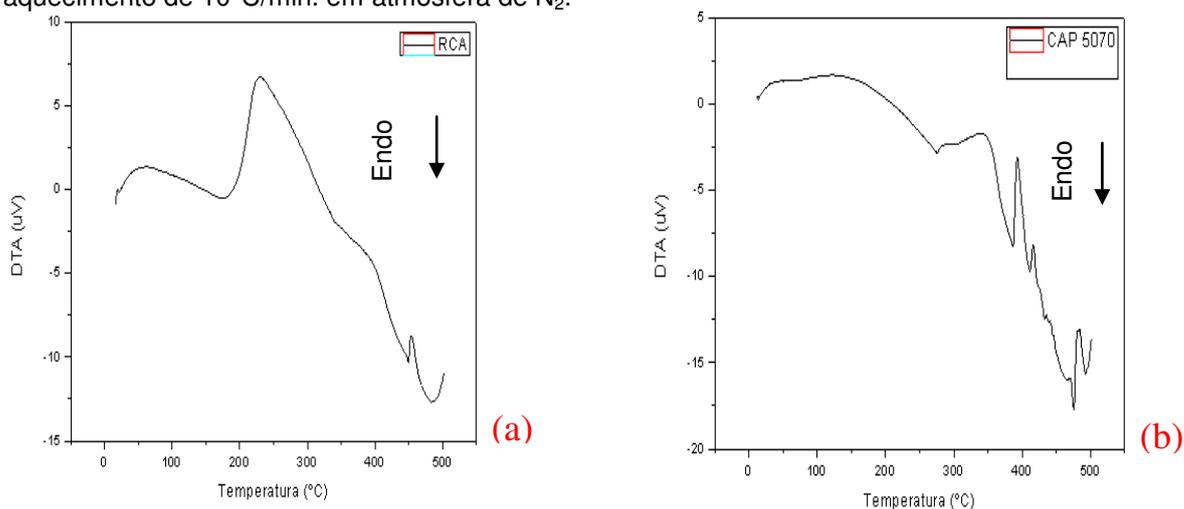
¹⁸ Transição Vítrea: A temperatura de transição vítrea, denotada T_g , é definida como a temperatura que separa o comportamento sólido do comportamento líquido em um sólido amorfo como o vidro (CALLISTER JR., 2012).

A amostra do resíduo *RRS* apresenta grande estabilidade térmica até altas temperaturas, não se podendo detectar, o ponto de fusão do material. Pode-se perceber um pequeno evento endotérmico da temperatura ambiente até 100°C proveniente da umidade absorvida pelo *RRS*. Aproximadamente a 300°C, observa-se pequeno evento endotérmico, atribuído a segmentos rochosos de baixa estabilidade térmica.

4.1.1.4 Análise Térmica Diferencial (DTA) do *RCA*, filer de *RRS*, *CAP PURO*

O resíduo polimérico *RCA* e o ligante *CAP PURO* na análise térmica diferencial DTA, tiveram seu comportamento conforme a Figura 4.6. A avaliação confirma a degradação térmica provocada pela temperatura na investigação feita pelo método da DSC. A aproximadamente 180°C ocorre um pico endotérmico referente à degradação do acetato de vinila do *EVA*r, formando o ácido acético. Em 385°C, observou-se uma variação da capacidade calorífica na forma de ombro, referente a despolimerização de segmentos polibutadiênicos do *SBR*r, e um pico endotérmico em 450°C, degradação simultânea do estireno e butadieno (DUTRA *et al.*, 2004).

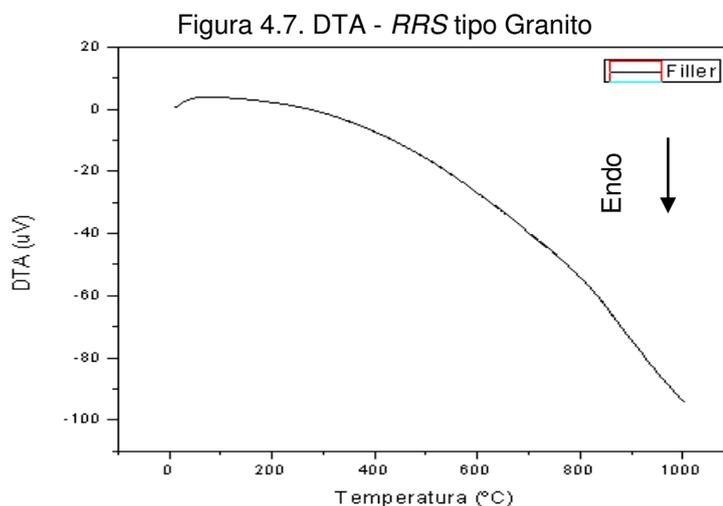
Figura 4.6. Curvas DTA do resíduo polimérico *RCA* (a) e do *CAP PURO* (b) obtidas na razão de aquecimento de 10°C/min. em atmosfera de N_2 .



Fonte: O autor (2012).

Entre 420°C e 460°C, existe uma inflexão (mudança de capacidade calorífica) concernente a um evento físico ou químico presente no *SBR*r,

ocorreu a degradação da parte olefínica do copolímero (C-C e C-H), e a 490°C refere-se a cargas inorgânicas presentes no composto (ZATTERA, 2005). O ligante CAP apresenta uma gama de componentes químicos de diversos grupos funcionais como exemplo os sulfóxidos, hidrocarbonetos, aromáticos, carbonila, etc. Pode-se observar a 276°C um pico endotérmico correspondente a aromáticos e 380°C correspondente a maltenos e hidrocarbonetos. Entre 400°C e 500°C, ocorrem picos endotérmicos referentes a metais pesados, cargas e sulfóxidos (S=O) presentes na composição do CAP. Para o *RRS*, na análise térmica diferencial DTA, o comportamento segue conforme a Figura 4.7.



Fonte: O autor (2012).

O resíduo *RRS* apresenta uma grande banda em formato de inflexão, entretanto, não se percebe pico endotérmico, nem exotérmico da lama abrasiva proveniente da rocha silicatada do granito.

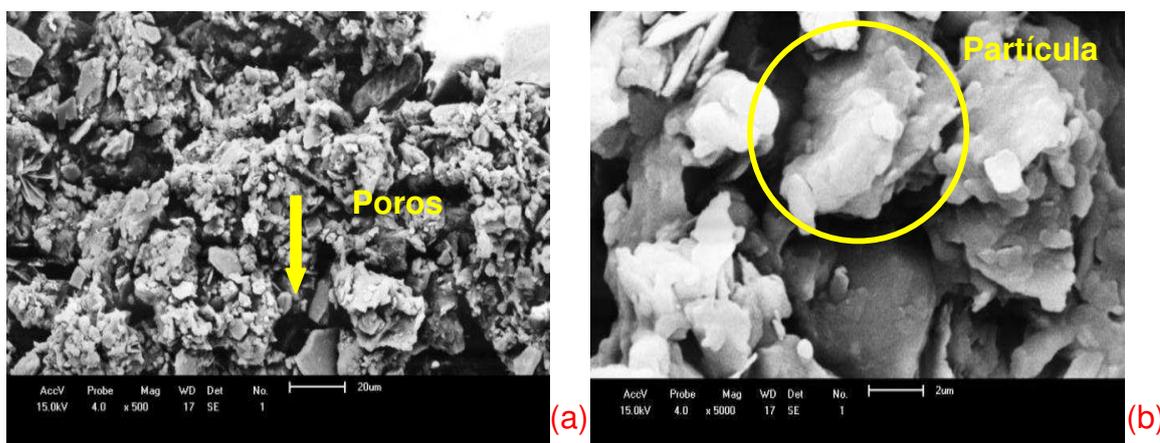
4.1.1.5 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura do *RCA*, CAP PURO

Para caracterizar a morfologia da superfície dos compósitos obtidos em relação as suas propriedades e composição química, foram utilizadas as técnicas de MEV e EDS em conjunto. A análise por MEV fornece informações sobre a morfologia da superfície do material em diferentes ampliações.

Fábio Remy de Assunção Rios

Na amostra do resíduo *RCA*, observou-se conforme a Figura 4.8 o comportamento da superfície do material na amplitude de 500 vezes a 3000 vezes. Na micrografia do MEV-*RCA*/500x, percebe-se um aglomerado de partículas com geometria irregular sem uniformidade. Com a ampliação é visível o tamanho, forma das partículas e os vazios pré-existentes. No MEV-*RCA*/3000x, nota-se o tamanho das partículas, em torno de 5,2 μm em média.

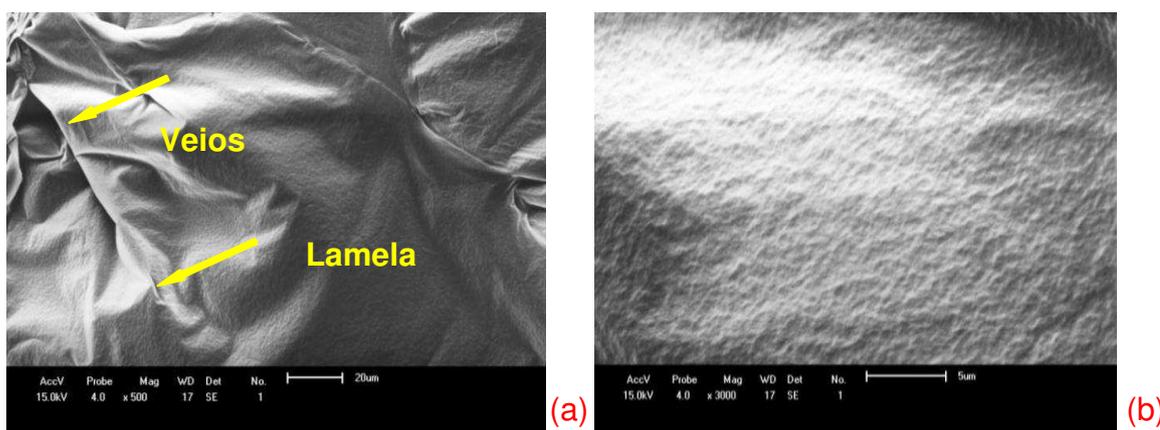
Figura 4.8 – Micrografias do *RCA* com aumentos de 500X (a) e 3000X (b).



Fonte: O autor (2011).

Para a amostra do CAP PURO, teremos de acordo com a Figura 4.9 o comportamento da superfície do material a 500 e 3000 vezes.

Figura 4.9 – Micrografias do CAP PURO com aumento de 500X (a) e 3000X (b).



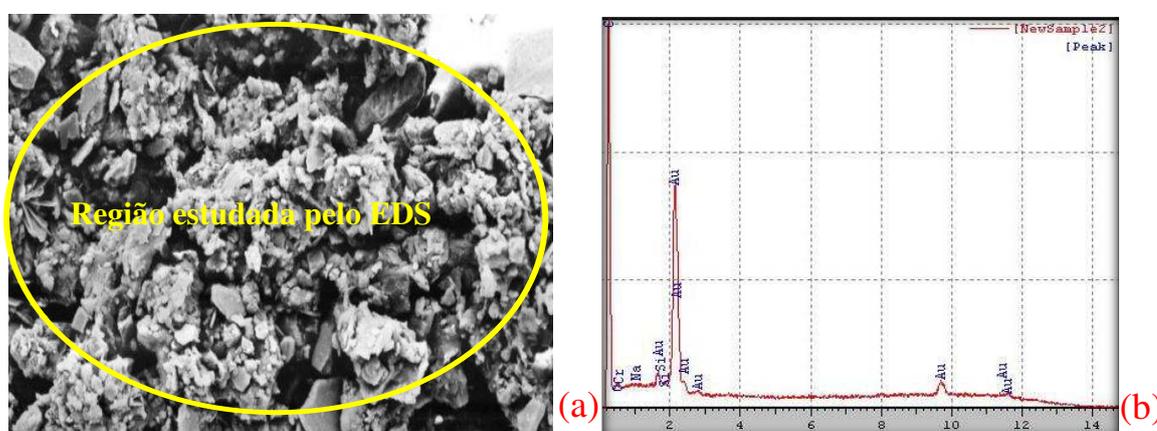
Fonte: O autor (2011).

Na micrografia, observou-se uma homogeneidade bem definida. Nota-se que o CAP PURO apresenta uma superfície lisa, característica deste material.

4.1.1.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do RCA, filler de RRS, CAP PURO.

A análise por EDS permite a rápida obtenção qualitativa da composição química de uma região selecionada (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1985). Foi realizada para avaliação da composição química do RCA, RRS, CAP PURO, através de regiões definidas no MEV, gerando um mapa dos elementos sobre a micrografia obtida com vista à análise comparativa dos elementos químicos. A Figura 4.10 mostra o comportamento dos picos da amostra.

Figura 4.10 – MEV – RCA a 500X (a) e EDS do RCA (b).



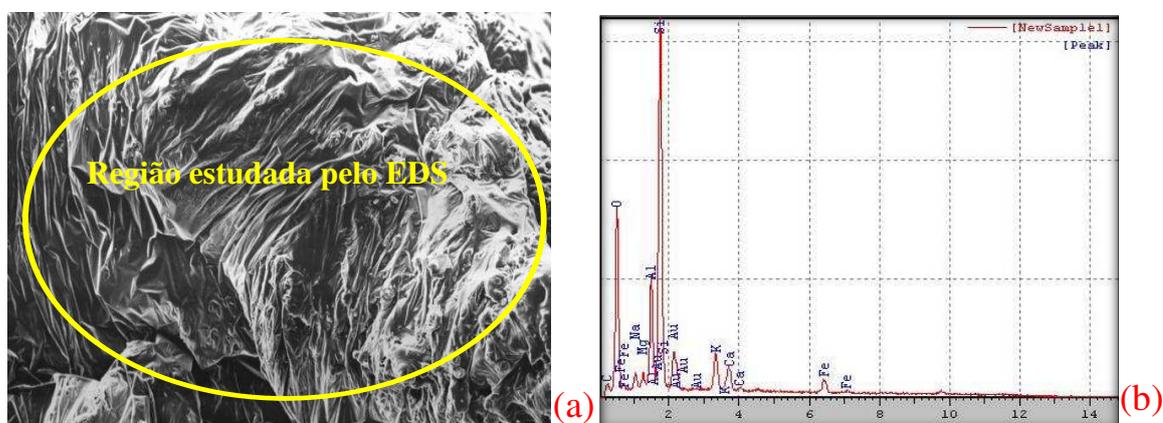
Fonte: O autor (2011).

Para o RCA, por se tratar de uma mistura de resíduo polimérico composto de SBRr/EVAr, foi detectado uma grande presença do elemento químico C (79,29%), pois o polímero apresenta grandes cadeias com base da estrutura em carbonos. As reações de produção destes materiais estão sujeitas a condições de processamento como tempo, temperatura e pressão, percebe-se a presença do elemento químico O (8,91%), devido à reação das moléculas do polímero com o meio externo provocando uma oxidação térmica¹⁹, além de traços de Au, utilizado para metalizar a amostra no ensaio, por se tratar de uma mistura não condutora. Foi ainda observada a presença de metais Na, semimetals Si e metais pesados Cr na amostra.

¹⁹ Oxidação Térmica: Oxidação que ocorre na presença de oxigênio a altas temperaturas (oxipolimerização) (HELLIN, 1984).

Nas amostras das rochas silicatadas RRS (Figura 4.11), percebe-se os picos com base no MEV. O resíduo RRS apresenta uma diversidade de elementos químicos presentes, devido à quantidade de elementos combinados em segmentos rochosos a exemplo do elemento químico C (8,7%), elemento químico O (58,62%), o semimetal Sí (18,42%), este último de forma combinado com uma gama de elementos químicos presentes no mesmo, favorecendo a rigidez.

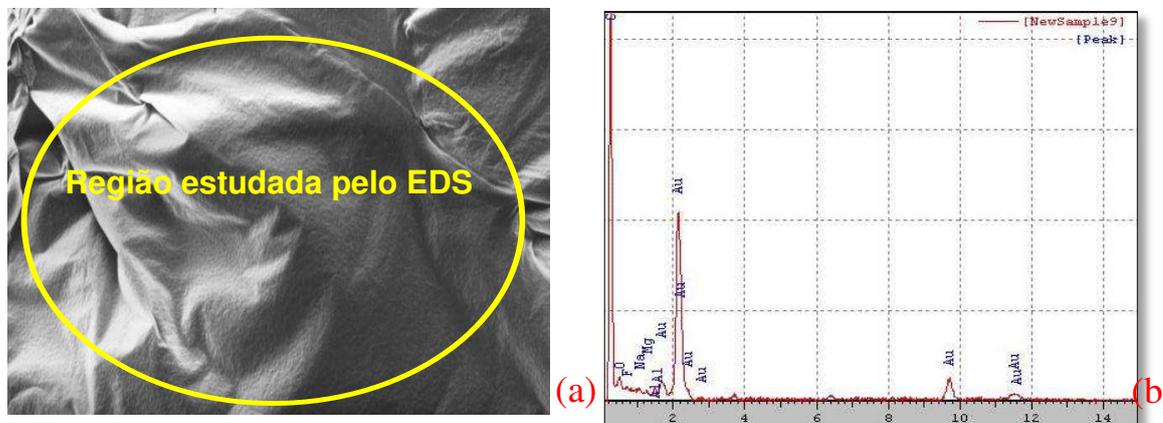
Figura 4.11 – MEV - Rocha Silicatada (RRS) (a) e EDS - Rocha Silicatada (RRS) (b).



Fonte: O autor (2011)

Os elementos químicos Ca, Mg, Na, Al, são atribuídos como importantes na constituição da rocha. Apresenta-se o metal pesado Fe, uma pequena porcentagem de Au, aplicada na metalização das amostras. A Figura 4.12 mostra o desempenho CAP PURO.

Figura 4.12 – MEV - CAP PURO (a) e EDS - CAP PURO (b).



Fonte: O autor (2011).

O ligante CAP 50/70 apresenta frações como maltenos, asfaltenos e aromáticos, esses a base de C (78,09%), entretanto, não se pode deixar de ressaltar a grande quantidade de metais pesados, sulfóxidos que têm importância no envelhecimento oxidativo do material, devido a quantidade de O (16,97%) presente, traços de metais Na, Mg, Al e o elemento químico E, que formam este composto, traços do metal pesado F, além de uma pequena porcentagem de Au, que foi utilizado para metalizar a amostra.

4.1.1.7 Análise Termogravimétrica (TGA) do *CAPM1*, *CAPM2*, *CAPM3*.

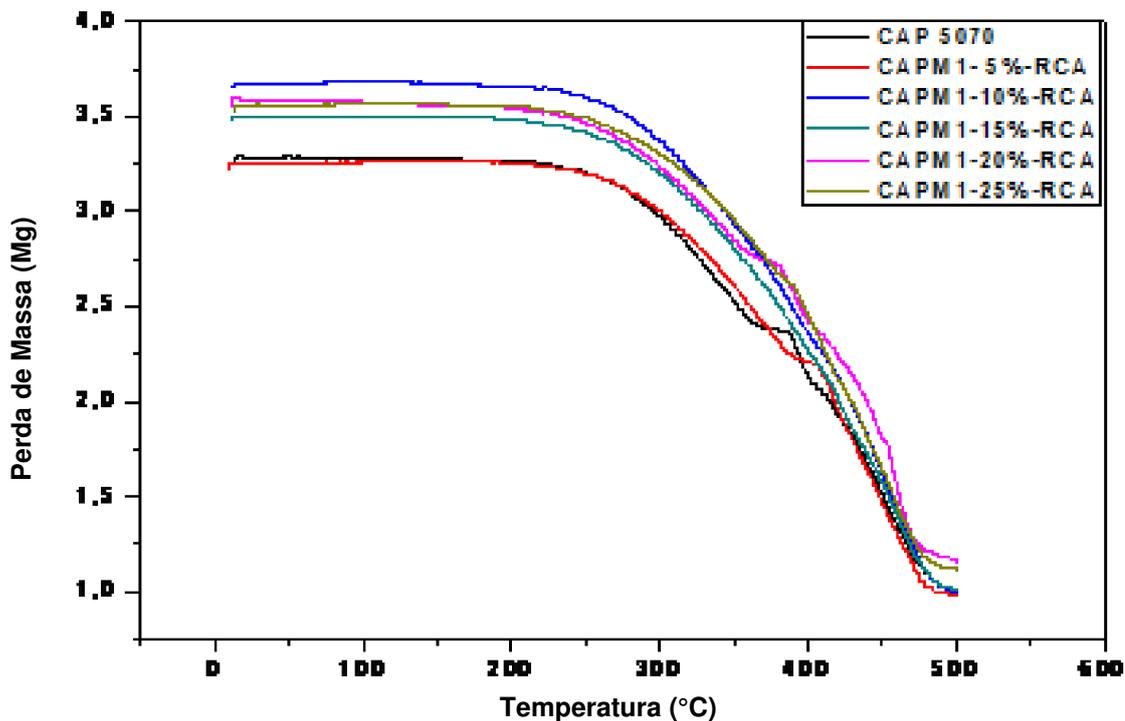
A Tabela 4.3 mostra a perda de massa do *CAPM1*, na TGA sobre condições de temperatura e carregamento controlado, registradas na temperatura entre 25°C e 500°C, atmosfera inerte de N₂ e velocidade de 10°C/min., com 10mg de massa, teor de resíduos RCA de 5% a 25% do peso próprio, incorporado no CAP 50/70.

Tabela 4.3. Eventos ocorridos na degradação do *CAPM1*. T=teor; t=temperatura; pm=perda de massa; pmt=perda de massa total.

T(%)	t(°C)	pm (%)	t(°C)	pm (%)	pmt
5	225,80 a 390,99	31,22	390,99 a 500,00	38,91	70,15
10	221,32 a 496,32	71,90	-	-	71,90
15	210,93 a 493,63	72,16	-	-	72,16
20	217,31 a 368,02	31,85	368,02 a 481,43	43,35	75,2
25	219,10 a 382,24	34,80	382,24 a 489,22	43,18	77,9

Fonte: O autor (2013).

O desempenho do *CAPM1* na análise da TGA é analisado na Figura 4.13.

Figura 4.13. TGA *CAPM1* - *CAP* Modificado com *RCA*.

Fonte: O autor (2012).

A exposição dos ligantes modificados a altas temperaturas e às intempéries propicia a perda de voláteis e a sua oxidação (CAVALCANTI, 2010). A incorporação de polímeros nas misturas asfálticas indica melhoria nas propriedades físicas dos CAP's, como mostra o estudo realizado por Bringel, Soares e Soares (2005), no qual adicionou EVA proveniente da indústria calçadista em misturas asfálticas e submeteu o produto resultante à análise termogravimétrica, que indicou melhora na estabilidade térmica até 300°C.

Os vários teores do *CAPM1* apresentaram perda de massa aproximada de 72%, sendo a menor registrada para o teor de 5% com 70,5%, referente à fusão e volatilização de substâncias do ligante asfáltico e dos polímeros residuários.

Efeitos das reações irreversíveis como a oxidação do asfalto e fenômenos reversíveis como a eliminação de frações voláteis foram observados. A amostra *CAPM1* com teor de 5% apresentou a melhor estabilidade térmica em 225,83°C, tornando-o hábil para aplicação na pavimentação rodoviária. O início da decomposição refere-se à fusão e volatilização de substâncias do CAP 50/70, a

partir dos 225,83°C relaciona-se à degradação do resíduo polimérico *RCA*, atribuídos à volatilização das moléculas de água e outros compostos.

De 390,99°C a 500°C houve à perda do excesso, devido à decomposição do *CAPM1*. Godoi (2011) relata que na região de temperaturas até 400°C, observa-se a perda de massa que pode ser atribuída às frações de maltenos e asfaltenos, a partir de 400°C ocorre à perda de frações mais pesadas do asfalto, a perda relativa à água de cristalização.

A Tabela 4.4, mostra o desempenho para o *CAPM2*, registrados nas condições de temperatura, atmosfera, velocidade, teores de *RCA* similares ao *CAPM1*.

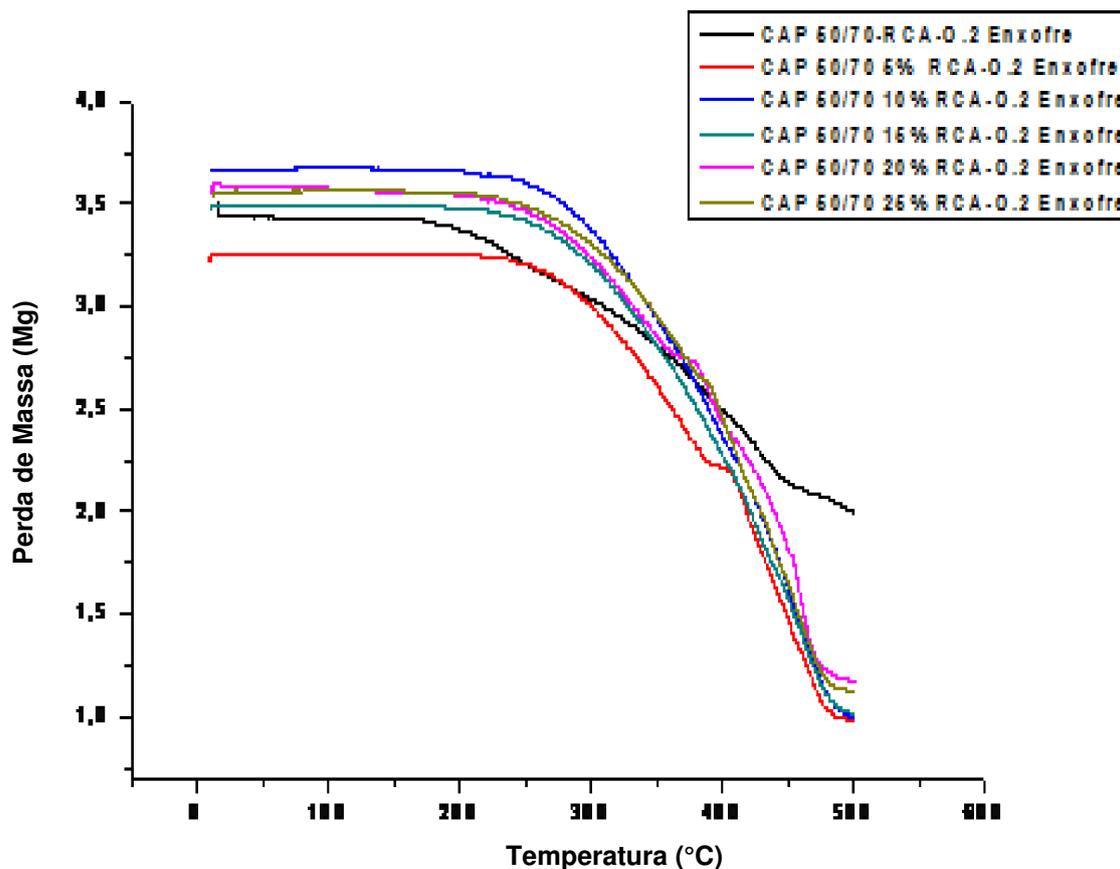
Tabela 4.4. Eventos ocorridos na degradação do *CAPM2*. T=teor; t=temperatura; pm=perda de massa; pmt=perda de massa total.

T(%)	t(°C)	pm(%)	t(°C)	pm(%)	t°C	pm	pmt(%)
5	220,2 a 386,8	31,10	386,08 a 493,79	35,6	-	-	66,7
10	198,4 a 425,6	59,70	425,69 a 493,15	17,3	-	-	77,3
15	205,0 a 366,4	27,43	366,48 a 409,65	22,1	409,6 a 92,76	29,3	78,8
20	198,5 a 496,8	77,14	-	-	-	-	79,3
25	197,2 a 492,3	81,90	-	-	-	-	81,9

Fonte: O autor (2013).

A Figura 4.14 mostra o desempenho da amostra do *CAPM2*, nas composições de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% do resíduo polimérico *RCA* presente no ligante asfáltico nas análises termogravimétricas, conforme a degradação da temperatura controlada, variando no intervalo compreendido entre 25°C e 500°C.

Figura 4.14. TGA do CAPM2 – CAP Modificado com RCA.



Fonte: O autor (2012).

Hatakeyama e Quinn (1999) afirmam que a variação de massa característica de um material, depende das condições experimentais empregadas, fatores como a massa da amostra, volume e estado físico, etc.

O CAPM2 a 5% de RCA apresenta estabilidade térmica até 220,21°C e menor perda de massa total (66,70%), apresentando melhor desempenho entre os teores entre 5% e 25%, tornando-o possível para aplicação na pavimentação. Godoi (2011), afirma que na primeira região até 100°C, a uma perda de massa que pode ser atribuída principalmente à evaporação dos compostos voláteis (água e hidrocarbonetos leves e médios). A partir da temperatura de 220,21°C inicia-se a decomposição, devido à fusão e volatilização de substâncias do ligante e degradação do resíduo RCA, pela volatilização de outros compostos no CAPM2.

Kök e Parmir (1995) relatam que na faixa entre 100°C a 400°C, ocorrem as reações de pirólise, à medida que a temperatura se eleva, aumenta as reações químicas de craqueamento nas quais as ligações C-C, C-H e C-heteroátomo são quebradas, produzindo radicais livres e reativos, que podem continuar o craqueamento ou contribuir para a separação de materiais com baixa relação C-H.

A última sequência de degradação registrada para o *CAPM2* ocorreu entre 386,08°C até 493,73°C e correspondem à perda do excesso, reações químicas de craqueamento, degradação, decorrentes da transformação físico-química em função da temperatura até 500°C.

No *CAPM3* o comportamento, ocorre conforme a Tabela 4.5. As perdas de massa verificadas são decorrentes das transformações químicas sobre condições de temperatura, carregamento, atmosfera, velocidade e teores de RCA similar ao *CAPM1* e *CAPM2*.

Tabela 4.5. Eventos ocorridos na degradação do *CAPM3*. T= Teor; T= Temperatura; pm= perda de massa; pmt= perda de massa total.

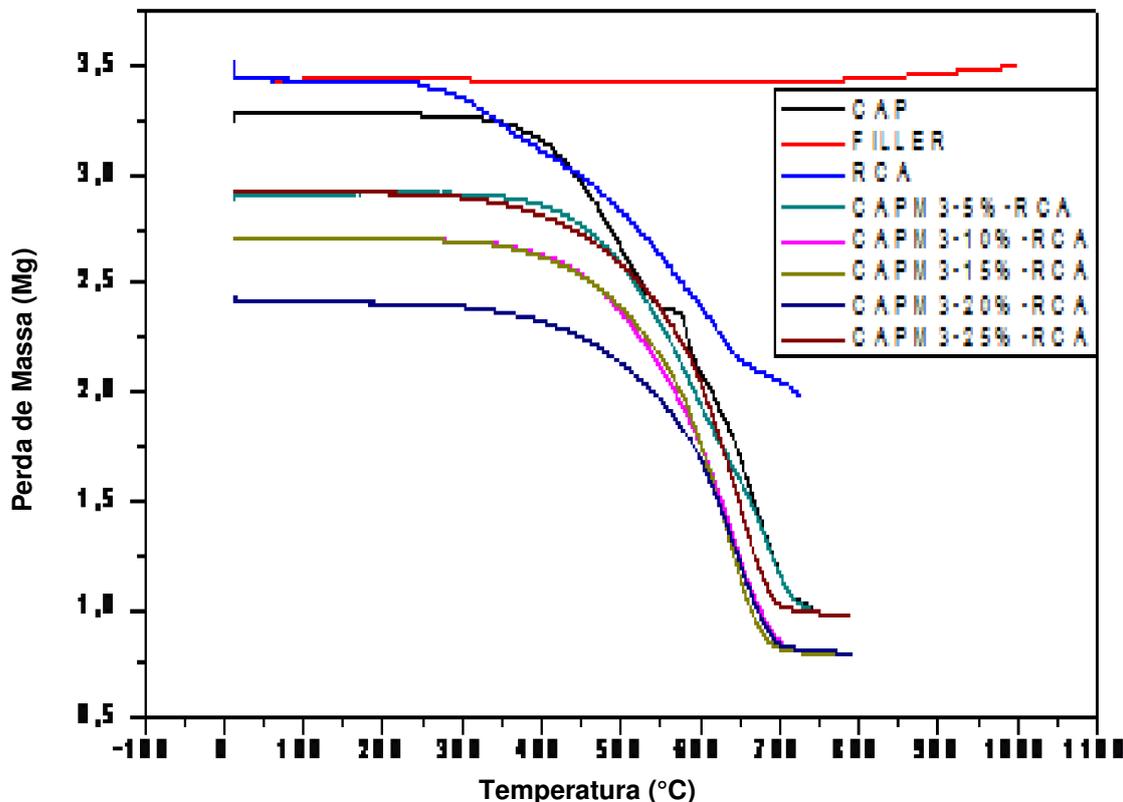
T(%)	T(°C)	pm (%)	pmt (%)
5	196,47 a 495,18	65,05	65,05
10	189,08 a 497,94	69,72	69,72
15	166,13 a 498,77	70,43	70,43
20	168,00 a 491,00	75,89	75,89
25	167,14 a 495,00	76,26	76,26

Fonte: O autor (2012).

A Figura 4.15 mostra o desempenho do compósito *CAPM3*, na análise termogravimétrica, possibilitando conhecer a faixa de temperatura em que a amostra se decompõe, o andamento das reações de oxidação e a decomposição.

O *CAPM3* a 5% de RCA até a temperatura de 196°C resiste termicamente o que o torna hábil para sua aplicação na pavimentação, com menor perda de massa total (65,05%), portanto, o melhor desempenho. Apresenta um evento de decomposição entre 196°C e 495°C.

Figura 4.15. TGA do CAPM3 - CAP Modificado com RCA e filler de Rocha Silicatada (RRS).



Fonte: O autor (2012).

A amostra apresentou estabilidade térmica menor que as demais, isso se deve as reações químicas do *RCA* e *RRS* com o ligante CAP 50/70 e seu agente compatibilizante, o MDG, que proporcionaram uma melhor interação e coesão entre o CAP, *RCA* e o *RRS*.

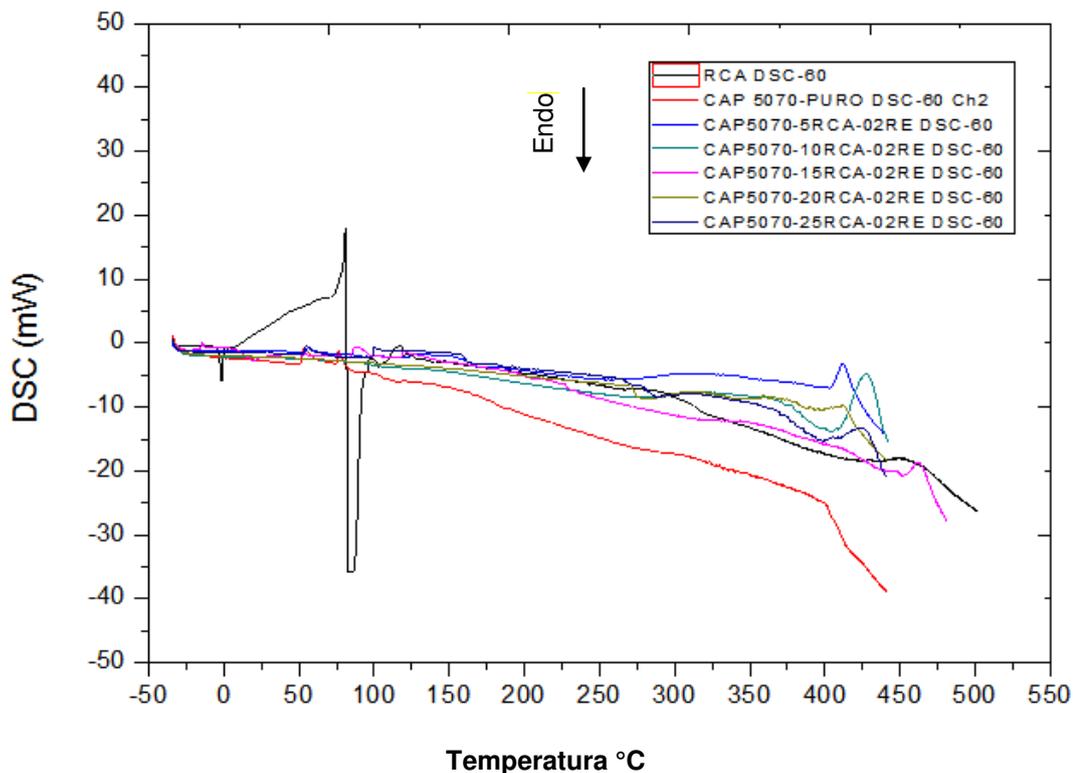
4.1.1.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do *CAPM1*, *CAPM2*, *CAPM3*

Na análise da amostra do *CAPM1* (Figura 4.16), verificou-se vários eventos de acordo com a sua temperatura de transição. Pode-se observar que o pico referente à fusão do resíduo *EVA*r em 93°C foi mascarado, devido a reações químicas entre os demais componentes do compósito.

Demais eventos referentes à vulcanização residual do *SBR*r e decomposição, apareceram de forma mais intensa, sendo esperado, uma vez que a quantidade da amostra aumenta sua porcentagem na mistura. O *CAPM1* com 5% de *RCA* foi o que apresentou um gráfico mais parecido com as curvas

das amostras separadamente, supondo ser a amostra que mantém as propriedades individuais.

Figura 4.16. DSC do CAPM1 em atmosfera de N₂. Fluxo de gás: 50 ml/min. Taxa de aquecimento: 10 ml/min.



Fonte: O autor (2012).

As curvas apresentadas descrevem bem as mudanças de propriedades macroscópicas com o tempo ou temperatura do CAP modificado, puro e do resíduo polimérico a qual pode ser identificada através da mudança de inclinação observada nas retas.

A DSC pode ser empregada em processos que envolvam troca de calor, os quais podem ser endotérmicos ou exotérmicos (BASSETT *et al.*, 1981). Os gráficos do CAPM1 mostram as mudanças de fase, saindo da situação sólida para a viscosa, onde as moléculas começam a ter movimento, em torno de 70°C representada pelo declínio das curvas, tornando-se mais resistente pela possibilidade de absorver impactos. Os principais eventos observados foram: transição vítrea do EVA a 69°C e a fusão do polímero em 86°C (MARCILLA *et*

al., 2001). Na segunda curva do CAP sem aditivo, foi possível observar uma transição endotérmica entre 30°C e 40°C.

Constatou-se a presença de um evento a 75°C nas amostras do *CAPM1*, referente à formação de produtos da decomposição do CAP modificado. De acordo com a análise, o *CAPM1*, possui temperatura de transição vítrea ($T_g=80^\circ\text{C}$). Pode-se observar que o pico referente à fusão do resíduo *EVA*r em 69°C e *SBR*r em 102°C, foi mascarado nas composições do CAP modificado, devido a reações químicas entre os demais componentes. Demais eventos referente à vulcanização residual do *SBR*r e decomposição do resíduo RCA, apareceram de forma mais intensa em algumas composições, devido ao aumento da porcentagem de resíduos na mistura, acima de 5% de RCA.

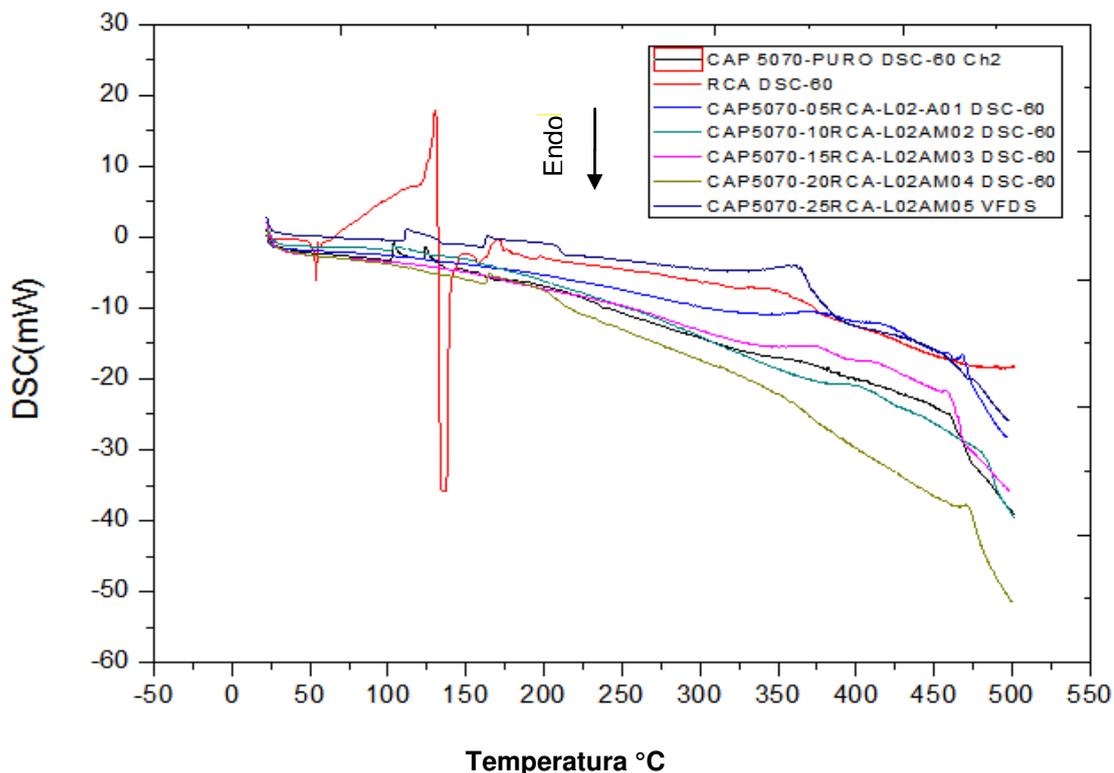
Como a temperatura de aplicação, execução e espalhamento do ligante asfáltico, está entre 135°C e 170°C, logo o *CAPM1* não terá suas propriedades químicas e físicas prejudicadas pela degradação do RCA. O ligante puro, apresenta uma transição endotérmica entre 30°C e 50°C e ponto de fusão compreendido entre 26°C e 107°C (CETESB, 1999), percebe-se um pico em 103°C referente a degradação do material. O perfil das amostras modificadas é similar ao CAP PURO, porém com maior resistência ao amolecimento, devido à presença dos polímeros residuários.

Na análise das amostras do *CAPM2*, verificou-se vários eventos, de acordo com a variação da temperatura até 500°C. A análise do *CAPM2* foi realizada com a finalidade de investigar o efeito da temperatura na decomposição do compósito, uma vez que, o CAP modificado será submetido a condições agressivas como agitação a altas temperaturas. Com relação ao resíduo RCA, além da degradação por ação do calor pode ser degradados em virtude da ação fotoquímica ou mecânica. As curvas descrevem as mudanças com o tempo ou temperatura (Figura 4.25).

O *CAPM2* começa a fluir a partir de 70°C, em decorrência da inclinação das retas. Pode-se observar também, que o pico referente à fusão do RCA (*SBR*r/*EVA*r), em torno de 93°C, foi compensado, devido as reações químicas entre os componentes do composto. De acordo com a análise, a amostra possui

temperatura de transição vítrea ou faixa de amolecimento²⁰ ($T_g=55^\circ\text{C}$). Assim, a energia térmica fornecida pelo meio ambiente não é suficiente para que as cadeias poliméricas sofram mobilidade molecular, apresentando dessa maneira um comportamento rígido (ZANIN *et al.*, 2004 *apud* SPIER, 2005).

Figura 4.25. DSC do *CAPM2* em atmosfera de N_2 . Fluxo de gás: 50 ml/min. Taxa de aquecimento: 10 ml/min.



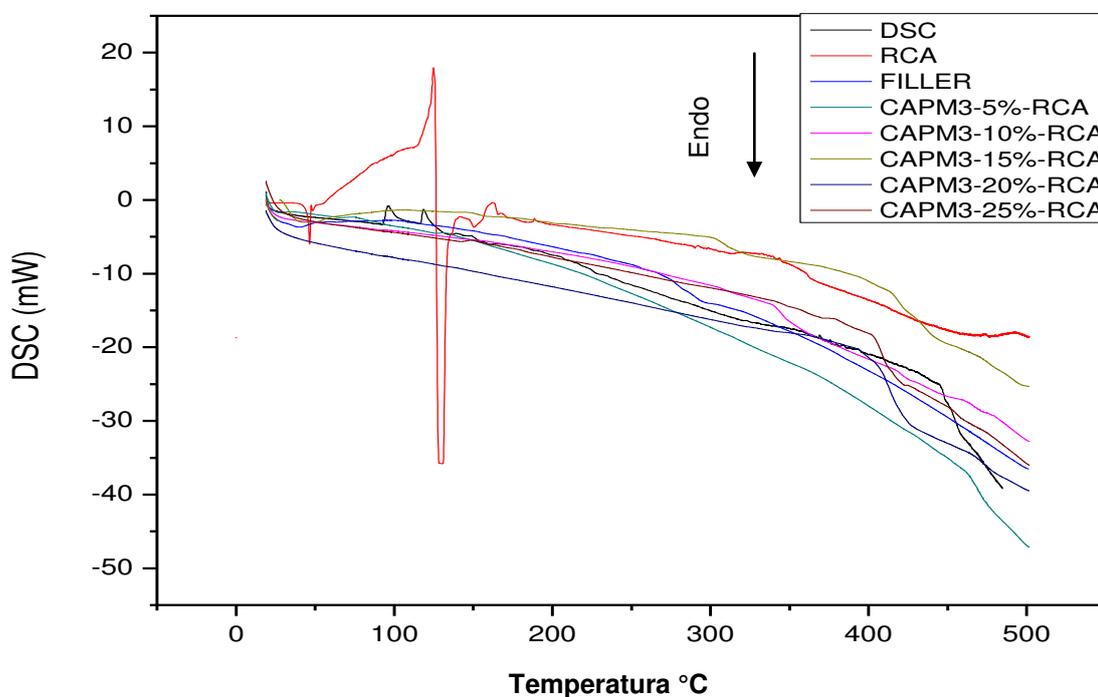
Fonte: O autor (2012).

Ocorre uma intensificação do amolecimento do *CAPM2*, a partir de 150°C , devido ao processo de ruptura das cadeias. Eventos entre 320°C e 400°C são observados, supondo as reações químicas diversas do enxofre com o ligante asfáltico com e o resíduo polimérico *RCA*. Eventos referentes à vulcanização residual, volatilização dos gases, decomposição do *RCA* e picos de cristalinização apareceram de forma intensa em torno de 450°C . Como a temperatura de aplicação, execução e espalhamento do ligante asfáltico, está entre 135°C e 170°C , logo o *CAPM2* não terá suas propriedades químicas e físicas prejudicadas pela degradação do *RCA*.

²⁰ Faixa de Amolecimento: faixa de temperatura em que um polímero muda do estado rígido para flexível. Os valores reais dependerão do método do teste (PETROPOL, 2013).

O perfil das amostras modificadas é similar ao CAP PURO. Na análise do *CAPM3*, verificou-se, vários eventos, conforme a variação da temperatura até 500°C. A presença do resíduo mineralógico *RRS*, teve influência nos resultados obtidos, pois os 2% deste resíduo reagiu fortemente com os componentes do ligante e o resíduo *RCA*, conforme a Figura 4.18. O *CAPM3* começa a fluir a partir de 70°C, onde se percebe a inclinação das retas. De acordo com a análise, o *CAPM3* possui temperatura de transição vítrea ($T_g=105^\circ\text{C}$).

Figura 4.18. DSC do *CAPM3* em atmosfera de N_2 . Fluxo de gás: 50 ml/min. Taxa de aquecimento: 10 ml/min



Fonte: O autor (2012).

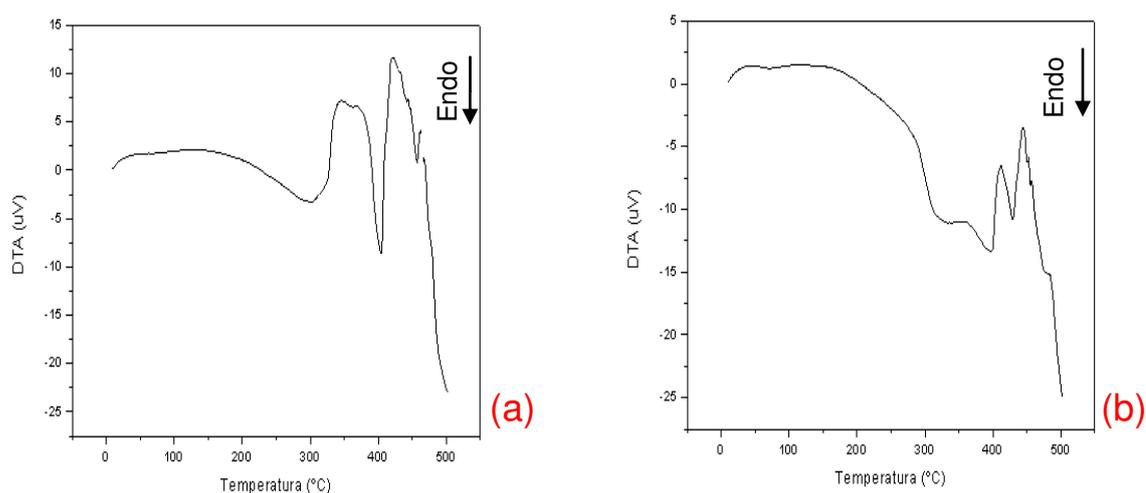
Quanto aos picos provenientes da transição vítrea do segmento amorfo dos polímeros *SBRr/EVAr*, e demais eventos observados, percebeu-se que as reações químicas que aconteceram com a presença do *RRS*, provocou um mascaramento destes eventos. No geral pode-se concluir que os gráficos das amostras com as diversas percentagens do resíduo *RCA* apresentaram um comportamento parecido com o *RRS* apresentando também, bandas de vulcanização do *SBRr* e pequenos eventos no ligante. Verificou-se ainda, vários eventos de perda de compostos voláteis, degradação, oxidação, conforme a

variação da temperatura até 500°C, porém a estabilidade do *CAPM3* não foi afetado pela degradação dos polímeros. Como a temperatura de aplicação, execução e espalhamento do ligante asfáltico, está entre 135°C e 170°C, logo o *CAPM3* não terá suas propriedades químicas e físicas prejudicadas pela degradação do RCA.

4.1.1.9 Análise Térmica Diferencial (DTA) do *CAPM1*, *CAPM2*, *CAPM3*

Para o *CAPM1* com as composições de 5% a 25%, a DTA configurou-se conforme a Figura 4.18.

Figura 4.19. DTA – *CAPM1* Modificado a 5%RCA (a) e DTA – *CAPM1* Modificado a 15%RCA (b).

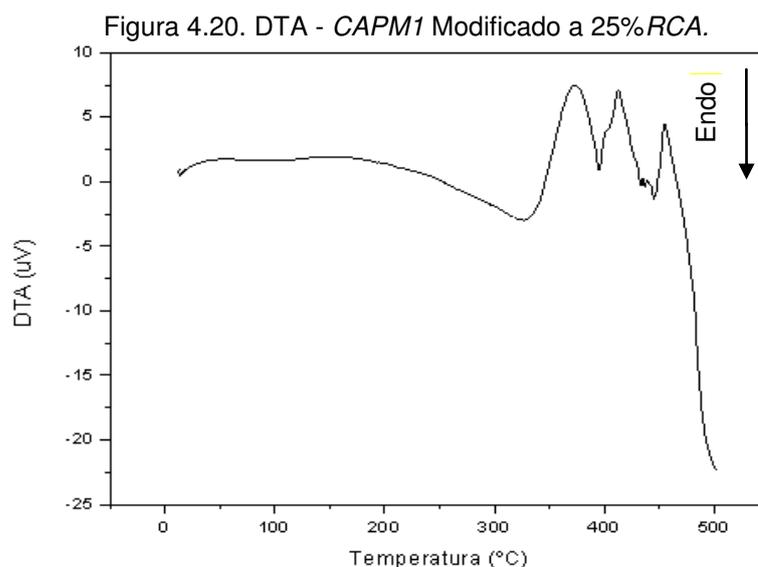


Fonte: O autor (2012).

A 5% de *RCA*, nota-se que os picos endotérmicos em 300°C, referente a aromáticos presente no ligante, picos exotérmicos em 360°C, referente a hidrocarbonetos, asfaltenos, maltenos presente no ligante asfáltico. A parte dos picos endotérmicos referente a metais pesados e sulfóxidos presentes no *CAP*, entre 400°C e 500°C, foram modificadas perdendo intensidade, assim como substâncias referente a degradação de butadieno, estireno e parte olefínica do *EVAR*, que corresponde a perda de massa observada na curva da *TGA* durante a decomposição do *CAPM1* a 5%. Pode-se observadas na *DTA* reações sucessivas que ocorreram a 450° que não foram observadas pelas curvas *TGA*.

Em 15% de *RCA*, os picos de hidrocarbonetos, aromáticos, degradação do acetato de vinila formando ácido acético, continuaram presentes, mudando sua forma, podendo-se observar a formação de um pico duplo devido a reações sucessivas entre 400°C e 470°C atrelado a maior quantidade de resíduo adicionada e reações químicas provocadas pelo PBO, além de metais pesados e grupamentos degradados dos polímeros, conforme visto na TGA. A Figura 4.20, mostra o DTA do *CAPM1*, na composição de 25% de resíduos.

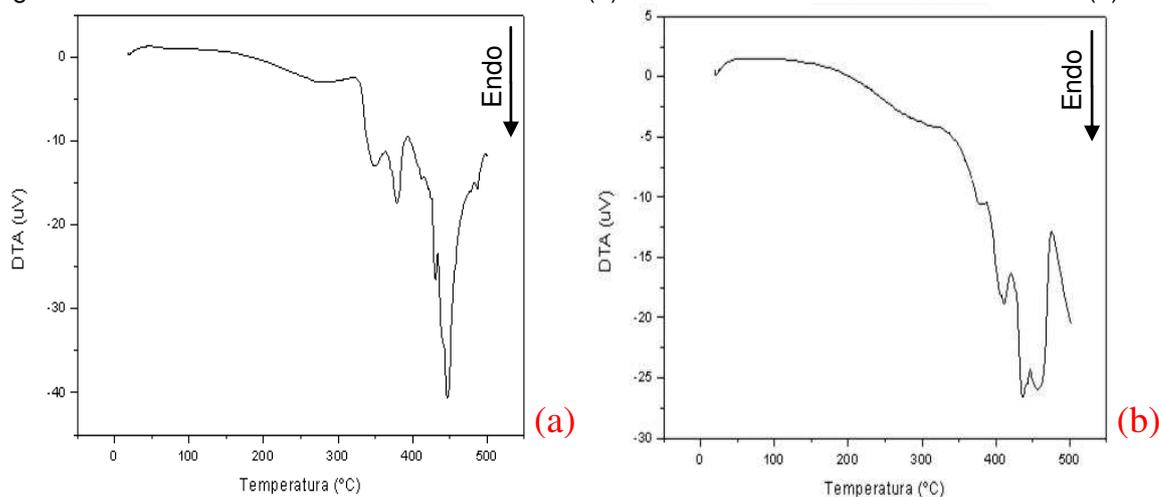
Entre 20% e 25% os picos de degradação do *RCA* e sulfóxidos apareceram, de forma diferenciada, associado a reações químicas diversas. Os picos endotérmicos de degradação do acetato de vinila e hidrocarbonetos, maltenos e aromáticos condensaram-se.



Fonte: O autor (2012).

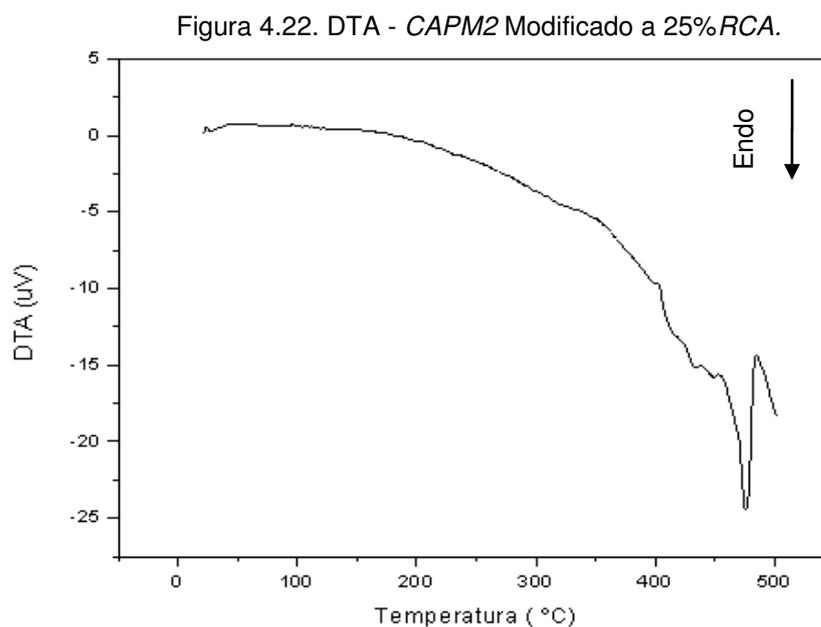
Como a concentração do CAP na mistura é maior que a concentração dos polímeros os gráficos apresentam comportamento similar com o ligante puro e com adição de maiores quantidades de resíduos, eventos peculiares ao mesmo podem ser concebidos nas reações internas. Entre 300°C e 500°C, ocorrem eventos decorrentes da degradação da amostra, não percebido na TGA. O comportamento do *CAPM2*, de acordo com a Figura 4.21.

Figura 4.21. DTA – CAPM2 Modificado a 5%RCA (a) e DTA CAPM2 Modificado a 15%RCA (b).



Fonte: O autor (2012).

A 5% de RCA, pode-se observar um comportamento semelhante ao dos materiais puros (RCA, CAP PURO), apresentado um pico em 270°C relativos aos aromáticos, apenas um pico exotermico duplo referente a hidrocarbonetos, asfaltenos entre outros em 350°C e 380°C. Percebe-se a presença de picos endotérmicos referente a degradação de elementos contidos nos resíduos SBRr e EVAr, bem como, metais pesados e sulfóxidos em 450°C. Em 15%, as bandas endotérmicas dos hidrocarbonetos, degradação do acetato de vinila, aromáticos, maltenos, foram aglutinados numa banda única, e apenas a exotérmica em 450°C referente a degradação de butadieno e estireno, metais pesados e sulfóxidos foram apresentados, porém de forma transparente, podendo associar a presença do enxofre como ativador na reação de formulação do CAP modificado, o qual possivelmente vulcanizou a borracha, provavelmente devido a quantidade de resíduos. Para o CAPM2 a 25% o DTA, configurou-se conforme a Figura 4.22.

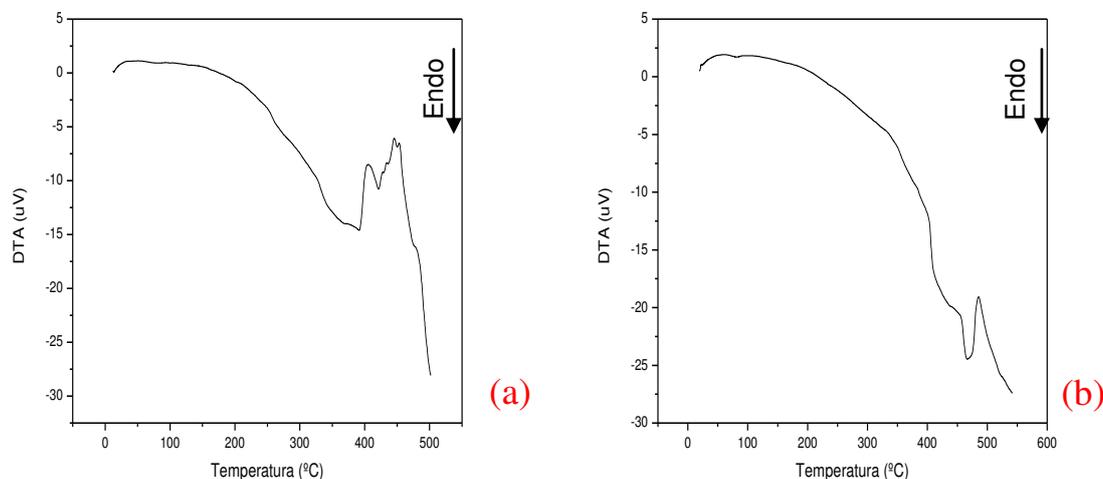


Fonte: O autor (2012).

As curvas do *CAPM2 a 25%* apresentam picos similares às amostras referentes individuais (*CAP PURO*, *RCA*), porém com comportamento diferente com o mesmo, devido a presença do enxofre e com a adição de maiores quantidades de polímeros, incluindo o compatibilizante MDG. Mudanças na amostra tais como fusão²¹ são então registradas sob a forma de picos nas amostras. As bandas endotérmicas referentes a aromáticos, e exotérmicas referentes a hidrocarbonetos foram mascaradas, apenas a endotérmica referente a metais pesados e sulfóxidos, apresentaram-se em 470°C.

O *CAPM3* teve o comportamento do material, de acordo com a Figura 4.23. O ligante asfáltico é composto por hidrocarbonetos, aromáticos, metais pesados, maltenos e sulfóxidos, os quais apresentam bandas endotérmicas em determinadas faixas de temperatura.

²¹ “Fusão: Temperatura na qual o sólido começa a se tornar líquido sob a pressão de uma atmosfera” (VOGEL, 1981).

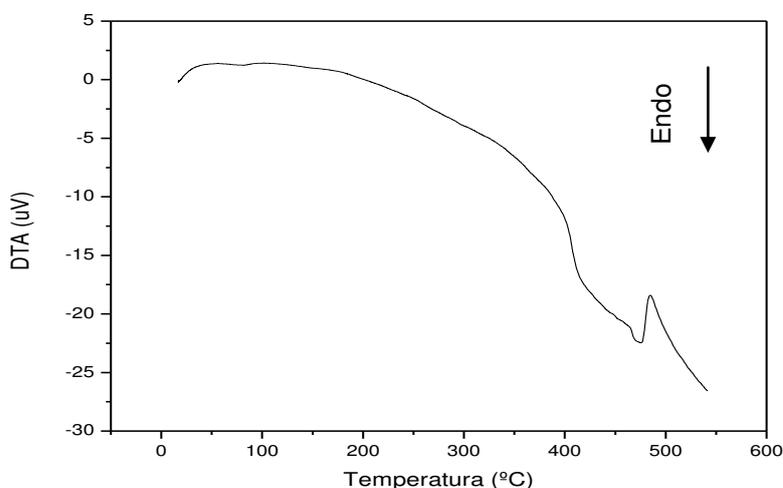
Figura 4.23. DTA - *CAPM3* Modificado a 5%*RCA* (a) e DTA - *CAPM3* Modificado a 15%*RCA* (b).

Fonte: O autor (2012).

O *RCA* é composto por SBRr que contém estireno e butadieno e o EVAr que contém etileno e acetato de vinila. Portanto, o *CAPM3*, apresentou a maioria das faixas de temperaturas concernentes aos elementos do composto formado pelo CAP, *RCA* entre 400°C e 460°C, como picos referentes aos sulfóxidos, metais pesados e elementos da degradação do SBRr/EVAr.

Pode-se inferir que a adição do *RRS* a 2% e o resíduo *RCA* a 5% aparentemente mantiveram as suas propriedades condensando as bandas. A partir de 10% de resíduo *RCA* contido, se observa o início do mascaramento nos picos, que representam determinados elementos dos componentes, podendo-se suspeitar de reações químicas e físicas ocorridas no CAP e *RCA* com o resíduo mineralógico *RRS* adicionado na mistura a 25% de *RCA*. Ressalta-se um grande pico endotérmico iniciando-se em 390°C e finalizando em 480°C variando pouco sua intensidade e faixa de temperatura, fato esse, relacionado a reações do *RRS* com o compósito da mistura asfáltica (Figura 4.24). A presença de *RRS* modificou o comportamento do ligante modificado, devido à interação do resíduo mineralógico com o *RCA*, pois o *CAPM3* apresentou alta estabilidade térmica em consequência do resíduo mineralógico.

Figura 4.24. DTA - CAPM3 Modificado a 25%RCA.



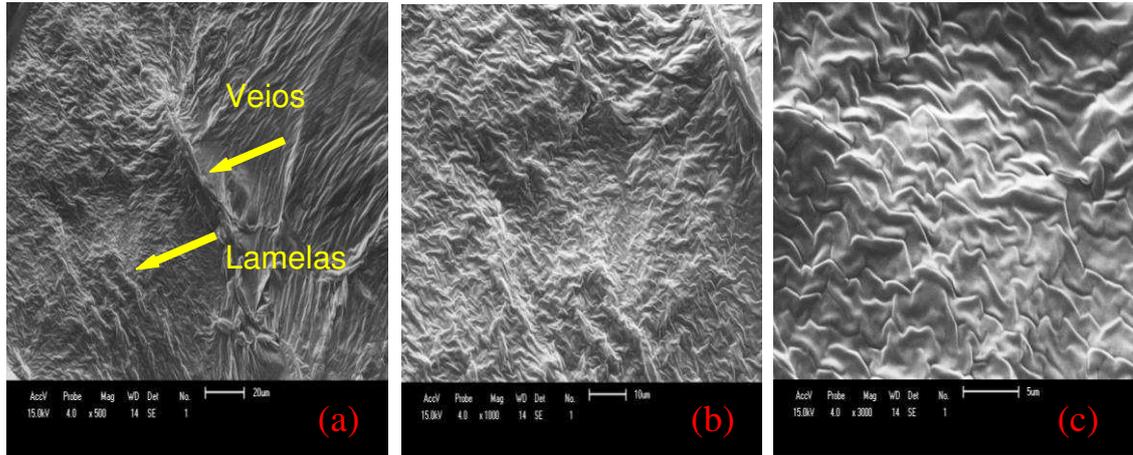
Fonte: O autor (2012).

Em 25%, as bandas endotérmicas dos hidrocarbonetos, degradação do acetato de vinila, aromáticos, maltenos, foram aglutinadas numa banda única, e apenas a exotérmica referente a degradação de butadieno e estireno, metais pesados e sulfóxidos foram apresentados em 480°C, porém de forma transparente, podendo associar a presença do enxofre como ativador na reação do CAP modificado, o qual possivelmente vulcanizou a borracha.

4.1.1.10 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do CAPM1, CAPM2, CAPM3

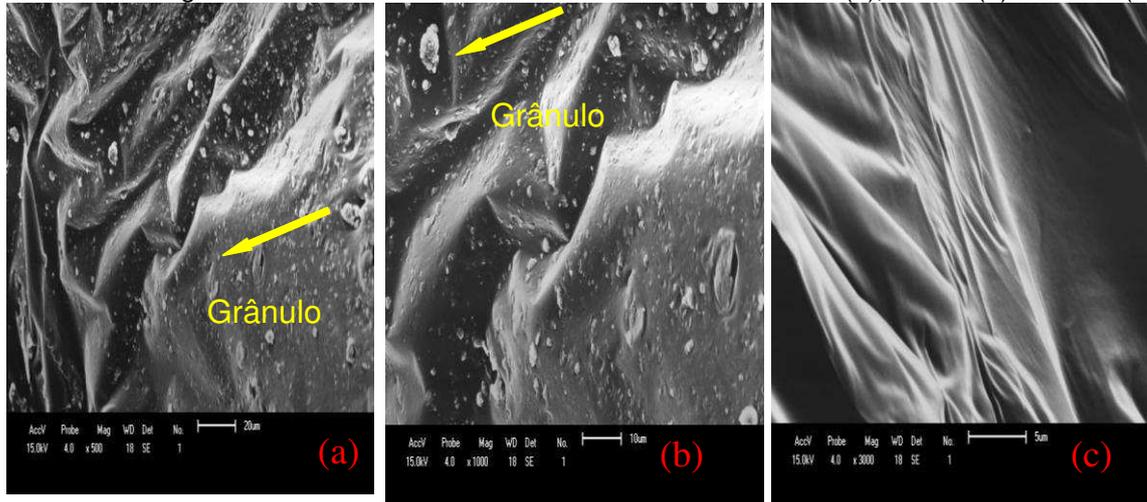
As Figuras 4.25, 4.26, 4.27, abaixo, mostram as micrografias do CAPM1 modificado a 500x, 1000x e 3000x. Este tipo de imagem é apropriado para análises de superfícies planas e permitem o contraste entre as diversas fases do compósito, pela diferença dos números atômicos: Quanto menos denso o material, mais escura a imagem (ROCHA e JONH, 2003).

Figura 4.25. Micrografias do CAPM1 a 5% RCA com aumentos de 500X (a), 1000X (b) e 3000X (c).



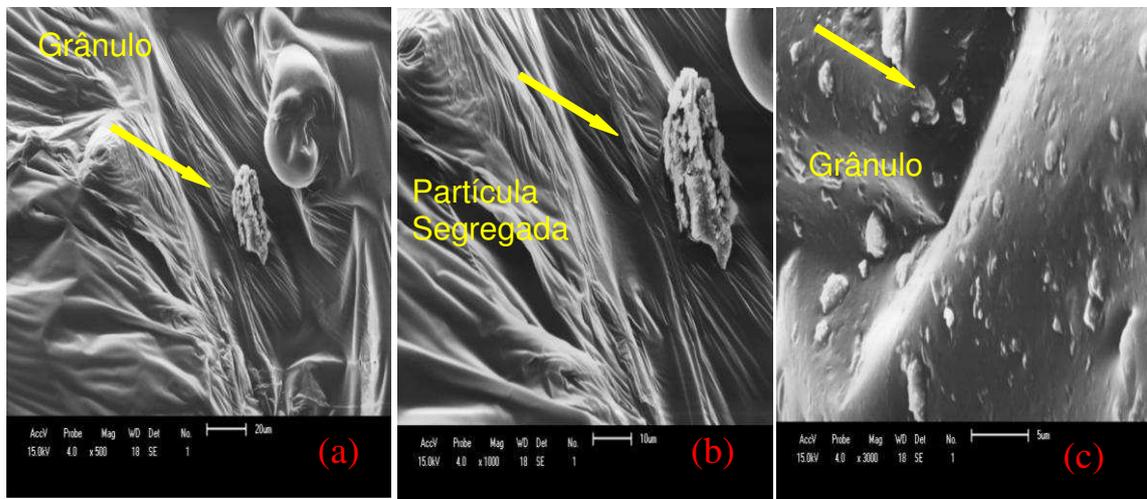
Fonte: O autor (2011).

Figura 4.26. Micrografias do CAPM1 a 15% RCA com aumentos de 500X (a), 1000X (b) e 3000X (c).



Fonte: O autor (2011).

Figura 4.27. Micrografias do CAPM1 a 25% RCA com aumentos de 500X (a), 1000X (b) e 3000X (c).



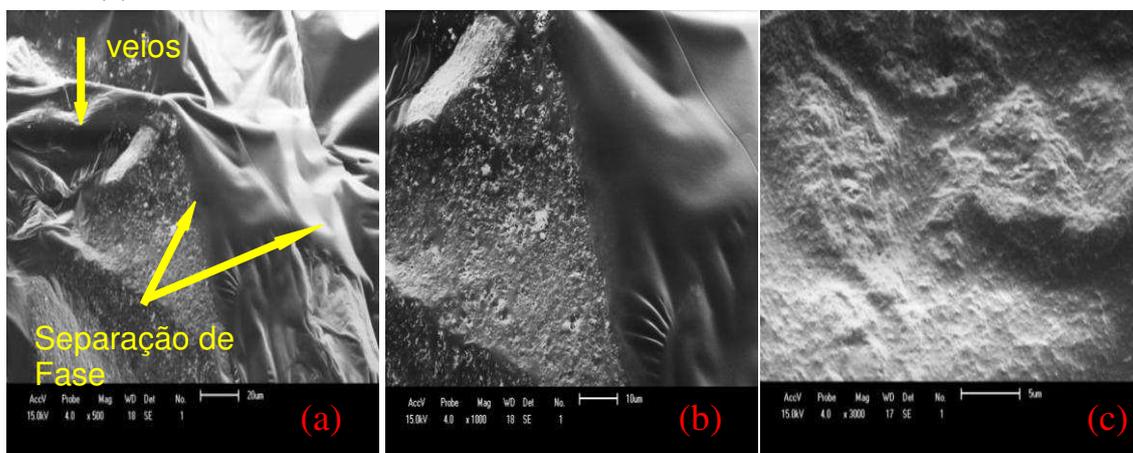
Fonte: O autor (2011).

Em função das imagens obtidas na exploração efetuada na microestrutura do *CAPM1* a 5%*RCA* (500x), com auxílio do microscópio, pode-se observar que as partículas do *RCA* interagindo com o ligante apresentam-se de forma homogênea, em princípio, pode-se afirmar que existe boa aderência entre a matriz betuminosa e o resíduo polimérico. A 15%*RCA* (500x) fica notória a heterogeneidade, bem como, a presença de resíduos poliméricos dispersos, devido à baixa solubilidade do resíduo na matriz polimérica. As micrografias mostram que algumas partículas não estão incorporadas á matriz betuminosa. Constata-se que a elevada quantidade de polímeros residuário, concentra-se principalmente na superfície do ligante de forma dispersa. Pode se inferir que a presença de *RCA* em maiores quantidades, torna a mistura mais viscosa e a distribuição do resíduo irregular, diminuindo a fluidez do ligante. Percebe-se regiões com alta rugosidade, confirmando a influência do *RCA*, indicando a baixa solubilização, causada pela estrutura molecular deste ligante, que apresenta predominantemente anéis aromáticos em sua estrutura, diminuindo a adesão entre a matriz betuminosa e o resíduo polimérico. A 25%*RCA* (500x) as imagens apresentam um formato rugoso identificado como poros presentes e partículas segregadas.

Nas imagens obtidas na exploração efetuada a 5%*RCA* (1000x), percebe se boa interação do resíduo com o ligante, nesta amplitude, sendo possível perceber a excelente interação das mesmas com o substrato de forma homogeneizado. Entre 15% e 25%*RCA* (1000x), apresentam-se partículas segregadas de forma mais nítida, confirmando a inviabilidade da mistura. Nas micrografias do *CAPM1* a (3000x), nota-se informações consideráveis a respeito da interação entre o ligante e o resíduo polimérico, tais como: Homogeneização a 5%*RCA* e segregação das partículas a partir de 10%*RCA*, a presença de veios e lamelas, devido à mistura de cisalhamento.

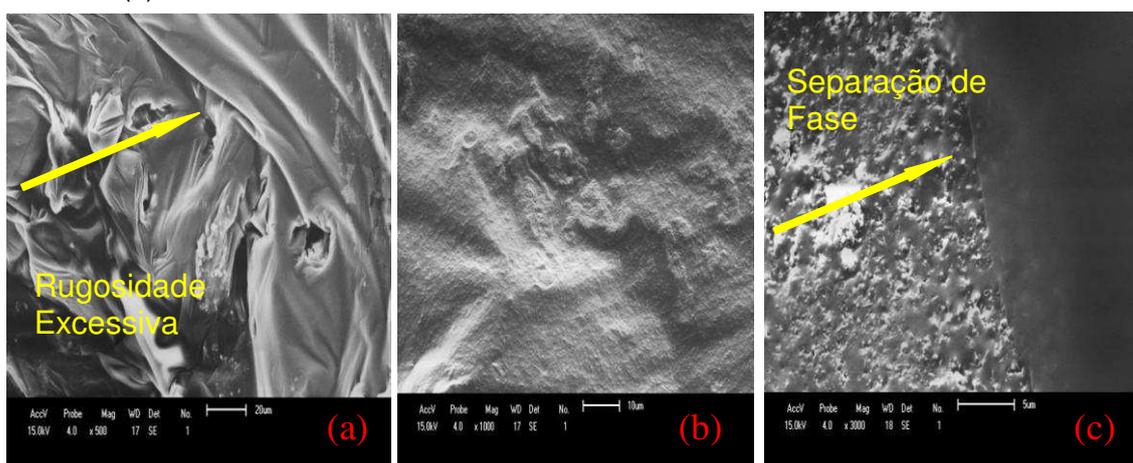
As Figuras 4.28, 4.29, 4.30, mostram as micrografias do *CAPM2* modificado a 500x, 1000x e 3000x. Na ampliação do *CAPM2* a 5%*RCA* (500x), nota-se que as partículas do resíduo interagem com o substrato, de forma homogênea, podendo associar a presença do enxofre e do compatibilizante MDG.

Figura 4.28. Micrografias do CAPM2 a 5% RCA com aumentos de 500X (a), 1000X (b) e 3000X (c).



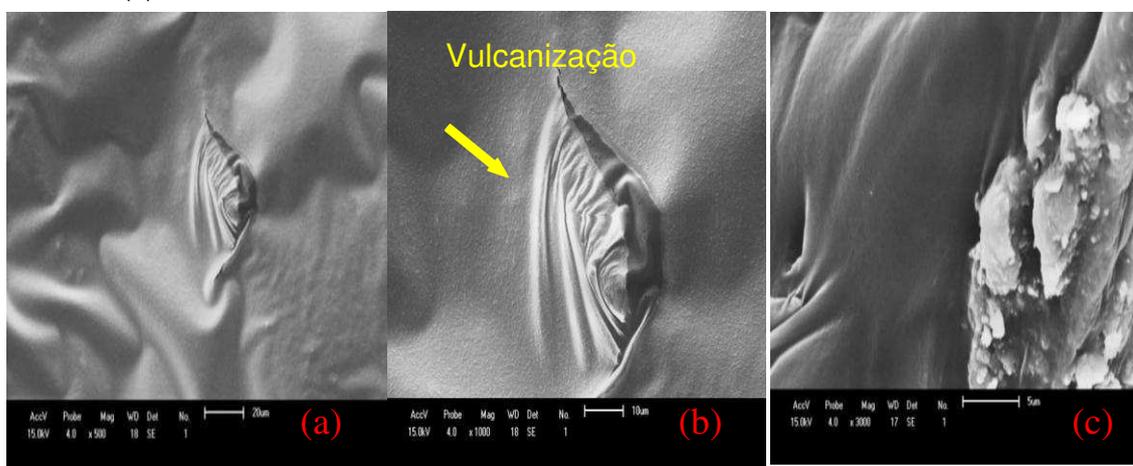
Fonte: O autor (2011).

Figura 4.29. Micrografias do CAPM2 a 15% RCA com aumentos de 500X (a), 1000X (b) e 3000X (c).



Fonte: O autor (2011).

Figura 4.30. Micrografias do CAPM2 a 25% RCA com aumentos de 500X (a), 1000X (b) e 3000X (c).



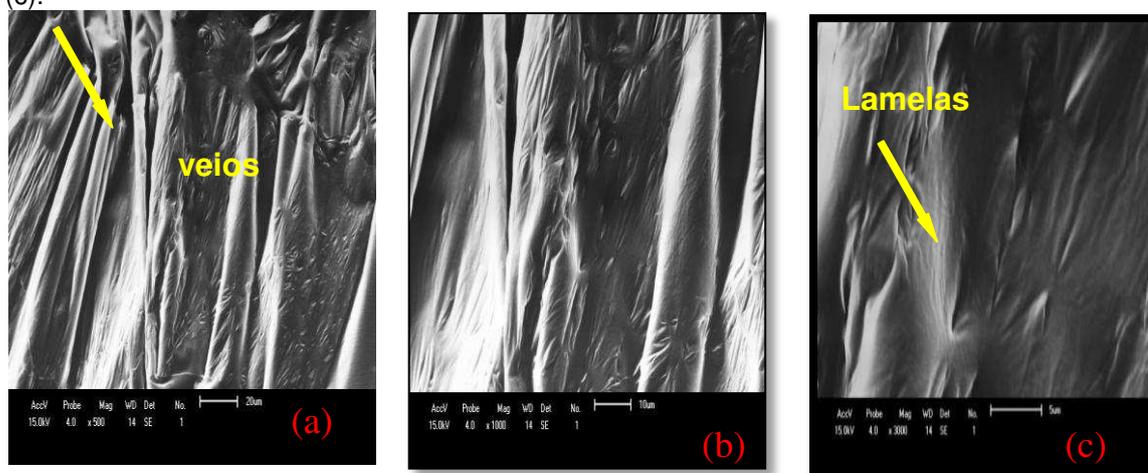
Fonte: O autor (2011).

Entre 15% e 25% de RCA com amplitude de 1000x, nota-se a heterogeneidade e certa rugosidade. Para o MEV do *CAPM2* a 5%RCA (1000x), observa-se as partículas de borracha dispostas e a forma das lamelas/veios, onde a interação das partículas (*RCA/CAP*) ocorre de maneira eficiente, talvez em função do compatibilizante. A partir do *CAPM2* a 15%RCA (1000x) pode-se observar ainda, razoável interação, entretanto, nota-se rugosidades e à medida que se aumenta a quantidade do *RCA*, podendo associar a vulcanização, possivelmente devido à presença do enxofre. Neste cenário, é possível notar a presença dos aglomerados de forma nítida, onde acima da mistura *CAPM2* a 10%RCA (1000x), o material aglomera-se, fato confirmado nesta micrografia.

Para o MEV do compósito *CAPM2* a 5%RCA (3000x), observa-se a mistura disposta, em forma de lamelas/veios, onde a interação partícula ligante-resíduo, ocorre de maneira eficiente. A 15%RCA (3000X), a percepção das partículas de borracha na micrografia ocorre de forma nítida, observa-se que as mesmas bem dispersas, porém com rugosidades e segregação, a partir do *CAPM2* a 25%RCA (3000x), as partículas aumentam o tamanho, devido à presença do enxofre, possivelmente favorecendo a vulcanização, e conseqüentemente aumentando a porosidade e fragilizando o material para sua aplicação, percebe-se heterogeneidade na morfologia da superfície do material com menor interação entre as fases, tornando-se inviável para aplicação. Santos *et al.*, (2002), afirma que em altas concentrações a interação do CAP com a borracha diminui devido a solubilidade.

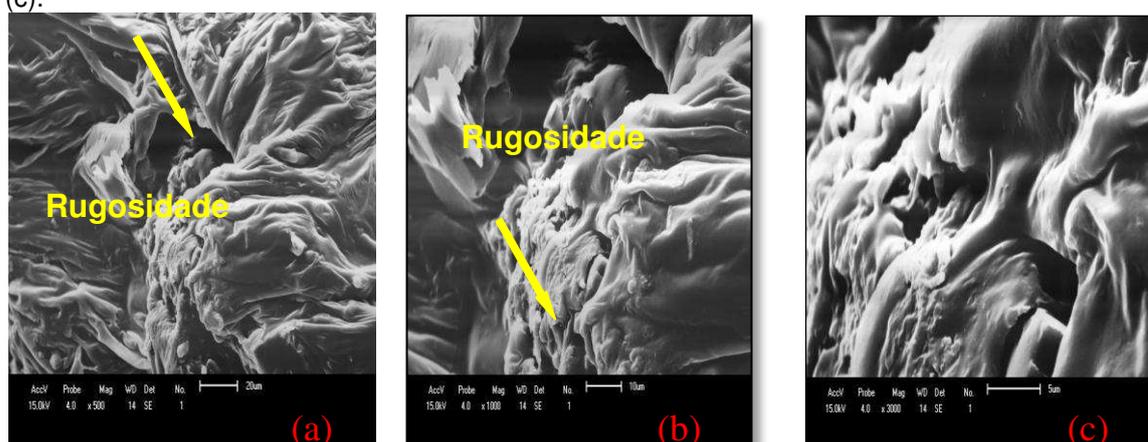
As Figuras 4.31, 4.32, 4.33, mostram as micrografias do *CAPM3* modificado a 500x, 1000x e 3000x. Para o MEV do compósito *CAPM3* a 5%RCA (3000x), observam-se as fases presentes de forma representativa, onde a micrografia apresentou melhores interações do substrato com as partículas, favorecendo uma suposta aplicação futura, apresentando veios bem definidos com interação excelente entre as fases da amostra de forma homogênea ao longo do substrato.

Figura 4.31. Micrografias do CAPM3 a 5% RCA com aumentos de 500X (a), 1000X (b) e 3000X (c).



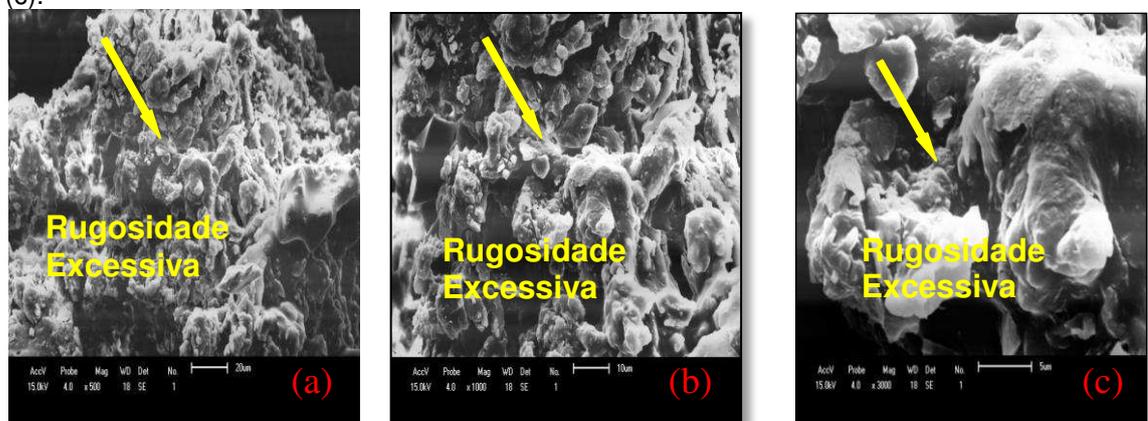
Fonte: O autor (2011).

Figura 4.32. Micrografias do CAPM3 a 15% RCA com aumentos de 500X (a), 1000X (b) e 3000X (c).



Fonte: O autor (2011).

Figura 4.33. Micrografias do CAPM3 a 25% RCA com aumentos de 500X (a), 1000X (b) e 3000X (c).



Fonte: O autor (2011).

Por meio das micrografias apresentadas fica evidenciado que a matriz betuminosa foi alterada pela presença do polímero residuário e em decorrência da presença do enxofre e do resíduo mineralógico. A 15%RCA (3000x), percebe-se partículas em excesso, influenciando na viscosidade e no comportamento reológico do material e apresentando rugosidade. Em 25%RCA (3000x), nota-se rugosidade excessiva, inviabilizando o material, devido a baixa qualidade da mistura, baixa viscosidade, sendo possível notar, a variabilidade da granulometria, com partículas interadas com tamanho médio de 5,2 μ m e partículas dispersas.

No *CAPM3* a 5%RCA (500x), percebe-se a excelente interação do resíduo com o resto dos constituintes, e evidenciar a ação do resíduo mineralógico, pode-se observar melhor a dispersão das partículas do *RCA* no substrato, formando mistura homogênea e estável. Os teores acima de 10%RCA comprometeram a microestrutura conforme pode ser visto nas micrografias, concluindo que o teor usado de borracha foi excessivo. No *CAPM3* a 15%RCA (3000x), conclui-se que o teor usado de borracha foi excessivo, tornando inviável a aplicação deste ligante modificado em pavimentação asfáltica, devido à baixa solubilidade do material no ligante asfáltico, rugosidade excessiva e nenhuma fluidez.

É notório, a partir da micrografia do *CAPM3* a 15%RCA (500x), partículas sem adesão ao substrato com tamanho aproximado de 18 micrômetros. Em 15%, 20% e 25%RCA (1000x), a forma tubular dos veios lamelares é perceptível, pequenas partículas de borracha e o resíduo mineral industrial, inviabilizando a aplicação do material como ligante em pavimentação. No MEV do *CAPM3*, observam-se nitidamente o estado da microestrutura e a interação das partículas de borracha com o substrato.

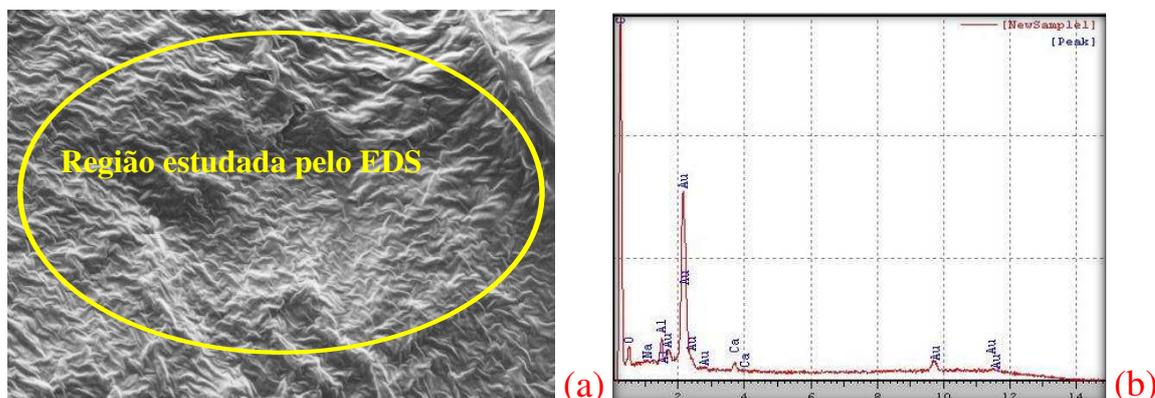
Em síntese, devido à função das imagens obtidas na exploração efetuada na microestrutura do asfalto modificado *CAPM1*, *CAPM2* e *CAPM3*, com auxílio da análise microscópica, pode-se aferir que a 5% de RCA, é perfeitamente incorporado a matriz betuminosa, a partir desta composição, houve uma heterogeneidade que se intensificou com o incremento de resíduos, devido a baixa solubilização. A presença de enxofre provocou a vulcanização, bem como

a presença de peróxidos de benzoíla. A presença do *RRS* tornou o ligante mais rígido, influenciando na penetração e amolecimento do compósito.

4.1.1.11 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do *CAPM1*, *CAPM2*, *CAPM3*

O EDS permite a rápida obtenção qualitativa da composição química da região selecionada (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1985). A análise da região a 5%*RCA*, visualizada no MEV, indica os elementos químicos provenientes das fases ligante-polímero, aditivos, compatibilizantes (Figura 4.34).

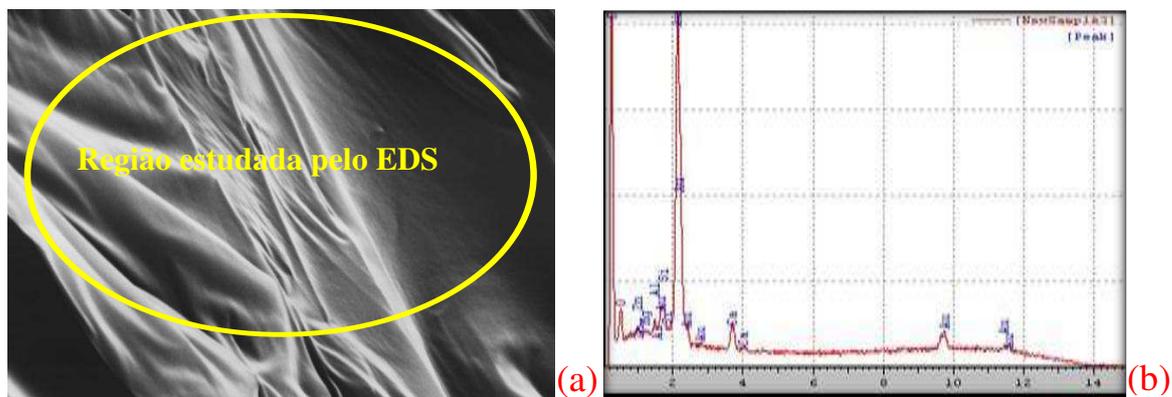
Figura 4.34. MEV – *CAPM1* a 5%*RCA* (a) e EDS – *CAPM1* a 5%*RCA* (b).



Fonte: O autor (2011).

O ligante asfáltico apresenta o elemento químico C (76,67%) e O (20,61%) como elementos principais. O *RCA* é uma mistura polimérica, apresentando o elemento químico C como principal constituinte, além de metais pesados, metais (Na, Al, Ca) e cargas presentes. Conclui-se que a grande quantidade do elemento químico C é devido aos diferentes materiais a exemplo do *CAP*, *RCA*, *PBO*. Uma pequena porcentagem de elemento químico Au, com a função de metalizar a amostra, por se tratar de uma mistura não condutora. A 15% foram verificado o seguinte comportamento (Figura 4.35).

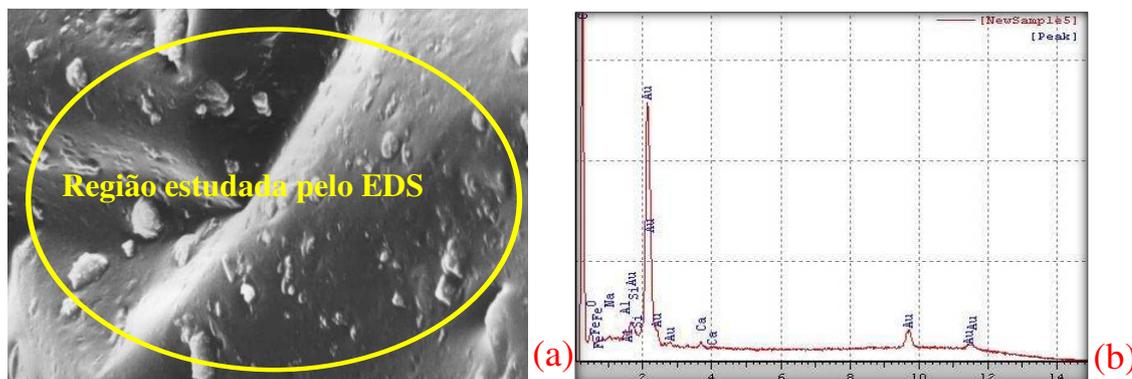
Figura 4.35. MEV – CAPM1 a 15%RCA (a) e EDS – CAPM1 a 15%RCA (b).



Fonte: O autor (2011).

Grande quantidade de C (69,83%) e O (25,28%). Os metais Al, Ca, Mg estavam presentes em todos os compósitos, constatou-se a presença de metais pesados (Zn) e cargas presentes no ligante asfáltico, no RCA, e no aditivo PBO, estes se apresentam em pequenas quantidades, mesmo com o aumento gradativo da quantidade de RCA no sistema. Foi observado o Au, utilizado para metalizar a amostra. Na análise do CAPM1 a 25%, percebe-se o seguinte comportamento (Figura 4.36).

Figura 4.36. MEV – CAPM1 a 25%RCA (a) e EDS – CAPM1 a 25%RCA (b).

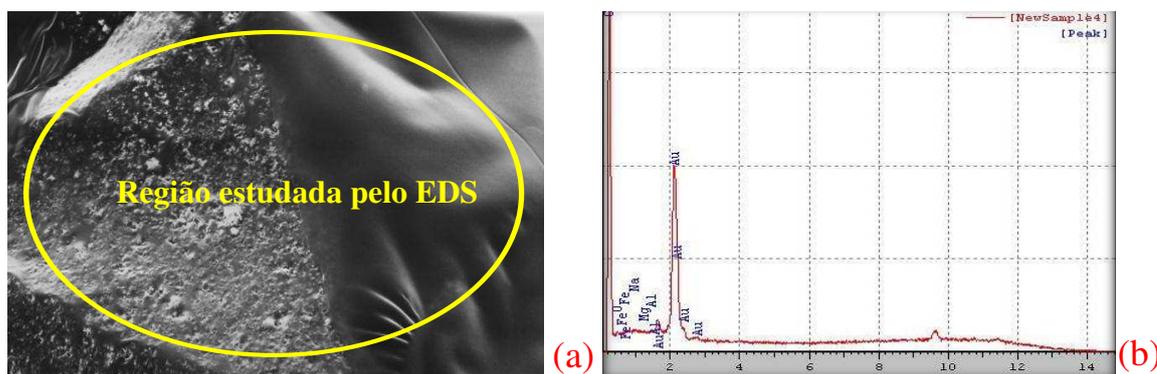


Fonte: O autor (2011).

Um alto teor do elemento químico C (77,22%) e presença de sulfóxidos, por intermédio do elemento químico O (15,78%). O Si e o Fe podem ser observados a partir da mistura de 20% de resíduo de calçados RCA, podendo atribuir a reações ocorridas com o sistema devido a uma grande quantidade de substituinte no compósito, que influenciou na reologia do ligante, além de torná-lo muito viscoso, valendo acrescentar, a inserção do elemento

químico Au, utilizado para metalizar a amostra na análise de microscopia para avaliação da superfície do compósito. Na análise da EDS das amostras do *CAPM2* a 5%RCA, verificou-se, o comportamento dos picos (Figura 4.37). Na análise pontual por EDS na lacuna do RCA a 5%, indica a incidência de diversos elementos químicos provavelmente provenientes da fase relacionada à matriz betuminosa.

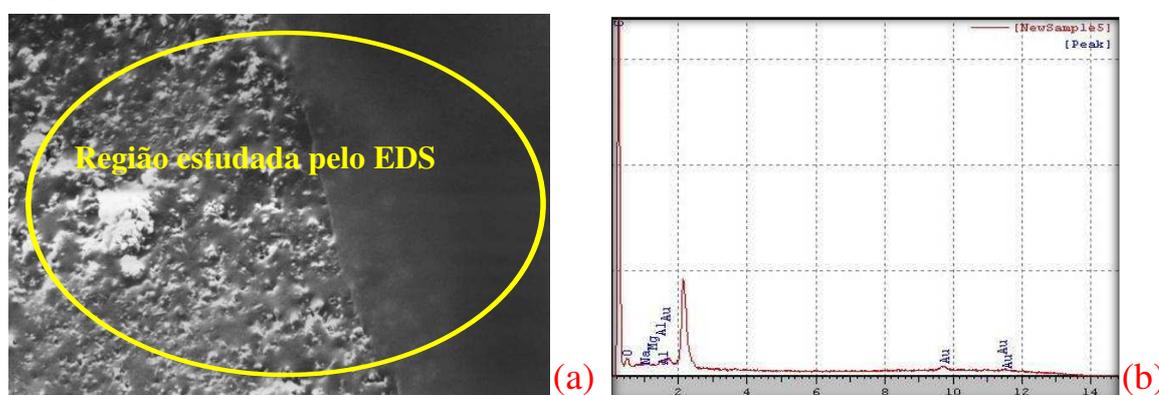
Figura 4.37. MEV – *CAPM2* a 5%RCA (a) e EDS – *CAPM2* a 5%RCA (b).



Fonte: O autor (2011).

É possível, por intermédio da combinação MEV/EDS para a região destacada, observar o alto teor do elemento químico C (78,82%) e o elemento químico O (14,84%) considerados componentes principais na avaliação do ligante modificado. Também é possível observar traços de metais Na, Mg, Al, elementos presentes nos resíduos poliméricos e uma pequena porcentagem do elemento químico Au, utilizado para metalizar a amostra no ensaio. No *CAPM2* a 15%, verificou-se, o seguinte comportamento dos picos (Figura 4.38).

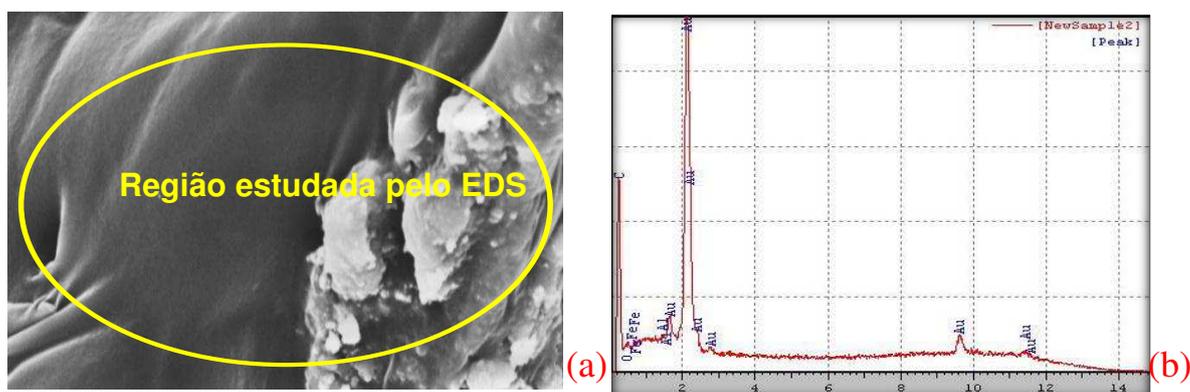
Figura 4.38. MEV – *CAPM2* a 15%RCA (a) e EDS – *CAPM2* a 15%RCA (b).



Fonte: O autor (2011).

O elemento químico C apresentou alto teor com uma porcentagem em torno de 81,36% e o oxigênio com aproximadamente 17,32%, elementos estes combinado com outros elementos químicos presentes na mistura como o compatibilizante metacrilato de gricidila ($C_7H_{10}O_3$), usado como compatibilizante para a síntese do ligante modificado. Os metais diminuíram sua quantidade, podendo ressaltar apenas pequenas quantidades dos elementos químicos Al e Mg, além de Au, por se tratar de uma mistura não condutora, mas importante na análise. Foi observada a presença de metais Na, elemento presente nos resíduos. No EDS das amostras do *CAPM2* a 25%, verificou-se o comportamento dos picos (Figuras 4.39 e 4.40).

Figuras 4.39. MEV – *CAPM2* a 25%RCA (a) e EDS – *CAPM2* a 25%RCA(b).



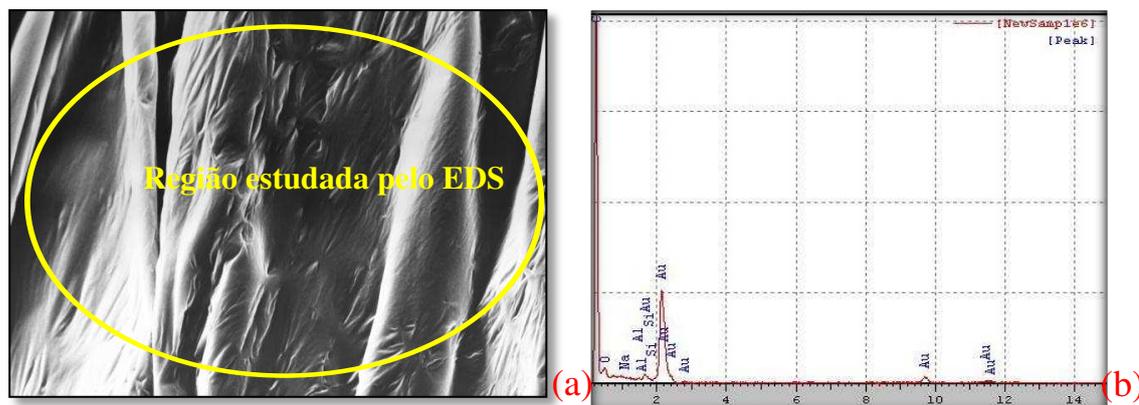
Fonte: O autor (2011).

Na amostra a porcentagem de elemento químico Fe (8,5%) apresentou valores um pouco alto em relação aos demais metais e cargas, além do elemento químico O (21,10%) que na presença do elemento químico S, gera os sulfóxidos, este fato se deve a reação deste elemento químico com os demais constituintes do compósito, além do Au, que foi utilizado para metalizar a amostra no ensaio de MEV/EDS. Também foi observada a presença de O (21,10%), C (69,35%), e o elemento químico Al presente no resíduo.

Os teores de carbono no *CAPM1*, *CAPM2* e *CAPM3*, se apresentaram semelhantes, fato já esperado, uma vez que utilizam os principais constituintes.

No *CAPM3* a 5%RCA, verificou-se o comportamento dos picos conforme a Figura 4.40.

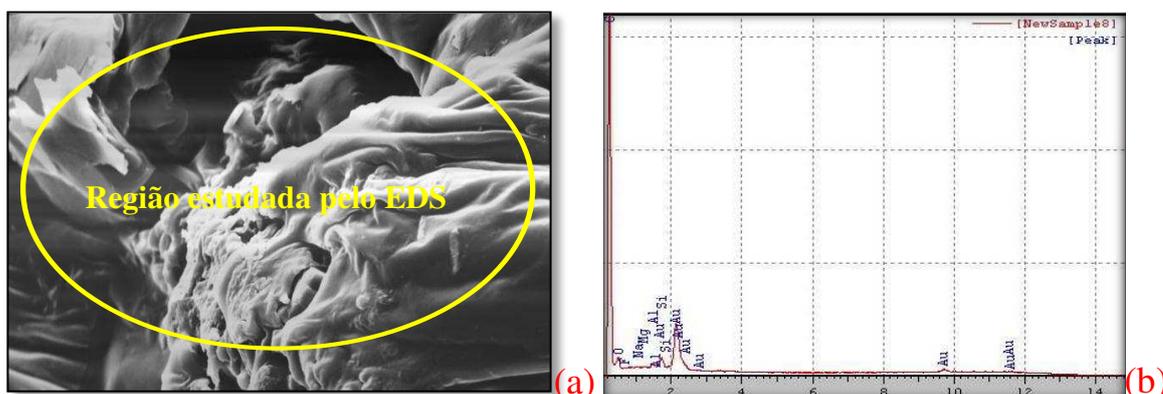
Figura 4.40. MEV – CAPM3 a 5%RCA (a) e EDS – CAPM3 a 5%RCA (b).



Fonte: O autor (2011).

No *CAPM3 a 5%*, a percentagem do elemento químico C foi de 83,03% e 15,8% de O, verificou-se traços de metais (Na, Al) e cargas que na presença do S, geram os sulfóxidos. Apresenta também o semimetal Si presente no *RRS*, além de uma pequena percentagem de Au, que foi utilizado para metalizar a amostra no ensaio de MEV/EDS, por se tratar de uma mistura não condutora. A Figura 4.41 mostra o comportamento dos picos.

Figura 4.41. MEV – CAPM3 a 15%RCA (a) e EDS – CAPM3 a 15%RCA (b).



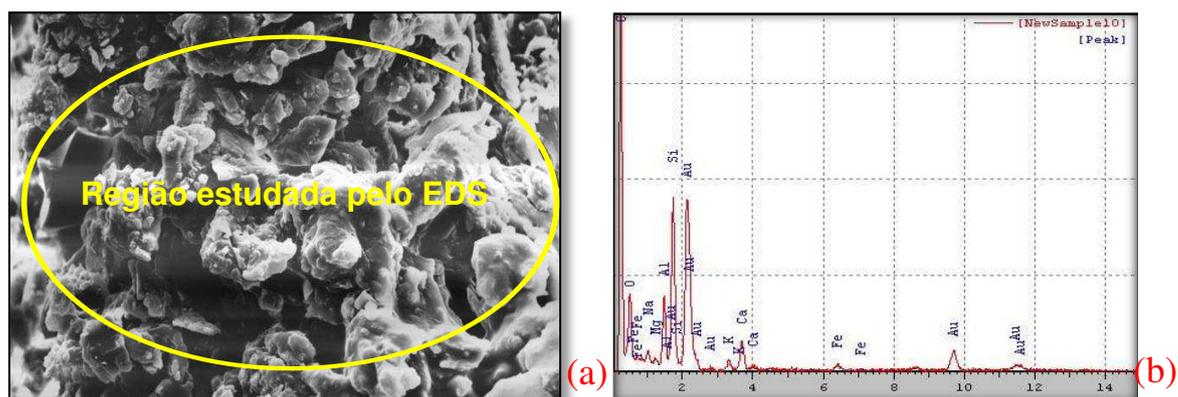
Fonte: O autor (2011).

Percebe-se a presença de metais (Al, Mg e Na), metal pesado Fe e o semimetal Si, elementos atribuídos a diversidade de constituintes contidos no resíduo do granito, no resíduo polimérico RCA e no ligante asfáltico. Percebe-se alto teor do elemento químico C em torno de 80,16% e do elemento químico O com 16,50%, além de uma pequena percentagem de Au, que foi utilizado para

metalizar a amostra.

Ressalta-se a presença do agente metacrilato de gricidila ($C_7H_{10}O_3$), usado como aditivo para a síntese do ligante modificado, que contribuiu para o incremento dos elementos químicos C, H e O na análise da EDS do *CAPM3*. O comportamento dos picos do *CAPM3* a 25%RCA, conforme abaixo (Figura 4.42).

Figura 4.42. MEV – *CAPM3* a 25%RCA (a) e EDS – *CAPM3* a 25%RCA (b).



Fonte: O autor (2011).

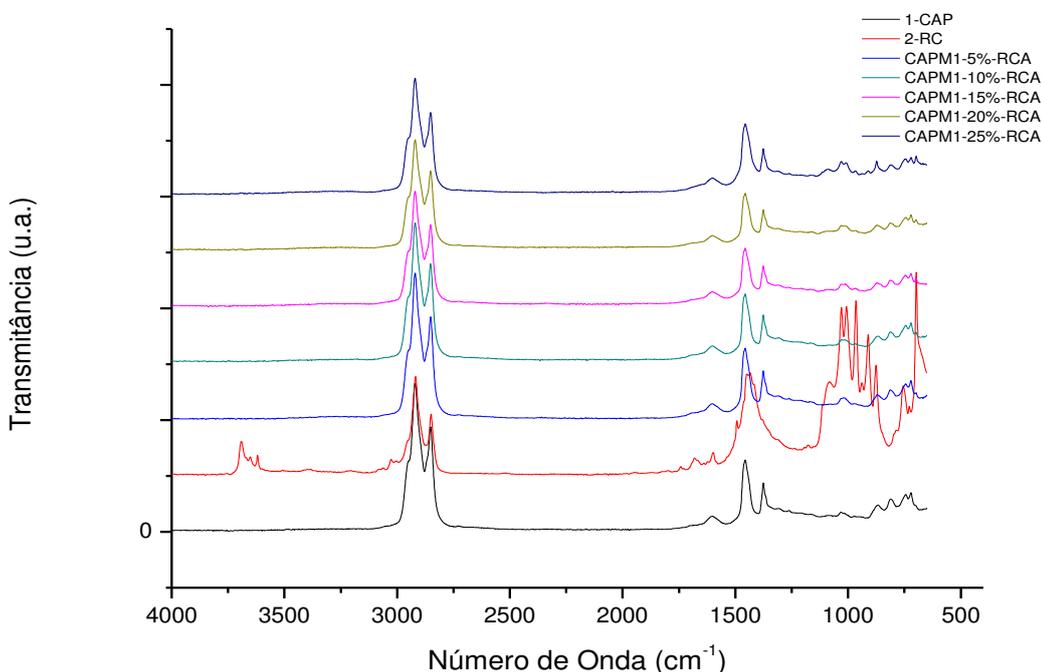
No *CAPM3* a 25% de resíduo polimérico RCA, pode-se perceber reações entre os elementos presentes no compósito de forma a surgir novos elementos como os metais Ca, K, presença do metal pesado Fe, e o Si (4%), além de uma pequena porcentagem de Au, que foi utilizado para metalizar a amostra, por se tratar de uma mistura não condutora.

Também foi observada a presença do elemento químico C (64,93%). No *CAPM3* o teor de oxigênio teve um aumento em sua porcentagem chegando a constituir 25%, valor também atingido no *CAPM1*, atribuído a reações químicas com o reagente.

4.1.1.12 Análise Espectrométrica no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do *CAPM1*, *CAPM2*, *CAPM3*

Na análise da FTIR, das amostras do *CAP PURO*, *RCA* e *CAPM1* verificou-se, o comportamento das vibrações e a caracterização estrutural observando os espectros a seguir na Figura 4.43.

Figura 4.43. CAPM1 – FTIR CAP Modificado, CAP PURO, RCA.



Fonte: O autor (2011).

No polímero SBRr, um comprimento de onda importante refere-se ao δ C-H (substituição aromática) de 699cm^{-1} e linha de base para esta banda de 680 a 740cm^{-1} (DUTRA *et al.*, 2004). Para o EVAr, a banda característica que aparece em 1738cm^{-1} é devido ao estiramento da C=O da unidade de acetato de vinila presente no copolímero, comprovando a existência deste comonômero aparece uma intensa banda em 1234cm^{-1} (ν C-O) característica dos grupos acetatos.

Segundo Xue e Mckinney (1997), a banda de 1633cm^{-1} pode ser atribuída à ligação tipo estiramento C=C, entre 1590 - 1670cm^{-1} . Ressalta-se alguns comprimentos de onda característicos ao EVAr em diversos comprimentos de ondas, presentes no FTIR, referindo-se a diferentes grupos funcionais na Tabela 4.6 abaixo.

Tabela 4.6. Bandas de espectrais, utilizadas na verificação de envelhecimento oxidativo do EVA.

Grupo Funcional	Comprimento de onda λ (cm^{-1})
δ C-H(-CH=C-)	1050
CH=C	1500
-OH	3000

Fonte: YANG (2011).

Foram observadas a partir da análise dos espectros, as seguintes bandas características para o CAP PURO, CAP modificado e RCA a seguir: as bandas em 2920 e 2848 cm^{-1} , relativas a presença de estiramentos C-H; as bandas em 1635 e 1753 cm^{-1} , relativas a formação de carbonilas; em 1604 cm^{-1} relativas ao estiramento C=C de estruturas aromáticas; em 1457 e 1379 cm^{-1} relativas as deformações CH₂ e CH₃ de estruturas alifáticas; 1031 cm^{-1} , decorrentes da presença de grupamentos sulfóxidos; 871 e 879 cm^{-1} caracterizada pela deformação de C-H de estruturas aromáticas substituídas.

Bandas espectrais em 911 cm^{-1} , 964 cm^{-1} e 995 cm^{-1} surgem de insaturações (vinil e trans wag CH). Os dados apresentados confirmam a estrutura do RCA, sendo que cada material apresenta uma banda característica concernente à sua estrutura. Para o CAP 50/70, alguns comprimentos de ondas característicos como carbonilas (C=O), bandas estruturais sulfóxidos (S=O) e aromáticos, por exemplo, podem ser elencados, entre outros (Tabela 4.7).

Tabela 4.7. Bandas de carbonila e sulfóxidos utilizados na verificação do envelhecimento oxidativo do ligante asfáltico.

Grupo Funcional	Comprimento de onda λ (cm^{-1})
Aromáticos	800
Carbonila	1700
H ₂ O	3000
S=O	1020

Fonte: SILVEIRA (2007) e LIMA (2008).

Observa-se fato importante nestes espectros de FTIR, o ligante asfáltico apresenta vibrações em mesmo comprimento de onda que o EVAr, bem como, o SBRr contido no resíduo RCA, entretanto, vibra em comprimento de onda um pouco diferenciado. As principais absorções dos grupos presentes no ligante asfáltico são semelhantes às de outros ligantes asfálticos apresentados na literatura (MASSON *et al.*, 2001; LAMONTAGNE *et al.*, 2001, OUYANG *et al.*, 2006).

Comparativamente, se pode observar que as amostras do CAPM1, apresentam os mesmos comprimentos de ondas que as amostras de referência que são o ligante asfáltico e o RCA, assim subtende-se que em todas as composições, ambos os materiais estão presentes. Pode-se aferir também que

os comprimentos de onda concernentes ao SBR, foram suavizados na mistura asfáltica, associada a reações físico-químicas ocorridas no composto.

Quanto ao envelhecimento oxidativo, do grupo sulfóxido (S=O) que vibram no comprimento de onda de aproximadamente 1020cm^{-1} , pode ressaltar que este pico apresentou aproximadamente a mesma intensidade que no ligante asfáltico puro, significando que, a adição do reagente e o *RCA* não favoreceram o envelhecimento oxidativo. A região de interesse neste estudo foi a de 2500 a 3500cm^{-1} , visto que será utilizado no estudo do CAP modificado por *RCA*. As atribuições das bandas de absorção mais importantes do ligante asfáltico estão mostradas na Tabela 4.8 abaixo.

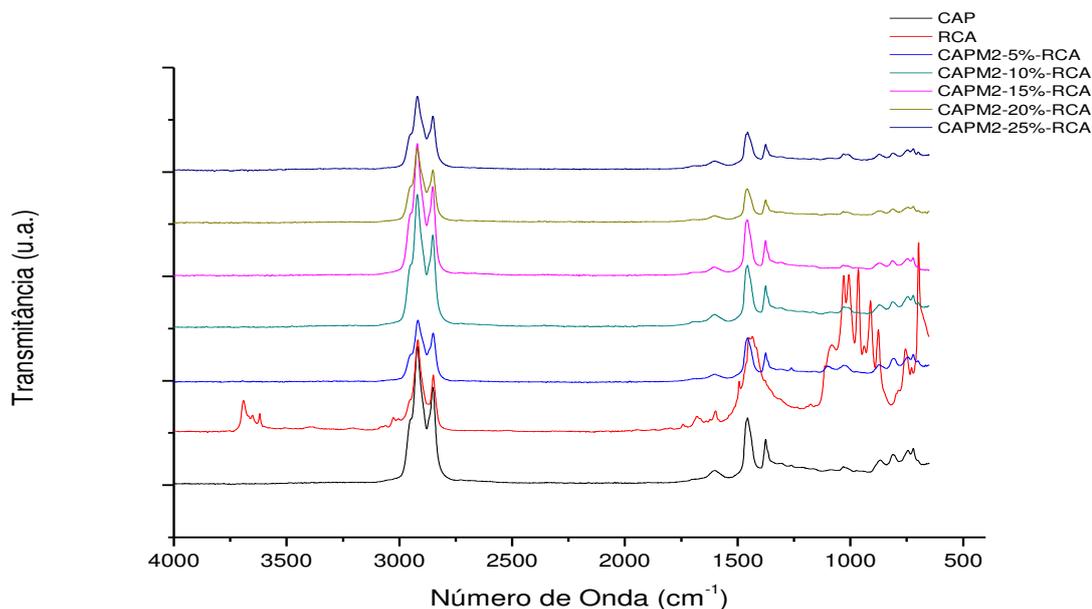
Tabela 4.8. Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do CAP

PRINCIPAIS BANDAS DO LIGANTE ASFÁLTICO	NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})
δt (CH ₂) _n > 4	722
δ C-H em aromáticos substituídos	746,814 e 874
V S=O	1030
V SO ₂	1310
δ SIM (CH ₃)	1376
δ ass (CH ₂ , CH ₃)	1460
V C=C	1600
V C=O	1700
V C-H (CH ₂)	2860
V C-H (CH ₃)	2920
V O-H	3450

Fonte: Masson et al., 2001; Lamontagne et al., (2001), Ouyang et al. (2006).

Em síntese, a análise espectrométrica do CAP foi realizada apenas como uma ferramenta na identificação dos principais grupos constituintes do CAP, amplamente discutidos na literatura. Foram observadas as bandas representativas dos grupos alifáticos, aromáticos e a presença de heteroátomos, condizentes com a composição esperada para o ligante asfáltico. A avaliação espectroscópica por FTIR mostrou que a adição do *RCA* retarda o processo oxidativo do CAP. A análise da FTIR das amostras do *CAPM2*, ocorreram, conforme a Figura 4.44.

Figura 4.44. CAPM2 - FTIR CAP Modificado, CAP PURO, RCA.



Fonte: O autor (2011).

A espectroscopia FTIR mostrou um aumento dos grupamentos carbonilas (C=O) e sulfóxidos (S=O), decorrente da oxidação do CAP, por ocasião do envelhecimento. A presença do RCA, entretanto, reduziu o processo de oxidação deste asfalto. A avaliação espectroscópica por FTIR mostrou que a adição do RCA retarda o processo oxidativo do CAP. Assim, como no *CAPM1*, na mistura *CAPM2*, para o SBRr um comprimento de onda importante refere-se ao δC-H (substituição aromática) de 699 cm⁻¹ e linha de base para esta banda de 680 a 740cm⁻¹ (DUTRA *et al.*, 2004).

Para o EVAr a característica banda que aparece em 1738cm⁻¹ é devido ao estiramento da C=O da unidade de acetato de vinila presente no copolímero, comprovando a existência deste comonômero aparece uma intensa banda em 1234cm⁻¹ (νC-O), característica dos grupos acetatos, confirmando a presença do RCA na mistura.

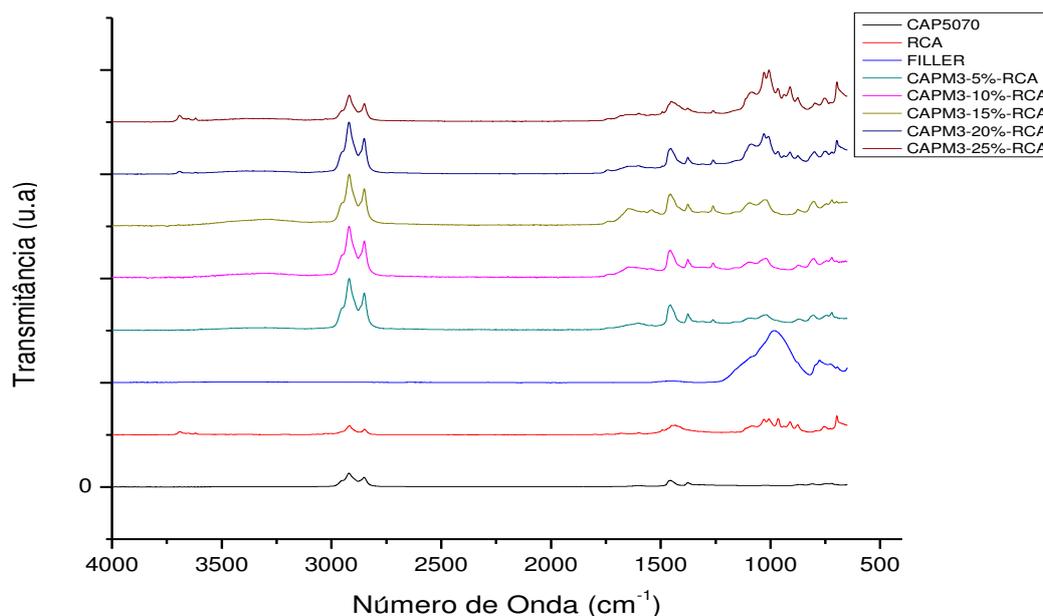
Em temperaturas superiores a temperaturas de decomposição do *CAPM2* a oxidação é bastante acelerada, o que é evidenciado pelo estudo da degradação térmica por TGA.

Foi observada a existência de espectros semelhantes quando se comparam as composições estudadas ao CAP PURO de referência. Verificou-se

que o *CAPM2* é altamente afetado por fatores como temperatura e oxigênio. As técnicas utilizadas como FTIR, TGA e DSC foram concordantes em mostrar esse comportamento. A análise individual de cada espectro revelou que a posição dos picos de absorvância, ou bandas de absorção, mostrou boa concordância com os espectros obtidos.

A Figura 4.83, mostra o espectro FTIR do compósito *CAPM3*. A região de interesse neste estudo foi a de 650cm^{-1} a 1100cm^{-1} . Na análise da FTIR, da amostra do *CAPM3*, *CAP PURO*, *RCA* e *RRS*, verificou-se o seguinte comportamento (Figura 4.45).

Figura 4.45. *CAPM3* - FTIR CAP Modificado, CAP PURO, *RCA*, *RRS*.



Fonte: O autor (2011).

Eventos relacionados ao ligante asfáltico CAP PURO como a banda de 3000cm^{-1} referente a água, bem como, sulfóxidos e aromáticos podem ser observados no *CAPM3*. Quanto à banda de água, pode-se notar que com o aumento da percentagem de *RCA* no compósito, esta banda perde intensidade em seu pico. A banda do filler do resíduo RRS, entre 750 e 1200cm^{-1} , apresentou um comportamento diferente da banda de água do CAP, pois a medida que se

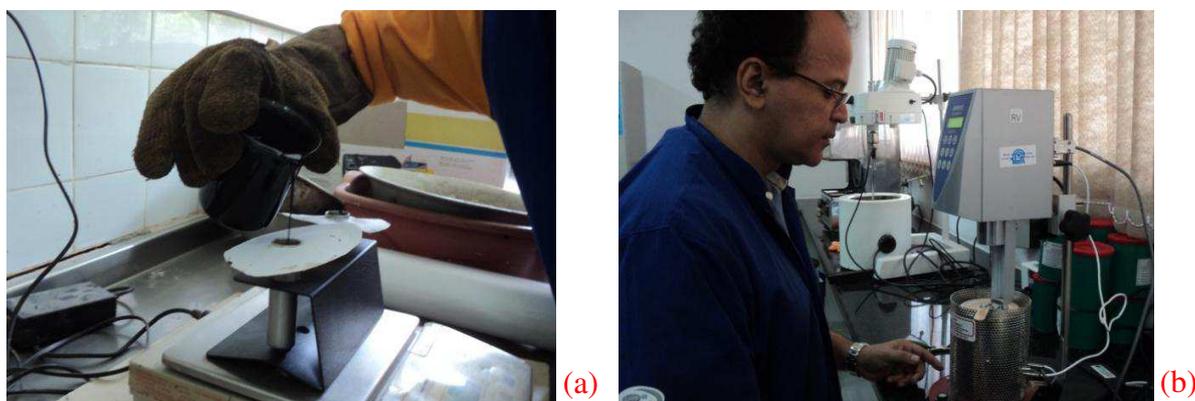
aumentou o *RCA*, a intensidade deste pico referente a segmentos rochosos aumentou, bem como os eventos relacionados ao *RCA* como grupos funcionais $\delta\text{C-H}$, CH=C , $-\text{OH}$, por exemplo, também aumentaram a intensidade.

No *CAPM3*, a FTIR mostrou um aumento dos grupamentos carbonilas e sulfóxidos, decorrentes da oxidação do CAP, devido ao envelhecimento. Porém, a presença do resíduo *RCA*, reduziu o processo de oxidação deste ligante asfáltico. A avaliação por FTIR mostrou que a adição do SBRr retarda o processo oxidativo do CAP. A região de interesse do filer de rochas ornamentais foi de 650cm^{-1} a 1100cm^{-1} . O trabalho de Song *et al.*, (2009) identificou uma banda de absorção das amostras em torno de 1080cm^{-1} , semelhante às observadas, refere-se à vibração da ligação Si–O–Si do tetraedro de sílica (SiO_2). O trabalho de Martin *et al.*, (2007) identificou a contribuição dos diversos tipos de vibração do tetraedro de sílica (SiO_2) no espectro de absorbância, afirmando que as bandas de absorção com número de ondas em torno de 1106cm^{-1} representam o estiramento assimétrico das ligações de Si–O–Si. Finalmente, mostra que bandas em torno de 693cm^{-1} denotam a deformação das ligações do tetraedro de sílica (SiO_2).

4.1.1.13 Ensaio de Viscosidade do CAP PURO, *CAPM1*, *CAPM2*, *CAPM3*

Através das análises da TGA, DSC, MEV, FTIR do *RCA*, CAP PURO e Modificado e relatos na literatura, conclui-se que as formulações com grandes quantidades de polímeros, tornam-se inviáveis para preparação de misturas asfálticas. Portanto, a etapa subsequente, foi o estudo dos ligantes puro e misturas *CAPM1*, *CAPM2* e *CAPM3* a 5% de *RCA*, onde foram realizadas análises no equipamento *BROOKFIELD*, para aplicação em revestimentos asfálticos. A viscosidade foi determinada conforme o ASTM D4402 nas seguintes temperaturas: 135°C , 150°C e 177°C a diferentes taxas de cisalhamento, utilizando-se o viscosímetro *BROOKFIELD* modelo DVII+ acoplado a um controlador *THERMOSEL* (Figura 4.46).

Figura 4.46. Preparação da amostra (a) e Análise no BROOKFIELD do ligante asfáltico modificado (b).



Fonte: O autor (2013).

Para o CAP PURO e Modificado com temperaturas pré-determinadas, está demonstrado na Tabela 4.9, as viscosidades mensuradas.

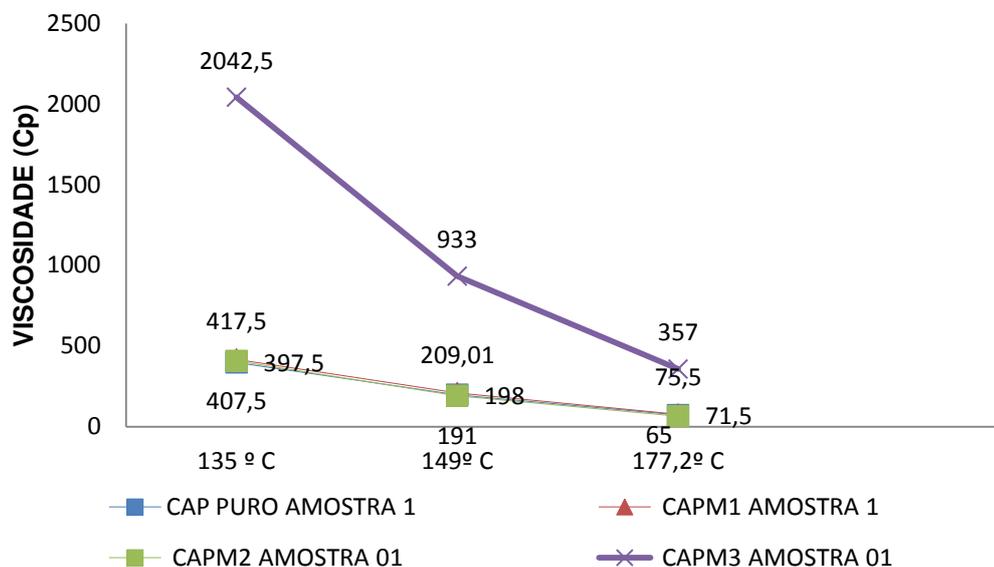
Tabela 4.9. Viscosidade das amostras.

Temperatura (°C)	VISCOSIDADE BROOKFIELD (Cp)			
	CAP 50/70	CAPM1 (CAP50/70+ PBO+RCA)	CAPM2 (CAP50/70+MDG+ ENXOFRE+ RCA)	CAPM3 (CAP50/70+RRS +MDG+ RCA)
135,0°C	395,5	417,50	407,50	2042,5
149,0°C	198,0	209,01	191,00	933,0
177,2°C	71,5	75,50	65,50	357,0

Fonte: O autor (2011).

O desempenho da avaliação no viscosímetro *BROOKFIELD*, para as amostras estão conforme as Figura 4.47. O ligante asfáltico sofreu uma alteração significativa em sua viscosidade com a adição do polímero resíduo *RCA* de acordo com as temperaturas de 135°C, 149°C e 177,2°C respectivamente. Na temperatura de 135°C, a viscosidade teve aumento de 5,5% no *CAPM1*. Relativo ao *CAPM2* houve um acréscimo de 3% na viscosidade e no *CAPM3*, aumento de mais de 400% da viscosidade, em decorrência da presença do *RRS*.

Figura 4.47. Variação da viscosidade em função da temperatura.



Fonte: O autor (2011).

Na temperatura de 149°C, obteve um acréscimo de 5,5% no *CAPM1*. Acréscimo de 3,7% na viscosidade do *CAPM2* e acréscimo de mais de 370% no *CAPM3*. A 177,2°C, a viscosidade obteve um acréscimo superior a 5% no *CAPM1*, acréscimo superior a 9% no *CAPM2* e aumento próximo de 400% na viscosidade do *CAPM3*. Os resultados mostram que a viscosidade do ligante asfáltico aumentou com o acréscimo do teor de resíduo adicionado, sendo este aumento mais significativo no *CAPM3*. Segundo Alencar *et al.*, (2006), a elevação da viscosidade quando da adição de polímeros termoplásticos ao CAP é um comportamento esperado.

Para Zanzotto, Stastna e Vancin (2003), a modificação de asfaltos por polímeros, em baixas concentrações, é notória em temperaturas elevadas. Em temperaturas baixas as propriedades dos asfaltos parecem ser menos influenciadas pelos polímeros modificadores. Como o ensaio de viscosidade é realizado a uma temperatura elevada, os resultados obtidos de viscosidade se destacam, estando, assim, de acordo com a literatura.

4.1.1.14 Ensaio de Reologia do CAP PURO, CAPM1, CAPM2, CAPM3 virgem e envelhecido em estufa RTFOT

O objetivo foi caracterizar os CAP's Modificados com o resíduo polimérico RCA (*SBRr*, *EVAr*) e compará-lo ao CAP PURO. Os parâmetros avaliados foram o Módulo Complexo (G^*), Ângulo de Fase (δ) atrelado a Frequência (Hz), obtidos nos ensaios dinâmicos mecânicos (DSR) e envelhecido em estufa RTFOT (Figura 4.48).

Figura 4.48. Ensaio de cisalhamento dinâmico da *Rheometrics*, modelo DSR 5 (a), Corpos de Prova para ensaio de envelhecimento RTFOT (b) e Estufa para ensaio de envelhecimento RTFOT (c).



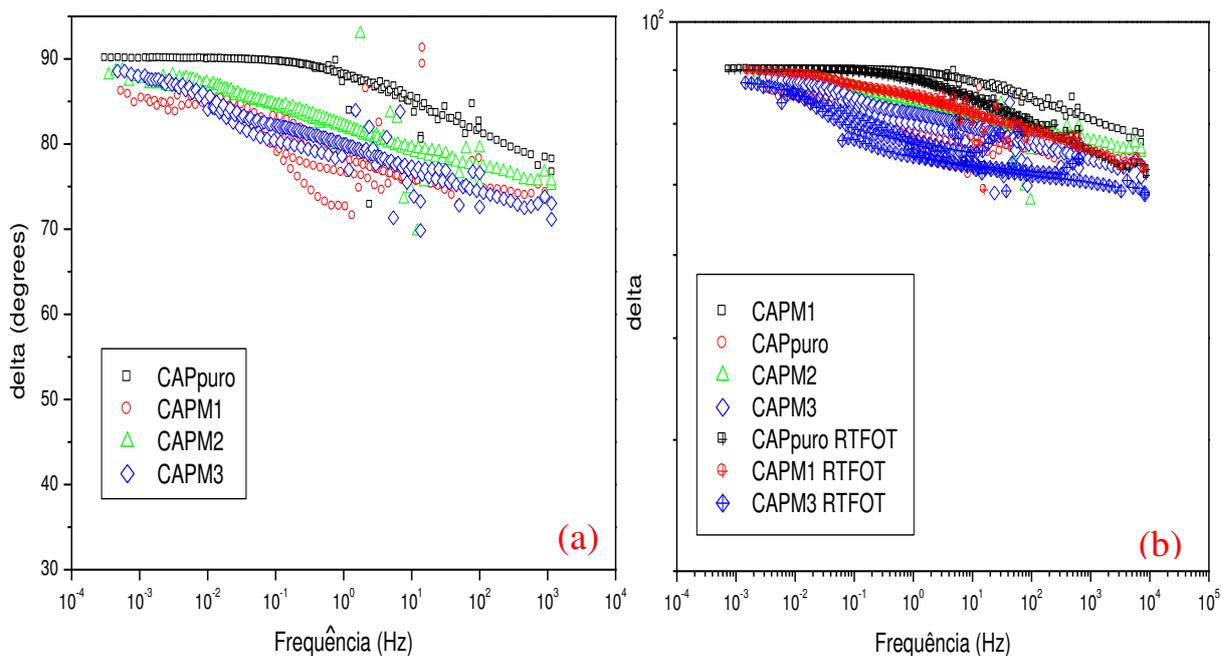
Fonte: O autor (2013).

O ensaio foi feito, utilizando rampas isotérmicas, variando a frequência de 0,01Hz a 100Hz em várias isotermas de 45°C, 60°C, 75°C, 90°C. Dessa forma, foram obtidas 4 curvas de frequência em temperaturas diferentes, utilizando-se recursos de *software* para realizar interpolação das curvas, onde uma foi utilizada como referência e sobrepondo as outras, formando uma curva mestra, onde em baixas frequências indicam altas temperaturas e altas frequências indicaram baixa temperatura.

Na análise do ângulo de fase (δ) em função da frequência, os valores de δ variam de 0 (zero) a 90°, assim uma amostra pura ou modificada com δ igual a 90°, não possui resposta elástica, somente viscosa deformando-se completamente sem retornar a seu formato original. Quando o δ é igual a 0 (zero), o ligante apresenta resposta elástica máxima, não deformando-se, podendo provocar trincas e rachaduras no pavimento flexível.

A Figura 4.49 mostra o comportamento reológico conforme desempenho das amostras com relação ao Ângulo de Fase (δ) x Frequência (Hz), virgem e envelhecido em estufa RTFOT.

Figura 4.49 – Gráfico de Ângulo de Fase (δ) em função da Frequência (Hz) para CAP PURO, CAPs Modificados e Gráfico de Ângulo de Fase (δ) em função da Frequência (Hz) para CAP PURO (a), CAPs Modificados envelhecidos em RTFOT (b).



Fonte: O autor (2013).

Percebe-se que em baixas frequências e altas temperaturas, o valor de δ é elevado, podendo-se inferir que, quanto maior a temperatura a qual o *CAPM1*, *CAPM2*, *CAPM3* e CAP PURO foram submetidos, menor a resposta elástica do material.

Tanto em altas e baixas temperaturas em altas frequências ocorre deformação das amostras. Todos os CAP's modificados apresentaram redução nos valores de delta (δ) na curva mestra, comparado ao CAP PURO.

Essa redução indica aumento no retorno elástico nos ligantes modificados com diminuição da temperatura, isso devido em grande parte a presença de resíduos *RCA*, que possui em sua constituição um plastômero (EVA_r) e o elastômero (SBR_r), com propriedades elásticas devido da presença de butadiendo e do estireno.

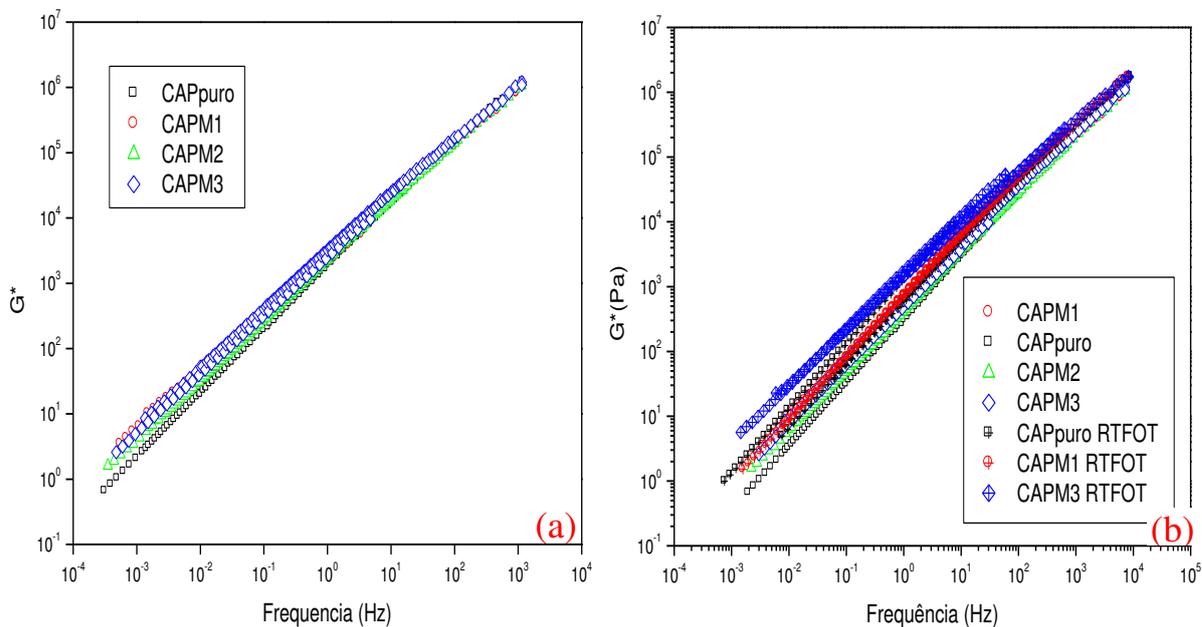
O *CAPM1* que possui o catalisador PBO ($C_{12}H_{10}O_4$) em sua composição, apresentou valores menores de delta (δ), que os demais, indicando que em alta, como em baixa temperatura, possui melhor resposta elástica às deformações sofridas pelo pavimento. O *CAPM2* e *CAPM3* apresentaram valores de delta (δ) menores que o CAP PURO, mas superior ao *CAPM1*, isso pode ser atribuído à presença do compatibilizante MDG ($C_7H_{10}O_3$) e enxofre, podendo-se inferir que o mesmo pode promover uma redução na viscosidade do ligante, diminuindo a resposta elástica.

Nas amostras submetidas ao envelhecimento em RTFOT, houve alteração dos valores de delta (δ), e aumento na resposta elástica tanto para o CAP PURO quanto para o *CAPM2*, *CAPM3*, mostrando que após o envelhecimento o asfalto apresenta menor deformação. No *CAPM1* ocorre o inverso, a resposta elástica do mesmo diminui, indicando que se deforma mais facilmente e sofrendo menor alteração na reológica após o envelhecimento que os demais.

A redução do delta (δ), após o envelhecimento ocorre, pois as frações maltênicas do ligante asfáltico diminuem, ocorrendo um aumento das frações asfálticas promovendo o endurecimento do ligante e uma maior resposta elástica. Todos os CAPs modificados apresentam uma maior resistência a deformação permanente e trincas térmicas, devido uma maior resposta elástica, influenciando no retorno ao estado original ao se deformar. Lima (2008), afirma que as características reológicas são alteradas quando o CAP Modificado é submetido ao processo de envelhecimento, aumentando a sua rigidez, endurecimento e elevando a resistência a deformação permanente.

Para o Módulo Complexo (G^*), relacionado à resistência do material ao cisalhamento em diferentes velocidades, quanto mais alto valor de G^* , maior será a resistência à deformação. A Figura 4.50 mostra o comportamento do G^* das amostras em função da frequência.

Figura 4.50 – Gráfico do Módulo Complexo (G^*) em função da Frequência (Hz) para CAP PURO e CAPs Modificados (a) e Gráfico do Módulo Complexo (G^*) em função da Frequência (Hz) para CAP PURO e CAPs Modificados envelhecidos em estufa RTFOT (b).



Fonte: O autor (2013).

Para as amostras estudadas, observou-se uma redução do módulo complexo (G^*) em baixas frequências e altas temperaturas e aumento dos mesmos em altas frequências e temperaturas intermediárias. Este fato ocorre devido em altas temperaturas o ligante asfáltico está mais fluido, ou seja, perde a resistência e se deforma facilmente, apresentando baixo valor de G^* . Em temperaturas intermediárias o mesmo mantém a resistência à deformação o que promove um aumento no G^* .

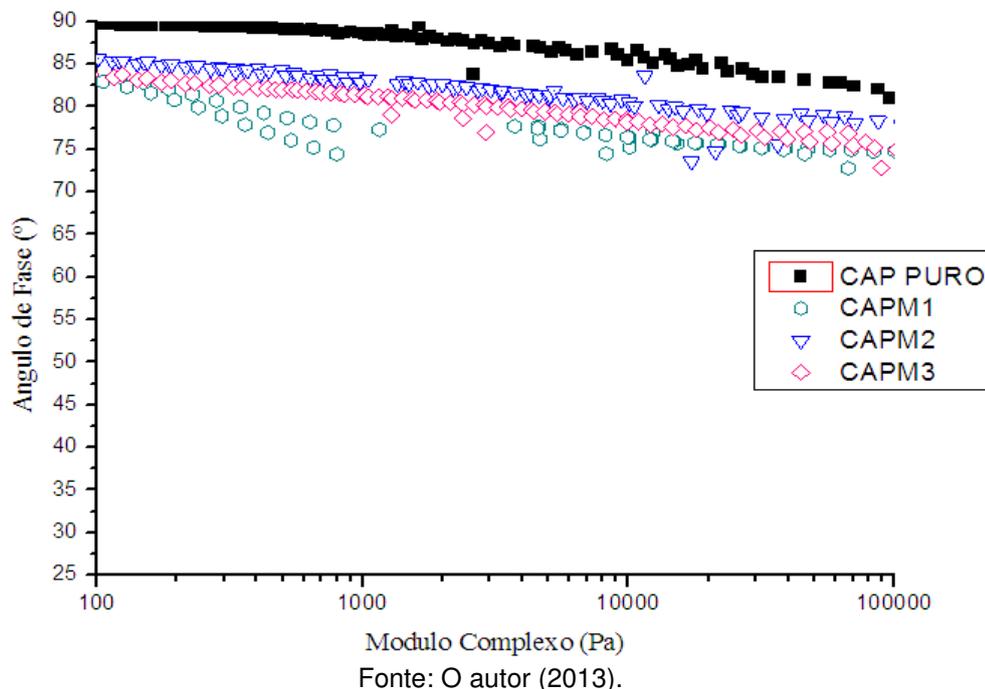
Analisando as amostras, observa-se que os ligantes modificados apresentaram valores de G^* maiores que o CAP PURO, devido à presença do resíduo polimérico *RCA*, com propriedades elásticas em seus constituintes. A diferença é mais notória a baixas frequências e altas temperaturas, pois nesse ponto a resistência conferida pelos modificadores fica mais aparente, pois em altas frequências e temperaturas intermediárias, o ligante asfáltico encontra-se com maior coeficiente de rigidez, provocando um aumento na resistência ao cisalhamento.

O *CAPM1* apresentou maior valor de G^* , pois contém além do resíduo *RCA*, o catalizador PBO ($C_{12}H_{10}O_4$), que facilita a homogeneização, induzindo uma maior interação e provocando o aumento do G^* . Para os CAP's modificados (*CAPM2* e *CAPM3*), onde ambos possuem além do resíduo *RCA*, o agente compatibilizante MDG ($C_7H_{10}O_3$) que facilita a fluidez do ligante modificado, o módulo complexo (G^*) foi maior para o compósito *CAPM3*, devido a presença do filler silicoso (SiO_3), promovendo acréscimo na resistência ao cisalhamento.

O envelhecimento em RTFOT provocou o aumento do G^* , indicando um acréscimo na rigidez do ligante asfáltico, isso ocorre, pois a fração asfáltica do CAP aumenta com o envelhecimento do mesmo. O *CAPM3* apresentou maior variação do coeficiente de rigidez, o *CAPM1* apresentou a menor variação, após o envelhecimento, preservando melhor suas propriedades reológicas, sendo positivo, tendo em vista que o ensaio de RTFOT simula o envelhecimento na etapa de usinagem do ligante. Podendo-se inferir que o aditivo PBO, preservou o *CAPM1* do envelhecimento, provocando assim uma menor variação no módulo complexo (G^*) após o RTFOT.

O parâmetro delta (δ) se mostrou diferente para o *CAPM1* e *CAPM3*, onde no *CAPM1* ocorreu uma redução da resposta elástica e no *CAPM3* um aumento, isso é notado pela elevação e redução do valor de delta (δ) das amostras, devendo-se a presença de catalisador PBO no *CAPM1*. Lima (2008), afirma que as características reológicas são alteradas quando o CAP Modificado é submetido ao processo de envelhecimento, eleva à resistência a deformação permanente. A Curva Black, a seguir, mostra o efeito nos parâmetros da reologia (G^* e δ), após a incorporação do resíduo *RCA* ao cimento asfáltico do petróleo (CAP 50/70) conforme a Figura 4.51.

Figura 4.51. Gráfico do Ângulo de Fase (δ) em função do Módulo Complexo (G^*) para CAP PURO, CAPM1, CAPM2, CAPM3.



Na Curva Black, verificou-se o efeito da modificação do ligante na forma da curva, apresentando-se mais concentrada em valores do ângulo de fase (δ) entre 75° e 85° em decorrência do acréscimo do módulo complexo (G^*). A maior modificação do ligante ocorreu após a incorporação do resíduo polimérico RCA. Neste sentido a morfologia e as características reológicas do ligante asfáltico são influenciadas pela composição do asfalto, pela natureza e teor do polímero, justificando-se essa maior modificação no comportamento do ligante, devido ao fato do resíduo se solubilizar nas frações saturadas do asfalto em virtude das suas sequências etilênicas de elevado peso molecular (LUCENA, 2005).

4.1.1.15 Ensaio de Amolecimento do CAP PURO, CAPM1, CAPM2, CAPM3

Foram realizados com equipamento penetrômetro e consistiu em determinar a profundidade, em décimos de milímetros. A média dos resultados configurou-se conforme a Tabela 4.10.

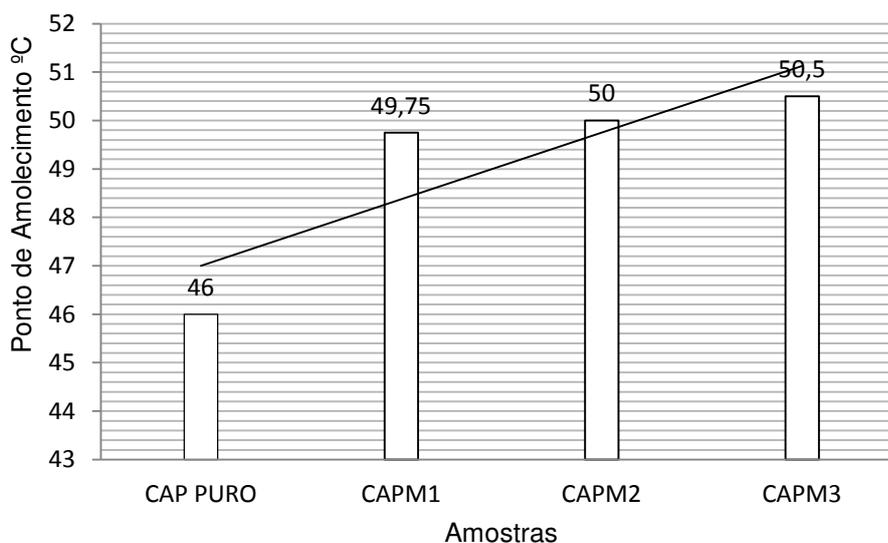
Tabela 4.10. Ponto de amolecimento do CAP PURO e Modificado.

ASFALTO	MÉTODO	UNID	PONTO DE AMOLECIMENTO
CAP 50/70	DNIT 131/2010–ME	°C	46,00
CAPM1	DNIT 131/2010–ME	°C	49,75
CAPM2	DNIT 131/2010–ME	°C	50,00
CAPM3	DNIT 131/2010–ME	°C	50,50

Fonte: O autor (2013).

Verificando-se na tabela a média do comportamento do material puro e modificado, percebe-se que no CAP PURO o ponto de amolecimento foi de 46°C, observando uma oscilação no ponto de amolecimento para o CAP PURO, CAPM1, CAPM2 e CAPM3. O resultado da análise de acordo com a média das misturas asfálticas, encontra-se discriminadas conforme a Figura 4.52, onde é perceptível o desempenho e os indicadores.

Figura 4.52. Ponto de Amolecimento.



Fonte: O autor (2013).

Houve um aumento do ponto de amolecimento de acordo com a composição dos compósitos CAPM1, CAPM2 e CAPM3 relativo ao CAP PURO. Segundo Oda (2000), o aumento do ponto de amolecimento indica um aumento na resistência à deformação permanente das misturas contendo asfalto modificado. De acordo com Botaro *et al.*, (2006), devido aos materiais asfálticos serem constituídos de asfaltenos, maltenos e outros elementos, estes

apresentam pontos de fusão diferentes, assim, a mistura desses constituintes eleva a um valor médio do ponto de amolecimento.

O ponto de amolecimento chega a atingir 50,5°C para o *CAPM3*, talvez devido a presença do RRS. Portanto, observou-se um aumento da viscosidade do ligante asfáltico com a adição do resíduo RCA, havendo elevação do ponto de amolecimento, que representa aumento da resistência ao acúmulo da deformação permanente das misturas modificadas (SANTOS *et al.*, 2008).

4.1.1.16 Ensaio de Penetração do CAP PURO, *CAPM1*, *CAPM2*, *CAPM3*.

O ensaio de penetração tem como objetivo determinar a consistência para aplicação em pavimentação. O comportamento esperado, de acordo com a literatura, é que a adição de polímeros torne o ligante mais consistente, mais rígido, resultando em valores mais baixos de penetração, proporcionalmente ao teor de polímeros adicionados ao cimento asfáltico (ODA, 2000).

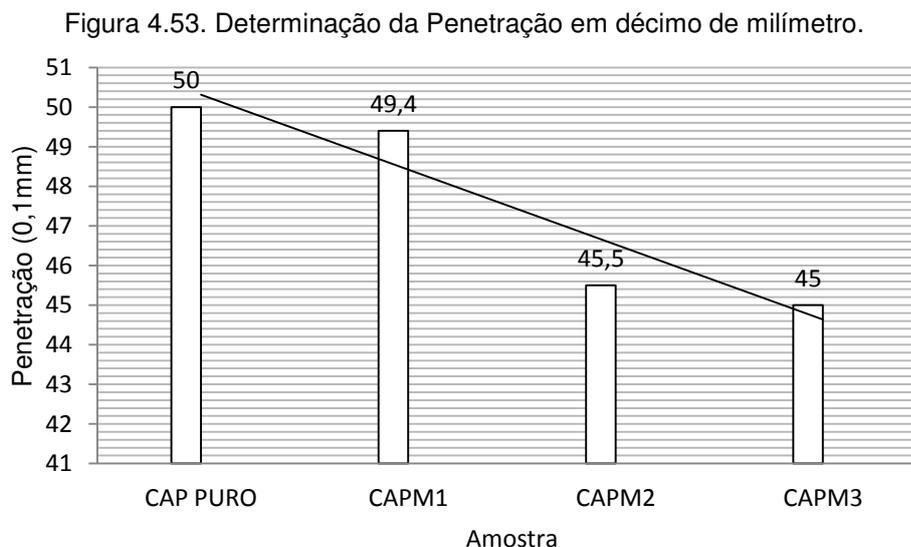
Foram realizadas análises de penetração com base na Norma 155/2010–ME. As médias dos resultados estão descritos na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Ponto de Penetração do CAP PURO e Modificado.

ASFALTO	MÉTODO	UNID	PENETRAÇÃO (100 G, 5s, 25°C)
CAP 50/70	DNIT ME 155/2010	0,1 mm	50,00
CAPM1	DNIT ME 155/2010	0,1 mm	49,40
CAPM2	DNIT ME 155/2010	0,1 mm	45,50
CAPM3	DNIT ME 155/2010	0,1 mm	45,00

Fonte: O autor (2013).

No ensaio o resultado configurou-se conforme a Figura 4.53.



Fonte: O autor (2013).

Com a incorporação do RCA, foi possível perceber a diminuição da penetração e conseqüentemente, o aumento da consistência do CAP, tornando-o mais duro. No ligante asfáltico modificado *CAPM3*, a penetração média foi de 45 décimos de milímetros, devido à presença do *RRS* que tornou o ligante mais rígido. Panda e Mazundar (1999) verificaram a diminuição da penetração do ligante modificado com resíduo do EVA frente ao aumento do teor de resíduo na modificação do CAP. De alguma forma, polímeros do tipo elastômeros aumentam a resiliência (elasticidade) e a flexibilidade dos pavimentos, enquanto os plastômeros aumentam, a rigidez e a estabilidade da mistura (ALENCAR *et al.*, 2006).

4.1.1.17 Índice de Susceptibilidade Térmica do CAP PURO, *CAPM1*, *CAPM2*, *CAPM3*

O IST de Pfeiffer e Van Doormaal ou Índice de Penetração (IP) pode variar segundo as especificações brasileiras entre -1,5 a +1,0 para cimentos asfálticos de petróleo convencionais. A Tabela 4.12 apresenta os valores de IST, calculados a partir dos ensaios de penetração e ponto de amolecimento. O IST correlaciona às variações de temperatura e a consistência das misturas asfálticas. Asfaltos pouco susceptíveis tornam-se duros e quebradiços, em

condições de baixas temperaturas. Asfaltos muito susceptíveis modificam sua consistência para pequenas variações de temperatura.

Tabela 4.12. IST dos compostos CAP PURO, CAPM1, CAPM2, CAPM3.

AMOSTRA	PENETRAÇÃO A 25° (dmm)	PONTO DE AMOLECIMENTO (T, °C)	IST
CAP PURO	50,00	46,00	- 2,2
CAPM1	49,40	49,75	- 1,20
CAPM2	45,50	50,00	- 1,40
CAPM3	45,00	50,50	- 1,30

Fonte: O autor (2013).

O IST da ordem de -1,5 a + 1,0 identifica o CAP de uso rodoviário. O valor zero significa susceptibilidade adequada, e valores abaixo de -1,5 indicam CAPs muito susceptíveis, variando muito de consistência com a temperatura.

4.1.1.18 Determinação do Ponto de Fulgor do CAP PURO, CAPM1, CAPM2, CAPM3

A Tabela 4.13, compara o valor encontrado nos ensaios do CAP PURO e CAP Modificado com polímero RCA de acordo com a NBR 11341.

Tabela 4.13 – Determinação do ponto de fulgor do CAP PURO, CAPM1, CAPM2, CAPM3.

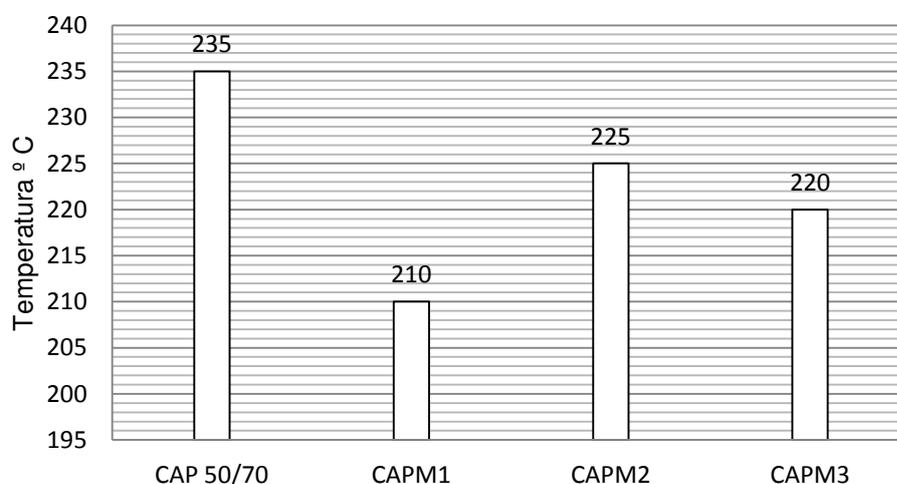
ASFALTO	MÉTODO	UNID	PONTO DE FULGOR
CAP 50/70	NBR 11341	°C	235
CAPM1	NBR 11341	°C	210
CAPM2	NBR 11341	°C	225
CAPM3	NBR 11341	°C	220

Fonte: O autor (2013).

De acordo com os resultados apresentados na tabela, verificou-se que o ponto de fulgor diminuiu com o acréscimo de resíduos poliméricos adicionados e deve-se a presença de constituintes voláteis provenientes do resíduo polimérico, devido o polímero não ser puro, se tratando de um composto de SBRr/EVAr. A presença desses constituintes voláteis foi observada durante ensaios anteriores (TGA, DSC).

Apesar desta diminuição não ser desejável, não haverá um comprometimento do material obtido, visto que para aplicações em campo, a temperatura de aquecimento está na faixa de 135°C. Silva *et al.*, (2004), afirma que a determinação do ponto de fulgor está relacionada com a segurança do trabalhador durante o transporte e o manuseio, de modo que a temperatura de trabalho deve se situar, pelo menos, 20°C abaixo do ponto de fulgor. A Figura 4.54 mostra o desempenho do ponto de fulgor.

Figura 4.54. Determinação do Ponto de Fulgor do CAP PURO, CAPM1 e CAPM3.



Fonte: O autor (2013).

Houve uma queda da temperatura de fulgor, devido ao incremento de componentes com grau de inflamabilidade maior que o CAP PURO, tais como, reagentes e compatibilizantes, presença de polímeros tipo borrachas elastoméricas e plastoméricas que influenciaram na inflamabilidade do material, com cargas, pigmentos, aditivos, etc.

4.1.1.19 Análise de Estabilidade e Fluência (*MARSHALL*) para o CAPM1, CAPM2, CAPM3

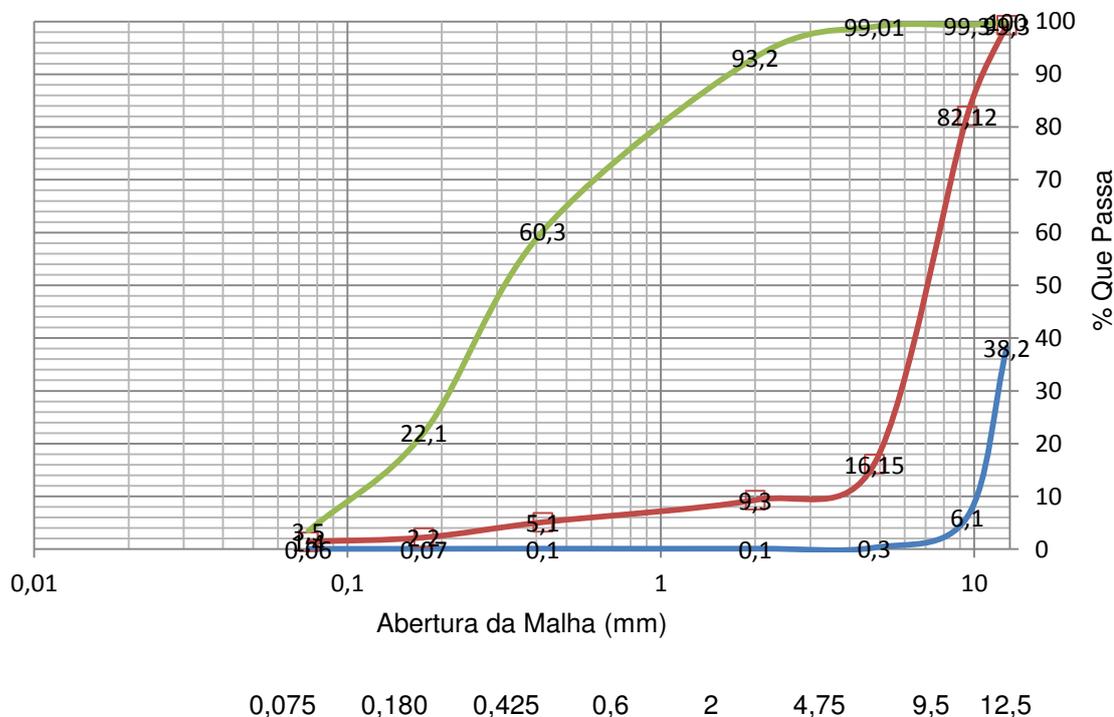
Realizados todos os ensaios de caracterização física dos materiais constituintes do ligante asfáltico, a próxima etapa do estudo foi à produção dos corpos de prova, com ligantes puro e modificados. Para este trabalho convencionou-se chamar esse procedimento de *Marshall*, devido basicamente

ao processo de compactação, conforme especificado na norma DNER ME 043/95. As misturas aprovadas foram incorporadas numa granulometria contínua, cujos corpos de prova, apresentam as seguintes composições.

- Brita 19 = 19,0%;
- Brita 9,5 = 26,50%;
- Pó de Pedra = 23,50%;
- Areia = 23,50%;
- Cal MEGAÓ = 2,0%;
- CAP 50/70 = 4,0%.

Na preparação das misturas foram confeccionados 3 corpos de prova para cada tipo: CAP PURO e modificado, totalizando 12 corpos de prova. A Figura 4.55, mostra a distribuição granulométrica dos agregados conforme a sua distribuição.

Figura 4.55. Determinação da granulometria usada no CAP PURO e Modificado (CBUQ).



Fonte: O autor (2013).

A Tabela 4.14, mostra a distribuição granulométrica dos agregados para granulometria do CAP PURO.

Tabela 4.14. Distribuição granulométrica dos agregados para o CAP PURO e Modificado.

PENEIRA	ABERTURA DA MALHA (mm)	BRITA 19	BRITA 9,5	AREIA
ASTM 1/2"	12,50	38,20	99,3	100
ASMT 3/8"	9,50	6,10	82,12	99,3
ASTM 4	4,75	0,30	16,15	99,01
ASTM 10	2,0	0,10	9,30	93,2
ASTM 40	0,450	0,1	5,10	60,30
ASTM 80	0,180	0,07	2,2	22,1
ASTM 200	0,075	0,06	1,4	3,5

Fonte: O autor (2011).

Na produção dos corpos de prova foram utilizados dois tipos de ligante: asfáltico modificado (*CAPM1*, *CAPM2* e o *CAPM3*) e o CAP 50/70 puro como referência. Após a definição das composições granulométricas foram moldados os corpos de prova conforme a metodologia *Marshall*, obedecendo aos critérios da especificação da DNIT 031/2006 – ES (Tabela 4.15).

Tabela 4.15. Valores limites para as características requeridas para concreto asfáltico em camadas de rolamento, segundo a DNIT 031/2006-ES.

CARACTERÍSTICAS	MÉTODO DE ENSAIO	CAMADA DE ROLAMENTO
Porcentagem de vazios, % (Vv)	DNER-ME 043	3 a 5
Relação betume/vazios (RBV)	DNER-ME 043	75 a 82
Estabilidade mínima (kgf) (75 golpes)	DNER-ME 043	500

Fonte: O autor (2011).

Os agregados foram secos em estufa e separados em proporções para moldagem, posteriormente foram pesados separadamente para que os mesmos atingissem aproximadamente 1200g e aproximadamente 6,35cm de altura, sendo misturados os agregados e colocados na estufa até a temperatura de 160°C. Efetuou-se a adição do ligante seguida por mistura rápida em torno de 3 minutos, para envolvimento dos agregados, procedimento realizado para todos os corpos de prova individualmente (Tabela 4.16).

Tabela 4.16. Variação de temperaturas de trabalho do ligante, observados os limites normativos.

Temperatura de mistura (°C)	Temperatura de compactação (°C)	Temperatura dos agregados (°C)
150 a 155	140 a 145	160-165

Fonte: O autor (2013).

Segundo Napa (1982) a escolha do teor de asfalto primordialmente para camadas de rolamento em concreto asfáltico é baseada somente no volume de vazios (V_v), correspondente a 4% de ligante (BERNUCCI *et al.*, 2006).

Na compactação os moldes foram aquecidos em estufa e colocados na base, na sequência, a mistura quente foi lançada dentro do molde de compactação. Foram aplicados 75 golpes em cada face, conforme procedimento e depois deixados em repouso por 12h, sendo utilizado um extrator para remoção. A compactação dos CP's no caso desta pesquisa foi realizada com o auxílio do soquete *Marshall* manual (Figura 4.56).

Após o resfriamento e a desmoldagem dos CPs, obteve-se suas dimensões (diâmetro e altura), com um paquímetro. Depois de extraídas, as amostras foram colocadas em estufa na temperatura de 60°C por 2 horas. Após serem retirados os corpos de prova foram colocados no molde de compressão e levados a prensa de maneira em que o êmbolo se elevasse a uma velocidade de 5cm por minuto, até o rompimento.

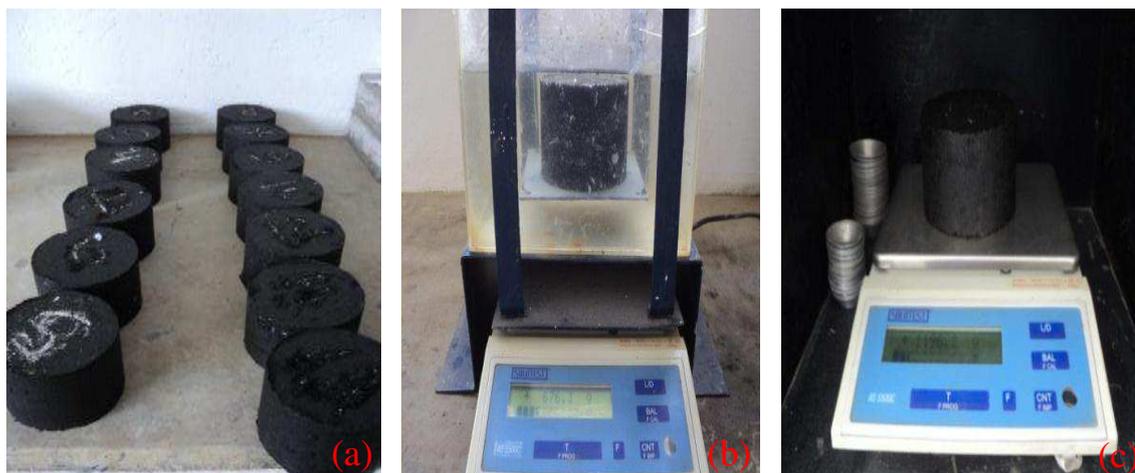
Figura 4.56. Etapa da aplicação dos 75 golpes em cada face dos CPs (a) e Medição com paquímetro dos CPs (b).



Fonte: O autor (2013).

Determinou-se para cada CP sua massa seca (M_s) e massa seca submersa em água (M_{sub}), obtendo-se a massa específica aparente da mistura (da) e DMT. A Figura 4.57 apresenta as etapas.

Figura 4.57. Etapas do processo Marshall, CPs de prova (a), CPs submersos (b) e pesagem do CPs (c).



Fonte: O autor (2013).

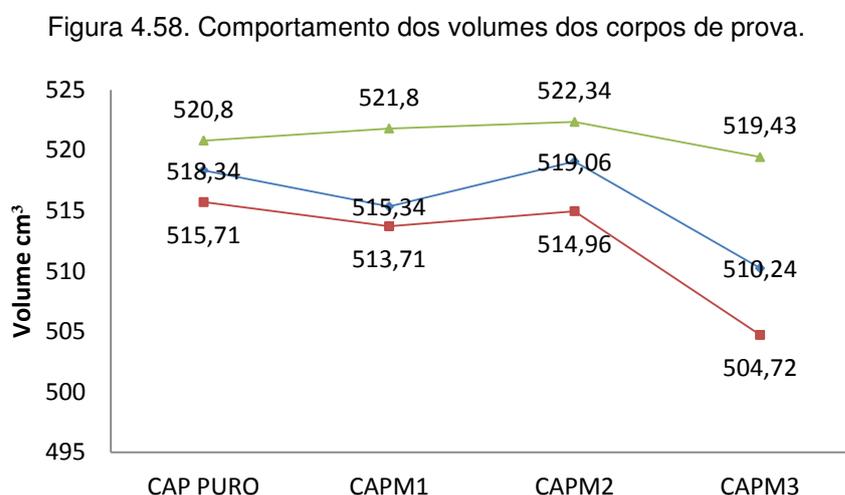
Para a definição do teor ótimo do ligante a 4% a ser utilizado na mistura asfáltica foi determinado os seguintes parâmetros (Tabela 4.17).

Tabela 4.17. Planilha de cálculo das características MARSHALL (Altura, Densidade Aparente e Máxima Densidade Teórica dos CPs).

LIGANTE	Nº CP	ALTURA (mm)	VOLUME (cm ³)	DENSIDADE APARENTE (g/cm ³)	MDT
CAP PURO	1ª	63,4	518,34	2,40	2,42
	2ª	62,5	515,71	2,40	2,42
	3ª	63,3	520,80	2,40	2,42
	MÉDIA	63,0	518,28	2,40	2,42
	DP	0,49	2,545	0,00	0,00
CAPM1	1ª	63,1	515,34	2,38	2,40
	2ª	62,9	513,71	2,38	2,40
	3ª	63,9	521,80	2,38	2,40
	MÉDIA	63,3	516,95	2,38	2,40
	DP	0,529	4,278	0,00	0,00
CAPM2	1ª	63,3	519,06	2,38	2,40
	2ª	62,8	514,96	2,38	2,40
	3ª	63,7	522,34	2,38	2,40
	MÉDIA	63,2	518,78	2,38	2,40
	DP	0,450	3,697	0,00	0,00
CAPM3	1ª	63,7	510,24	2,38	2,40
	2ª	61,8	504,72	2,38	2,40
	3ª	63,6	519,43	2,38	2,40
	MÉDIA	63,03	514,79	2,38	2,40
	DP	1,069	8,736	0,00	0,00

Fonte: O autor (2013).

A Figura 4.58 abaixo mostra o comportamento dos volumes dos corpos de prova, confeccionados para CAP PURO, CAPM1, CAPM2 e CAPM3.



Fonte: O autor (2013).

Para a variação dos volumes, pode ser levado em consideração o fato de ter sido realizado manualmente os 75 golpes, ao invés de procedimento mecânico. Na Tabela 4.18 abaixo mostra os pesos das amostras, a seco, imerso, diâmetro e altura dos corpos de prova.

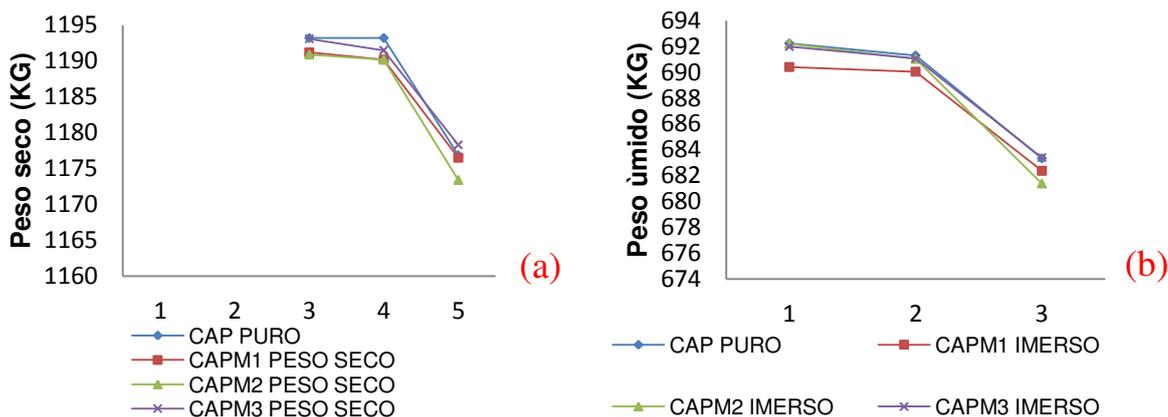
Tabela 4.18. Planilha de cálculo das características MARSHALL (Volume de vazios, percentual de volume de betume, volume de vazios do agregado mineral e relação betume vazios).

LIGANTE	Nº CP	TEOR LIGANTE	DIAMETRO (cm)	ALTURA (mm)	PESO	
					AO AR (g)	IMERSO(g)
CAP PURO	1ª	4,0	10,22	63,1	1.193,21	685,37
	2ª	4,0	10,22	63,4	1.194,21	682,37
	3ª	4,0	10,22	63,2	1.193,85	682,20
	MÉDIA	4,0	10,22	63,23	1.193,75	683,31
	DP	0,0	0,00	0,152	0,506491	1,783
CAPM1	1ª	4,0	10,22	63,1	1.185,20	687,41
	2ª	4,0	10,22	62,9	1.193,21	692,05
	3ª	4,0	10,22	63,9	1.176,50	682,37
	MÉDIA	0,0	10,22	63,3	1.184,63	687,27
	DP	0,0	0,00	0,529	8,357	4,841
CAPM2	1ª	4,0	10,22	63,3	1.180,30	682,21
	2ª	4,0	10,22	62,8	1.190,20	691,04
	3ª	4,0	10,22	63,7	1.173,40	681,39
	MÉDIA	0,0	10,22	63,2	1.181,30	684,88
	DP	0,0	0,00	0,450	8,44	5,350
CAPM3	1ª	4,0	10,22	63,7	1.193,10	691,99
	2ª	4,0	10,22	61,8	1.191,50	691,07
	3ª	4,0	10,22	63,6	1.178,30	683,40
	MÉDIA	0,0	10,22	63,03	1.187,63	688,82
	DP	0,0	0,00	1,069	8,122	4,716

Fonte: O autor (2013).

Na Figura 4.59, percebe-se o comportamento do peso dos compósitos CAP PURO *CAPM1*, *CAPM2* e *CAPM3* a seco e imerso.

Figura 4.59 – Comportamento do peso dos compósitos CAP PURO, *CAPM1*, *CAPM2* e *CAPM3* a seco (a) e Comportamento do peso dos compósitos CAP PURO, *CAPM1*, *CAPM2* e *CAPM3* imersos (b).



Fonte: O autor (2013).

Na Tabela 4.19 estão descritos os parâmetros para o cálculo das características *MARSHALL*.

Tabela 4.19. Parâmetros necessários para cálculo das características *MARSHALL*. (DP=Desvio Padrão).

LIGANTE	Nº CP	VV	VB	VAM	RBV
CAP Puro	1ª	3,73	18,65	22,38	74,71
	2ª	3,73	18,65	22,38	74,71
	3ª	3,73	18,65	22,38	74,71
	MÉDIA	3,73	18,65	22,38	74,71
	DP	0,00	0,00	0,00	0,00
CAPM1	1ª	4,16	20,80	24,96	83,33
	2ª	4,16	20,80	24,96	83,33
	3ª	4,16	20,80	24,96	83,33
	MÉDIA	4,16	20,80	24,96	83,33
	DP	0,00	0,00	0,00	0,00
CAPM2	1ª	4,16	20,80	24,96	83,33
	2ª	4,16	20,80	24,96	83,33
	3ª	4,16	20,80	24,96	83,33
	MÉDIA	4,16	20,80	24,96	83,33
	DP	0,00	0,00	0,00	0,00
CAPM3	1ª	4,16	20,80	24,96	83,33
	2ª	4,16	20,80	24,96	83,33
	3ª	4,16	20,80	24,96	83,33
	MÉDIA	4,16	20,80	24,96	83,33
	DP	0,00	0,00	0,00	0,00

Fonte: O autor (2013).

Após as medidas volumétricas os CPs são submersos em Banho Maria a 60°C por cerca de 30 a 40 minutos. Retira-se cada CP colocando-o no molde de compressão levando-o para a prensa. Determinou-se a partir daí os parâmetros mecânicos “Estabilidade” e “Fluência”.

O DNIT-ES-031/2006 estabelece que a estabilidade mínima para concretos asfálticos a 75 golpes deve ser igual a 500kgf.

A carga em Kgf necessária para romper o corpo de prova é a estabilidade. O valor da fluência é obtido no momento quando ocorre a ruptura do corpo de prova pelo refletômetro da prensa. A fluência e a estabilidade são expressas pela média dos valores dos três corpos de prova. A Tabela 4.20 abaixo mostra o desempenho da estabilidade e fluência.

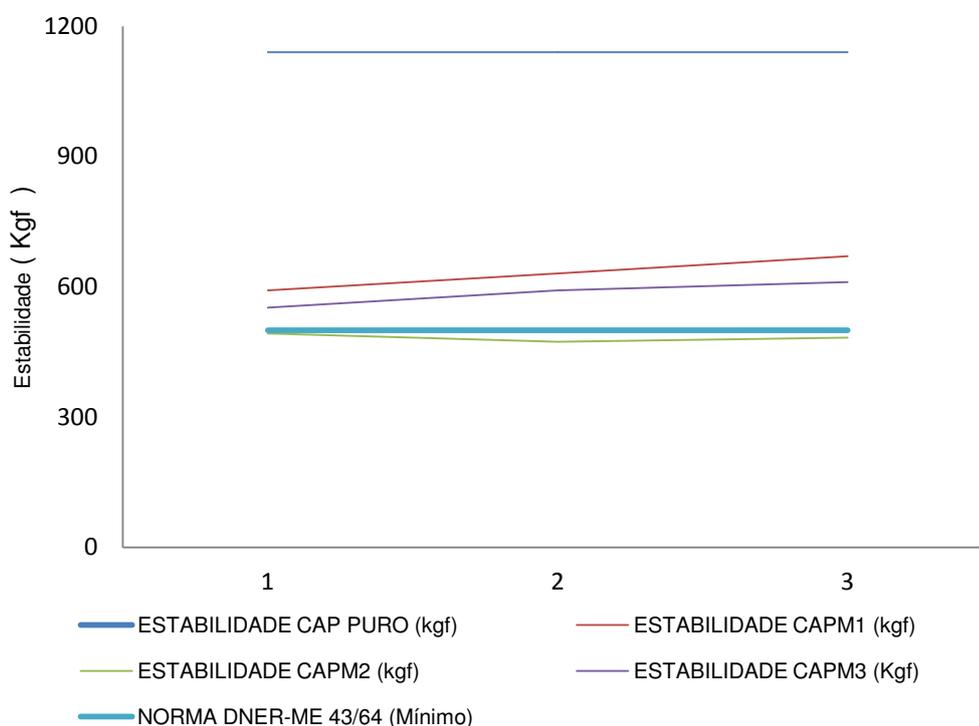
Tabela 4.20. Planilha de cálculo das características *MARSHALL* (Estabilidade e Fluência).

LIGANTE	Nº CP	LEITURA (kgf)	LIDA (kgf) 1,972	FLUÊNCIA (0,01dm)
CAP PURO	1ª	578,20	1140,23	8,00
	2ª	337,50	1060,10	8,00
	3ª	512,28	1010,23	8,00
	MÉDIA	475,99	1069,23	8,00
CAPM1	1ª	300,00	591,60	8,00
	2ª	320,00	631,04	8,00
	3ª	340,00	670,48	8,00
	MÉDIA	320,00	631,04	8,00
CAPM2	1ª	250,00	493,00	7,00
	2ª	240,00	473,28	7,55
	3ª	245,00	483,14	8,00
	MÉDIA	286,66	483,04	7,50
CAPM3	1ª	280,00	552,16	9,00
	2ª	300,00	591,60	8,00
	3ª	310,00	611,32	9,00
	MÉDIA	296,66	585,02	8,66

Fonte: O autor (2013).

Segundo as condições obtidas no ensaio *MARSHAL* (DNER-ME 43/64), para a estabilidade e fluência da mistura com CAP modificado, os resultados atendem aos requisitos que são estabilidade mínima em Kgf para tráfego pesado que vai de 500kgf a 1000kgf e para a fluência (0,01”) no intervalo de 8 a 16. A Figura 4.60 abaixo mostra o desempenho da estabilidade.

Figura 4.60. Desempenho da Estabilidade do asfalto modificado



Fonte: O autor (2013).

Na Tabela 4.21, estão apresentados os resultados médios, onde nota-se uma variação pequena entre os resultados obtidos, pelos trabalhos para cada tipo de ligante, portanto é possível constatar que as amostras do CAP PURO, CAPM1, CAPM2 e CAPM3 atingiram uma compactação menor.

Tabela 4.21. Resultados médios de Densidade Aparente, Volume de Vazio (Vv), Estabilidade, Fluência.

TRABALHO	CIMENTO ASFÁLTICO	RESULTADO OBTIDO CAPM1	RESULTADO OBTIDO CAPM2	RESULTADO OBTIDO CAPM3
LIGANTE: Teor=4%				
Densidade aparente média (g/cm ³)	2,40	2,38	2,38	2,38
Vv média	3,73	4,16	4,16	4,16
Estabilidade média (0,01dm)	1069,23	631,04	473,28	585,02
Fluência média	9,5	8,0	7,5	8,6

Fonte: O autor (2013).

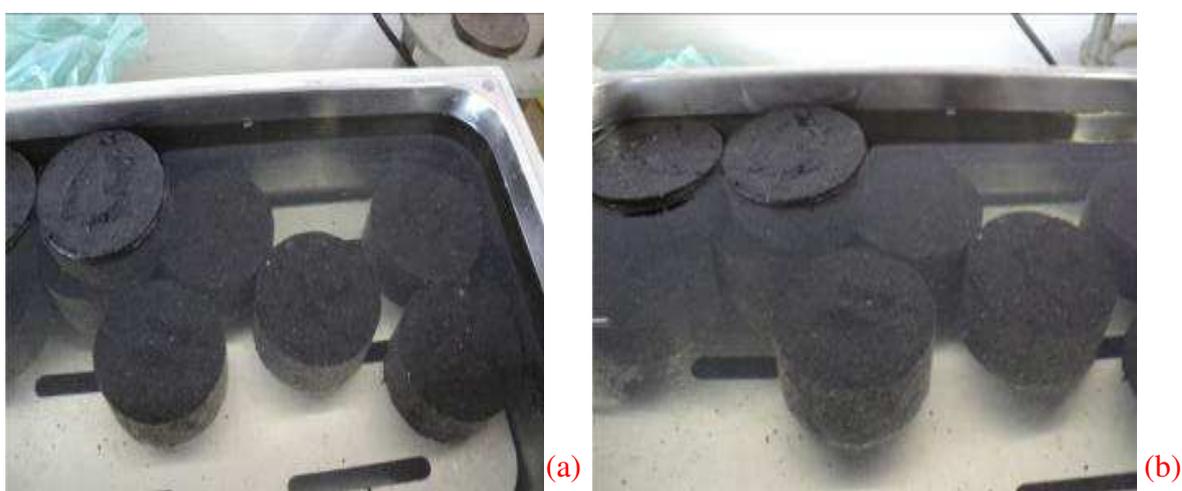
Nos resultados médios encontrados, verificou-se que ocorre um aumento dos vazios na mistura em que foi utilizado o asfalto modificado por polímero, a estabilidade média encontrada para os corpos de prova moldado com asfalto

modificado é menor que as amostras com o ligante convencional CAP 50/70, porém dentro dos padrões da Norma DNER-ME 43/64. O valor médio de fluência encontrado também foi menor para o CBUQ confeccionado com o asfalto modificado pelo RCA, com relação ao CAP 50/70.

4.1.1.1 Ensaio de Absorção D'água do *CAPM1*, *CAPM2*, *CAPM3*.

Foram realizados os ensaios de absorção de água à 24hs nas amostras do CAP modificado como mostra a Figura 4.61.

Figura 4.61. Absorção d'água dos corpos de prova (a) e (b).



Fonte: O autor (2013).

A Tabela 4.22 mostra as características dos 06 corpos de prova da mistura *CAPM1*, *CAPM2*, *CAPM3* e CAP PURO.

Tabela 4.22 - Absorção D'água de 06 corpos de prova do CAP Modificado e PURO.

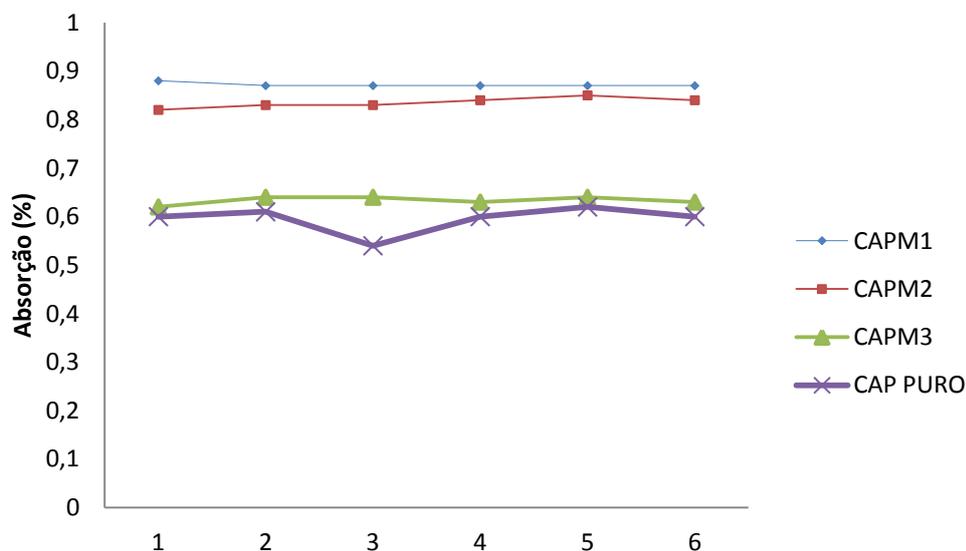
Mistura	AA(%) - 01	AA(%) - 02	AA(%) - 03	AA(%) - 04	AA(%) - 05	AA(%) - 06
CAPM1	0,88	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87
CAPM2	0,82	0,83	0,83	0,84	0,85	0,84
CAPM3	0,62	0,64	0,64	0,63	0,64	0,63
CAP PURO	0,60	0,61	0,54	0,60	0,62	0,60

Fonte: O autor (2013).

A Figura 4.62, mostra o comportamento da absorção no CAP PURO, *CAPM1*, *CAPM2* e *CAPM3*, onde é possível perceber que devido à compactação

manual e a presença de resíduos poliméricos, bem como a ação de compatibilizantes e aditivos, houve comportamentos distintos.

Figura 4.62. Absorção de água em (%) das amostras modificadas.



Fonte: O autor (2013).

A análise constatou que o material possui uma baixa absorção de água não chegaram a 1%, com tendência de estabilização, neste patamar. Devido o fato de possui nos seus interstícios partículas de borracha que interferem na absorção pelos compósitos analisado, houve comportamento distinto, onde o *CAPM1* possui a maior taxa de absorção e o *CAPM3* a menor, em decorrência da presença de resíduos mineralógicos que possivelmente “endureceu” a amostra.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Este trabalho tem por finalidade caracterizar o cimento asfáltico do petróleo (*CAP*), modificado com resíduos poliméricos industriais do segmento calçadista (*RCA*), avaliar os efeitos resultantes da modificação deste ligante asfáltico, com base no asfalto puro, devido à incorporação dos resíduos para aproveitamento em pavimentação asfáltica flexível, portanto, conforme o estudo realizado chegou-se as seguintes conclusões:

- O uso do peróxido de benzoíla como catalisador das reações entre o resíduo *RCA* com ligante asfáltico, teve efeito positivo, o que fica evidenciado pela elevação do módulo elástico, coeficiente de rigidez e melhoria das propriedades do ligante asfáltico *CAPM1*;
- Podemos inferir que o comportamento do *CAP* modificado é superior ao do *CAP* puro relativo à degradação devido ao tempo e a temperatura. Acima de 165°C é atribuída à evaporação dos ácidos e à degradação dos polímeros, os resultados mostram que os compósitos são termicamente mais estáveis do que o *CAP PURO*;
- A presença de polímeros residuários no *CAP 50/70*, fornece maior resistência a variações de temperaturas, sem que haja uma grande degradação dos seus constituintes. Entretanto, a adição de *RCA* não modifica quimicamente o ligante, conforme *EDS*, mas eleva a consistência, acarretando melhorias nas propriedades físicas do ligante.
- Houve aumento no ponto de amolecimento dos ligantes modificados *CAPM1*, *CAPM2*, *CAPM3*, quando confrontados ao ligante puro. Esse acréscimo é positivo, visto que proporciona maior resistência à deformação permanente, trincas e rachaduras nos pavimentos.
- O principal constituinte do *CAP* modificado foi o *RCA*, sendo responsável pela resistência estrutural das amostras modificadas. A melhor estabilidade térmica para os compósito foi a 5%*RCA* cujo, a degradação térmica no *CAPM1*, ocorreu a partir de 217,31°C e se prolongou até o valor de 500°C, comprovando a utilização adequada à mistura com o ligante para aplicação em pavimentos.

- A adição do *filer* de RRS e RCA no ligante asfáltico *CAPM3*, aparentemente mantiveram as propriedades, apenas unindo as bandas em comum. A partir de 10% de RCA, pode-se observar um mascaramento nos picos onde representam determinados elementos dos componentes da mistura, podendo-se suspeitar de reações e físico-químicas ocorridas do CAP com o *filer* adicionado na mistura.
- A espectroscopia FTIR mostrou um aumento dos grupamentos carbonilas e sulfóxidos, decorrentes da oxidação do CAP, por ocasião do envelhecimento simulado. A avaliação por FTIR mostrou que a adição do RCA retarda o processo oxidativo do CAP.
- Verificou-se que o CAP modificado é altamente afetado por fatores como temperatura e oxigênio. As técnicas utilizadas tais como FTIR, TGA e DSC foram concordantes em mostrar esse comportamento. Em temperaturas superiores a temperaturas de decomposição do CAP modificado a oxidação é bastante acelerada, o que é evidenciado pelo estudo da degradação térmica por TG.
- Percentagens acima de 10% são contra-indicadas, conclui-se que a utilização do material em excesso compromete as propriedades reológicas e mecânicas do ligante asfáltica;
- A modificação dos CAPs com RCA em 5% melhorou as propriedades reológicas na resistência ao cisalhamento e resposta elástica a deformação, ou seja, os ligantes modificados apresentam maior resistência a deformação permanente e trincas térmicas, devido a maior resposta elástica que os CAPs modificados possuem;
- Entre os CAPs modificados o que apresentou melhores resultados foi o *CAPM1*, que além do resíduo RCA, possui o aditivo PBO, com a função de melhorar a homogeneização e a interação do CAP com o RCA.
- Os melhores resultados foram observados para o *CAPM1 a 5%RCA*, pois o mesmo sofreu menores alterações nos parâmetros reológicos após o envelhecimento em estufa de RTFOT, ou seja, o *CAPM1 a 5%RCA* e mais resistente ao envelhecimento do que o *CAPM2 a*

5%RCA e *CAPM3 a 5%RCA*, isso provavelmente se deve ao aditivo PBO que é o diferencial entre o *CAPM1*, *CAPM2* e *CAPM3*.

- A modificação do CAP com polímero oriundo da indústria de calçados melhorou as propriedades reológicas dos CAP nos quesitos resistência ao cisalhamento e resposta elástica a deformação, evidenciada no aumento do módulo complexo dos CAPs modificados.

É relevante ressaltar ao final deste trabalho, que os dados obtidos através das técnicas utilizadas permitem inferir a influência do uso de diferentes aditivos em relação a parâmetros reológicos e/ou propriedades convencionais de ligantes modificados com resíduo polimérico RCA (SBRr/EVAr), entretanto, mesmo quando seus resultados individuais indicam um desempenho excelente, como são muitas vezes obtidos em condições específicas para o estudo em questão, os mesmos podem não ser suficientes para permitir a utilização deste ligante em pavimentação.

Portanto, para uso em pavimentação, o ligante modificado deve atender a determinados critérios estabelecidos pelos órgãos responsáveis da região onde pretende ser utilizado. Para atendimento destes critérios muitas vezes a adequação das propriedades são obtidas pela dosagem de diferentes aditivos. Por exemplo, o uso de enxofre e do peróxido de benzoíla permite melhorar significativamente as características reológicas do ligante modificado com RCA, entretanto, simultaneamente, ocorre um endurecimento do mesmo, que dificulta sua aplicação. Esta limitação torna necessária a adequação dos teores e a escolha adequada dos aditivos, que permitirá o atendimento dos parâmetros necessários para o uso do ligante modificado.

Em suma, a adição de polímeros ao ligante asfáltico modificado com RCA permite a melhora significativa de desempenho pela melhor compatibilização das fases, quer através da afinidade química quer pela formação de ligações químicas entre o asfalto e a matriz polimérica. As propriedades reológicas e convencionais destes ligantes devem ainda atender a requisitos estabelecidos por órgãos que regulamenta este mercado, e para isto o ajuste das dosagens destes aditivos torna-se importante.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em função dos resultados obtidos nesta tese e questionamentos durante a sua elaboração, o autor sugere como opção para novos estudo sobre ligantes modificados utilizando CAP 50/70 com RCA (SBRr/EVAr), o seguinte:

- a) Realização das amostras do ligante modificado com formulações de 2%,4%, 6%, 8% e 10% de resíduos poliméricos industrias RCA (SBR/EVA);
- b) Utilização de novos aditivos e compatibilizantes;
- c) Estudo de Estabilidade e Estocagem;
- d) Teste de Adesivagem do CAP Modificado com RCA;
- e) Análise SUPERPAVE;
- f) Desenvolvimento de trecho experimental com aplicação do CAP modificado com resíduo polimérico RCA;
- g) Prosseguimento dos estudos dos asfaltos modificados com as aparas de SBR/EVA verificando-se a viabilidade econômica.
- h) Estudos químicos e reológicos de asfaltos modificados por outros aditivos como a fibra de coco, cal hidratada, polímero EVALOY, utilizando-se os mesmos parâmetros avaliados neste trabalho.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS), NBR-15184. Materiais betuminosos – Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando um viscosímetro rotacional, 2004.

ANP (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO). Portaria DNC 5 de 18 de fevereiro, 1993.

ANP (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO). Resolução ANP 31/2007. Especificação dos Cimentos Asfálticos de Petróleo modificados por polímero estireno-butadieno-estireno-SBS, 2007.

ANP (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO). **Resolução ANP nº 19, de 11 jul. 2005**. Brasília: Diário Oficial da União, publicada em 12 jul. 2005, republicada em 13 jul. 2005, retificada em 25 jul. 2005 e 17 mar. 2006. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2006.

ASTM D6114/D6114M – 09. Standard Specification for Asphalt - Rubber Binder. American Society for testing and material, 1997.

ASTM D 4402/02. Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer, 2002.

ASTM – D 2170 – Viscosidade cinemática, 1995.

AIREY, G. D. Rheological Properties of Styrene Butadiene Styrene Polymer Modified Road Bitumens. **Fuel**, 2003. v. 82, p. 1709-1719.

ALENCAR, A. E. V; BRINGEL, R. M; SOARES, J. B; SOARES, S. A. **Efeito da Presença de Aditivos nas Propriedades Reológicas do Ligante Asfáltico Modificado por EVA**. In: 18º Encontro de Asfalto. Rio de Janeiro, 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 (IMC) & 6th International Symposium on Natural Polymers and Composites, ISNAPOL. Gramado/RS, Brasil, 2007.

ALLEN, N. S; EDGE, M; RODRIGUES, M; LIAUW, C. M; FONTAN, E. (2000) – **Polymer Degradation and Stability**, 68, 2000. p. 363-371.

AMARAL, S. C. **Estudos de Misturas Asfálticas Densas com Agregados do Estado do Pará, Utilizando Asfalto Convencional (CAP-40) e Asfalto Modificado com Polímero SBS (Betuflex 65/60)**. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

ANTOSCZEZEM JÚNIOR, J. A. Desenvolvimento dos revestimentos asfálticos produzidos com asfaltos modificados por polímeros e borracha de pneus no Brasil. In: **Boletim Técnico SINICESP**. São Paulo, 2012. Edição nº 7.

ASPHALT INSTITUTE. **Performance Graded Asphalt Binder Specification and Testing – SP-1**. 1983. Disponível em: <<http://www.asphaltinstitute.org>> Acesso em: 23 jul. 2013.

BALBO, J. T. **Pavimentação Asfáltica: Materiais, projeto e restauração**. São Paulo: Oficina de Textos, 2007.

BARNES, H. A; HUTTON, J. F; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**, Elsevier, Amsterdam, 1989.

BAUER, L. A. F. **Materiais de Construção**. 1 LTC (Livros Técnicos e Científicos). 2000, V. 15ª Edição.

BASSETT, J; DENNEY, R. C; JEFERY, G. H; MENDHAM, J; **Análise inorgânica quantitativa (VOGEL)**. 4ª Edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A. 1981.

BERNUCCI, L. L. B; MOTTA, L. M. G; CERATTI, J. A. P; SOARES, J. B. **Pavimentação Asfáltica: formação básica para engenheiros**. Rio de Janeiro: Petrobrás & Abeda, 2006. v. 1. 504p.

BOTARO, V. R; CASTRO, S. R; RODRIGUES JÚNIOR; CERANTOLA, A. E. Obtenção e caracterização de blendas de asfalto CAP 20, modificado com poliestireno reciclado, resíduos de pneu e lignina organossolve. Rem. **Revista Escola de Minas**. V. 59 n. 1. Ouro Preto, Brasil, 2006.

BRASIL. **LEI DOS RESÍDUOS SÓLIDOS Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 08 agost. 2013.

BRASKEM. **Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila HM728**. Folha de dados, revisão 4, 2010.

BRETAS, R. E. S; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. São Carlos: Editora da UFSCar, 2000.

BRINGEL, R. M.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B. **Propriedades químicas e reológicas de asfalto modificado por copolímero EVA**. III Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.

BRULE, B; BOURLOT, F. **Choix Dun Bitume Pour Liant Modifie EVA Revue Generale des Routes et des Aerodromes**. Dossier: Bitumes Modifies, vol. 711, p. 46-48, 1993.

BRÛLE, B. **Polymer Modified Asphalt Cement in the Road Construction Industry**: Basic Principles, Transportation Research Board. 75 th Annual Meeting. Jan 7-11 (1996).

CALLISTER JR, W. D. **Ciência Engenharia de Materiais** - Uma Introdução - 8ª Ed. Editora: LTC. 2012.

CAMBUIM, K. B. **Estudo Sistemático da Utilização da Borracha e de seus Resíduos para Modificação Oriundos de Petróleo Brasileiro**. Dissertação de Pós Graduação, UFPB, Campina Grande, 2004.

CASTRO, S. R; BOTARO, V. R. **Modificação de misturas asfálticas**: empregos de polímeros recicláveis e melhoria das condições de pavimentação das estradas de Minas Gerais. Relatório de iniciação científica. DEQUIUFOP, 2004.

CASTRO, L. N. **Reciclagem a Frio "In Situ" com Espuma de Asfalto**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.

CAVALCANTI, L. S. **Efeito de alguns modificadores de ligante na vida de fadiga e deformação permanente de misturas asfálticas**. Dissertação de (Mestrado em Engenharia Civil), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil- COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

CETESB. **Asfalto – Resíduo**. 1999. Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ASFALTO%20-%20RES%CDDUO> Acesso em: 14 dez. 2013.

CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). Resolução N° 258, de 26 de agosto de 1999. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res99/res25899.html>> Acesso em: 10 dez. 2013.

CORBETT, L. PETROVSKI, U. Reseach & Development. 1978. V. 17, p. 342.

COSTA, C. A. O desenvolvimento do emprego de asfaltos modificados por polímeros BA região nordeste do Brasil. In: **Anais do 16ª Encontro de Asfalto**, IBP, Rio de Janeiro, CD-Room, IBP00102, 2002.

CORTIZO, M. S. *et al.* **Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the aging of modified asphalts**. Polymer degradation and stability, v.86, p.275 – 282, Buenos Aires, Argentina, 2004.

CURI. D. **Aprofundando seu conhecimento sobre polímeros**. Colégio Bandeirantes. 2002. Disponível em: <www.colband.com.br/sitenovo/arquivos/baixar.php> Acesso em: 22 dez. 2013.

CTB (CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM BORRACHA). 2011. Disponível em: <<http://www.ctb.com.pt>> Acesso em: 11 maio 2013.

DNC (DEPARTAMENTO NACIONAL DE COMBUSTÍVEIS). **Portaria n. 43, DE 29.9.1997 – DOU 1º.10.1997**. Cimento asfáltico de petróleo – quadro de especificação. 1993.

DNER – ME 043/95. **Misturas Betuminosas a Quente** – Ensaio Marshall, Método de Ensaio. Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil. 11p. 1995.

DNER – ME 081/98. **Agregados** – Determinação da absorção e da densidade de agregado graúdo. Rio de Janeiro, 1998.

DNER-EM 396. **Cimento asfáltico modificado por polímero**. Norma rodoviária - Especificação de material. DNER-EM 396/99, Rio de Janeiro, Brasil, 1999.

DNER – ME 003/99. **Emulsões asfálticas** – determinação da sedimentação. Rio de Janeiro, 1999.

DNER – ES 313/97. DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. 1997.

DNER - Departamento Nacional de Estradas de Rodagem (1995) ME 43 – **Misturas Betuminosas a Quente** – Ensaio Marshall.

DNER – ME 382/99. **Determinação da recuperação elástica de materiais asfálticos modificados por polímeros, pelo método do ductilômetro**. Rio de Janeiro, 1999.

DNER – ME 006/2000. Norma rodoviária. **Emulsões asfálticas** - determinação da sedimentação. Rio de Janeiro, 2000.

DNIT 031/2006 – ES. **Pavimentos flexíveis** – Concreto asfáltico – Especificação de serviço. 2006.

DNIT: Departamento Nacional de Infra-Estrutura de Transportes. **Normas Tipo Método de Ensaio (ME)**; DNIT 005/2003-TER-DNIT, 2003.

DNIT – 2010 155/2010-ME. **Material asfáltico** – Determinação da penetração – Método de ensaio. 2010.

DNIT – Departamento Nacional de Infra-estrutura de Transportes. **Pesquisa de asfaltos modificados por polímeros** – Relatório Final. Ministério dos Transportes. Diretoria de Desenvolvimento Tecnológico. Tomo I e II. 1998.

DNIT- Norma 131/2010-ME. **Materiais asfálticos** – Determinação do ponto de amolecimento – Método do Anel e Bola. Método de ensaio. 2010.

DNIT (Departamento Nacional de Infra-Estrutura de Transportes) 031 – ES: **Pavimentação**: Concreto Asfáltico. Rio de Janeiro, 2004.

DUTRA, R. C. L; DINIZ, M. F; RIBEIRO, A. P; LOURENÇO, V. L; CASSU, S; AZEVEDO, M. F. P. **Determinação do Teor de NR/SBR em Misturas**: Associação de Dados DTG e FT-IR. Polímeros (São Carlos. Impresso), v. 14, n.5, p. 334-338, 2004.

FAWCETT, A. H; MCNALLY, T; MCNALLY, G. M; ANDREWS, F; CLARKE, J; **Polymer**. 1999. v. 40. p, 210.

FREIRE, A. S; MOTTA, J. F. Potencialidades para o aproveitamento econômico do rejeito da serragem do granito. **Rochas de Qualidade**, n. 123, p. 98-106, jul./ ago. 1995.

GARLET, G. & GREVEN, H. A. Aproveitamento de resíduos de E.V.A da indústria calçadista na construção civil. **Anais do Workshop sobre Reciclagem e reutilização de resíduos como materiais de construção civil**. ANTAC - PCC/USP, São Paulo, 1996;

GARLET, G. “**Aproveitamento de resíduos de E.V.A (Ethylene Vinyl Acate) como agregado para concreto leve na construção civil**”. Porto Alegre, 1998. 146p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1998.

GODOI, L. **Estudo do comportamento dos ligantes asfálticos utilizados na imprimação asfáltica relacionados à emissão de VOC's**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais - PIPE. Curitiba, 2011.153f.

GONZALÉZ, O; MUÑOZ, M. E; SANTAMARÍA, A; GARCÍA-MORALES, M; NAVARRO, F. J; PARTAL, P. Rheology and stability of bitumen/EVA blends, **European Polymer Journal**, 2004, p. 2365-2372.

GONZÁLES, G., MIDDEA, A. **Efeito de resinas e asfaltenos sobre as Propriedades Superficiais de partículas de Quartzo, Feldspato e Calcita**. Comunicação Técnica SECRES-023/87, PETROBRÁS, Rio de Janeiro, Novembro, 1987.

GOODRICH, J. L., GOODRICH, J.E. e KARY, W.J. Asphalt composition tests: their application and relation to field performance. **Transportation Research Record**, vol. 1096, 1986, pp. 146-167.

GUSMÃO, M. **Restauração rodoviária usando asfalto modificado por polímero**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia Civil. Programa de Pós Graduação e Engenharia Civil. Área de concentração: Geotecnia. 2009.

GUARÇONI, D. S; SANTANA, H. **Asfalto Modificado com Polímero**. V.1; Pesquisa IPR / DNER; Rio de Janeiro – RJ, 1990.

HATAKEYAMA, T; QUINN, F. X. **Thermal analysis fundamentals and applications to polymer science**, 2nd edition, John Wiley, Singapore, 1999.

HELLÍN, L. C; CLAUSELL, M. P. R. Incidencia de la Fritura en la Composición de La Fracción Lipídica de diversos aperitivos de consumo generalizado en nuestro Pais, **Anal. Bromatol.**, v.36, n.1, p.5 – 31, 1984.

HUNTER, R.N. **Asphalts in road construction**. London: Thomas Telford Ed., 2000.

INSTITUTO DO ASFALTO. **Manual do Asfalto**. Brasil: MS-4, 2002.

IME – INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA, 2012. Disponível em: <<http://www.ime.eb.br/>> Acesso em: 12 dez. 2013.

International Institute of Synthetic Rubber Producers - "Worldwide Rubber Statistics", Houston, 1999.

INSTITUTO DO PVC E DO MEIO AMBIENTE, 2006. Disponível em: <<http://www.institutodopvc.org/publico/>> Acesso em 12 dez. 2013.

JADA, A; SALOU, M. Effects of the asphaltene and resin contents of the bitumens on the water-bitumen interface properties. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. 2002, pp.185-193.

JOHN, V. M; VILELA, L. O; WUL. e YUKI, M. A. "**Materiais Betuminosos para Pavimentação**". Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2000.

JUVÊNCIO, E. L. **Estudo do efeito da adição de polímeros no comportamento mecânico de misturas betuminosas a frio**. 2001. 101 f. Tese (Magister Scientiae) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2001.

KOK, M.V; PAMIR, M.R; **Pyrolysis and combustion studies of fossil fuels by thermal analysis methods**. **Journal of analytical and applied pyrolysis**. N° 35,145-156, Turkey, 1995.

KALANTAR Z.N.; KARIM M.R.; MAHREZ, A. A review of using waste and virgin polymer in pavement. **Construction and Building Materials**, v.33, P.55-62.2012.

LAMONTAGNE, J.; DUMAS, P., MOUILLET, V., KISTER, J. Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. **Fuel**, v. 80, p. 483-488, 2001.

LAMONTAGNE, J.; DURRIEU, F.; PLANCHE, J. P.; MOUILLET, V.; KISTER, J. Direct and continuous methodological approach to study the ageing of fossil organic material by infrared microspectrometryimaging: application to polymer modified bitumen. **Analytica Chimica Acta**, p. 241-250. 2001.

LEAL, C. L. D & CASTRO, P. F. **Concreto Asfalto**: Utilização de Resíduos como Filer. In: 35a Reunião Anual de Pavimentação, Rio de Janeiro, 2004.

LEITE, L. F. M. Misturas Mornas e Reciclagem parecem ser as Tecnologias mais importantes para Garantir a Sustentabilidade. **Revista Asfalto**, NOV/DEZ 2012. p. 15.

LEITE, A. M., SOARES, G. R.; **Curso de técnicas de laboratório em ligantes e misturas asfálticas**. IBP. Rio de Janeiro, 1997.

LEITE, L. F. M. **Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímero**. 1999. 266f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa da Universidade Federal do Rio de Janeiro - (IMA/UFRJ), Rio de Janeiro, 1999.

LEITE, L. F. M; CAMILLO, M. C. F; DEANE, G. H. W; CINTRA, R. H; VIEIRA, R; ARAÚJO, N; BRANDÃO, L. M. F; CARVALHO, J. R. F. Caracterização de cimentos asfálticos através da técnica de HP-GPC. In: **Boletim Técnico da Petrobrás**, v, 41: p. 32, Rio de Janeiro (1989).

LEITE, L. F. M. "**Curso Básico Intensivo de Pavimentação Urbana – Módulo Básico –Ligantes Asfálticos**". Rio de Janeiro, 2003.

LEWANDOWSKI, L.H. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 67, p.448 (1994);

LIMA, C. S.; TOMÉ, L. G. A.; SOARES, S.A.; SOARES, J. B. **Análise Térmica do Cimento Asfáltico de Petróleo Modificado com Borracha**. IN: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 29^a, 2006.

LIMA, C. K. M. **Estudo da incorporação de resíduos industrial polimérico ao CAP**. Natal, RN. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. 2008. X; 88 f.

LIMA, C. S. **Caracterização de ligantes asfálticos modificados com borracha de pneu e aditivo**. 2008.159f. Dissertação (Mestrado em Ciência em Engenharia de Transporte) – Universidade Federal do Ceará (UFC), 2008.

LOUREIRO, T. G. **Estudo da evolução do dano por fadiga em misturas asfálticas**. Dissertação de M. Sc., Universidade Federal do Ceará, 2003.

LUBNOR - REFINARIA LUBRIFICANTES E DERIVADOS DO NORDESTE, 2012. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/refinaria-lubrificantes-e-derivados-do-nordeste-lubnor.htm>> Acesso em: 14 dez. 2013.

LU, X; ISACSSON, U; EKBLAD, J. Rheological properties of SEBS, EVA and EBA polymer modified bitumens. **Materials and Structures**, 1999, V. 32, p. 131-139

LU, X; Isacsson, U. Modification of road bitumens with termoplastic polymers. **Polymer Testing**, v. 20, p. 77-86, 2001.

LUCENA, M. C. C. **Caracterização química e reológica de asfaltos modificados por polímeros**. TESE (Doutorado) em química Inorgânica – Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza CE, 2005. 163 f.: II.

LUCENA, M. C. C., SOARES, S. A., SOARES, J. B. Characterization and Thermal Behavior of Polymer-Modified Asphalt. **Materials Research**, v. 7, n. 4, 2004.

LUCENA, M. C. C; SOARES, S. A e SOARES, J. B., Efeito da Adição de SBS nas Propriedades Químicas e Reológicas de Asfalto Otirundo de Petróleo Brasileiro. **Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleos & Gás**, Rio de Janeiro, p. 160 (2003).

MANO, E. B. **Introdução ao polímero**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1985. Polímeros, produção e aplicação. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1991

MARCILLA, A.; REYES – LABARTA, J. A.; SEMPERE, F. J. **Polymer**, v. 42, p. 5343-5350, 2001.

MARQUES, G. L. O; MORAIS, W. M. “**Estudos de Deformações Permanentes em Pré-Misturados a Frio Através de Ensaio Estáticos**”. Relatório final de pesquisa FAPEMIG PROC. TEC 1415/97, 1999.

MASSON, J. F., PELLETIER, L. e COLLINS, P. Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, p.1034-1041, 2001.

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.

MARTIN, C. M. M. e col. Avaliação Química da Utilização de Aditivos no Processo de Pavimentação Asfáltico. 15º Jornada de Iniciação Científica, CETEM, 2007.

MÔNACO, S. L.; LÓPEZ, L; ROJAS, H; GARCIA, D. Premovie P. e Briceno H., *Organica Geochemistry*, v.33, p. 1593 (2002).

MORILHA JÚNIOR, A. **Estudo sobre a ação de modificadores no envelhecimento dos ligantes asfálticos e nas propriedades mecânicas e de fadiga das misturas asfálticas**. 2004. 165f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2004.

MORALES, M. G., PARTAL, P., NAVARRO, F. J. Viscous properties and microstructure of recycled EVA modified bitumen. **Fuel**, v. 83, p.31-38. 2004.

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 JR., A.; GRECA, M. R. **Considerações Relacionadas ao Asfalto Ecológico – Ecoflex**. IEP, Apostila sobre Asfalto Borracha, Instituto de Engenharia do Paraná, 2003.

MOTHÉ, M. G. **Estudo do comportamento de ligantes asfálticos por reologia e análise térmica**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

MOTHÉ, C. G. e AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Editora, 2002.

MOTTA, J. F; FREIRE. A. S. **Potencialidades para o Aproveitamento Econômico do Resíduo de Granito, Rochas de Qualidade, Granitos Mármore e Pedras Ornamentais**. EMC Editores Associados Ltda, São Paulo, Edição 123, Julho/Agosto, 1995, pg. 98-108.

MOTTA, L. M. G; TONIAL, I; LEITE, L. F. M; CONSTANTINO, R. S. **Princípios do Projeto e Análise SUPERPAVE de Misturas Asfálticas**. Tradução comentada, IBP. 1996.

MOURÃO, F. A. L. **Misturas Asfálticas de Alto Desempenho Tipo SMA**. 2003. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Coordenação dos Programas de pós-graduação de Engenharia da Universidade do Rio de Janeiro, RJ.

MURGICH, J., RODRIGUES, J. e ARAY, Y. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. **Energy and fuels**, vol. 10, 1996, pp 68-76.

NAGDI, W.; KHAIRI, G.; GOMMA, P. Manuale della, **Tecniche Nuove**, p.27-30, 1987.

NAPA – NATIONAL ASPHALT PAVEMENT ASSOCIATION. **NAPA TAS-14: Mix design techniques**: part I: Instructors Manual. 1982. Design and construction SMA mixtures: state of the practice. 1999. 43p.

NASCIMENTO, H. R. C; REIS, R. M. M; **Camada porosa de atrito com utilização de asfalto modificado com polímero**: Ipiranga Asfalto S.A. São Paulo-SP, Abril/1999.

NAVARRO, F. J; PARTAL, P; GARCÍA-MORALES, M; MARTÍNEZ-BOZA, F; GALLEGOS, C. (2007) **Bitumen modification with a low-molecular-weight reactive isocyanate-terminated**. *Fuel*, v. 86, p. 2291 – 2299.

NEGRÃO, D. P. **Estudo de asfaltos Modificados por Polimeros do tipo RET para aplicação em pavimentos/D.P.** Negrão.Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Transporte. – São PAULO, 2006. 160 p.

NEGRÃO, D. P; PREUSSLER, E. S; BERNUCCI, L. B; ROPPA, J. C. R; **Polímero RET** – Estudo de Caso da Via Anhanguera. Congresso de Infraestrutura de Transportes; São Paulo – SP, 2007.

NBR-8492 Tijolo de solo-cimento — **Análise dimensional**. Determinação da resistência à compressão e da absorção de água — Método de ensaio, 1984.

ODA, S. **Análise da viabilidade técnica da utilização do ligante asfalto-borracha em obras de pavimentação**. 2000, 251 p. Tese (Doutorado em transporte) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2000.

ODA, S; FERNANDES JR, J. L. Borracha de pneus como modificador de cimentos asfálticos para uso em obras de pavimentação. **Acta Scientiarum** (UEM), Maringá, PR, v. 23, p. 1589-1597, 2001.

OUYANG, C; WANG, S; ZHANG, Y; ZHANG, Y. Improving the aging resistance of styrenebutadieneestyrene tri-block copolymer modified asphalt by addition of antioxidants. **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, p. 795-804, 2006.

PANDA, M; MAZUMDAR, M. Engineering Properties of EVA-Modified Bitumen Binder for Paving Mixes. 1999. **Journal of Materials in Civil Engineering**. 131-137.

PADILHA, A. F; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus, 1985.

PETROBRÁS – PETRÓLEO BRASILEIRO, 2008. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/>> Acesso em 21 nov. 2013.

PETROPOL, 2013. Disponível em: <http://www.petropol.com.br/pt_BR/index.html> Acesso em: 12 nov. 2013.

PETERSEN, J.C. **Transportation Research Record**. V. 999, p.13 (1984).

PETERSON, R.L **Petroleum Science and Technology**, Volume 16, Issue 7-8 August-September 1998, Pages 797 -809.

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.

PETERSEN, J. C, *et al.* **Binder characterization and evaluation National Research Council**: Strategic Highway Research Program; Washington - 152 p. 1994.

PINHEIRO, J. R. M.; SOARES, J. B. **Caracterização de misturas asfálticas com borracha produzida pelo processo úmido e seco**. XVII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET, (2003).

PINTO, S. **Estudo do comportamento à fadiga de misturas betuminosas e aplicação na avaliação estrutural de pavimentos**. 1991. 478 f. Tese (Doutorado) – Coordenação dos Programas de Pós-graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1991.

PINTO, S. **Materiais Betuminosos** – Conceituação, especificação e utilização; Instituto Militar de Engenharia; Rio de Janeiro – RJ, 2003.

POLACCO, G; STASTNA, J; BIONDI, D; ANTONELLE, F; VLACHOVICOVA, Z; ZANZOTTO, L; (2004) Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 1-8.

POLLACO, G; BERLINCIONI, S; BIONDI, D; STASTNA, J; ZANZOTTO, L. Asphalt modification with different polyethylene-based polymes. **European Polymer Journal**, England: v.41, p.2831-2844, 2005.

POLLACO, G.; STASTNA, J; BIONDI, D; ANTONELLI, F; ZANZOTTO, L. Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts. **Journal of Colloid and Interface Science**. USA: v.11, p.230-245, 2006.

RAMOS, C. R; GUARÇONI, D; GUERREIRO, F. **Curso de ligantes asfálticos**. Rio de Janeiro: IBP, 1995.

RAMOS, C. R. *et al.* **Asfalto Modificado com Polímero Uma Opção para Melhorias dos Asfaltos Nacionais**. 13^o Encontro do Asfalto; Rio de Janeiro – RJ, 1996.

RIBEIRO, R. C. C. **Relação entre a Interação Asfalto/Brita e a Resistência do Pavimento Asfáltico**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química. Tese de Doutorado, 2006.222p.

RPA (Rubber Pavement Association). **Asphalt-rubber / Rubberized asphalt – there is the difference**, (1999).

REIS, R. M. M., SANTOS, N. R. E. **Tecnologia de ponta para prolongar a vida dos pavimentos asfálticos**. 3a ed. São Paulo: Ipiranga Asfalto S.A., 1999. 71p.

SANTOS, E. F; SILVA, G.M; FEITOSA, J. P. A; SOARES, J. B; LEITE, L. F. M. **Caracterização de cimento asfáltico de petróleo brasileiro modificado por borracha de pneu moído de renovadoras**. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 7^a, 2003.

SANTOS, A. O. J; CUNHA, M. B; FERNANDES JR, J. L. **Avaliação de Ligantes Asfálticos Modificados por Resíduos Poliméricos (EVA) da Indústria Calçadista**. In: SIICUSP – Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, São Paulo. Anais do SIICUSP, 2008, São Paulo: USP, 2008.

SENÇO, W. In: **Manual de técnicas de pavimentação**. Ed.; Pini, São Paulo, Vol.1, p. 1-746, 1997.

SPECHT, L. P. **Avaliação de misturas asfálticas com incorporação de borracha reciclada de pneus**. 2004. 279 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

SPIER, V. C. **Caracterização espectroscópica e cromatográfica de copoliésteres biodegradáveis**. Dissertação (MESTRADO). Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Estado de Santa Catarina, Joinville SC, 2005. 665f.

SHRP, Strategic Highway Research Program A-410, **Superior Performing Asphalt Pavements (Superpave)**. The Product of SHRP Asphalt Research Prorama, National Research Council, Washington DC (1994)

SHELL. **The Shell bitumen handbook**. 5. ed. Cambridge, 2003.

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.

SETAC - Society of Environmental Toxicology and Chemistry. **Guidelines for Life-Cycle Assessment: A 'Code of Practice'**, SETAC, Brussels, 1993.

SHRP – STRATEGIC HIGHWAY RESEARCH PROGRAM. **HP -GPC and asphalt characterization literature review**. SHRP – A / UIR -91 -503. 1991. 130p.

SILVA, L. S; FORTE, M. M. C; FARCAS, F. D. F; BARTOLOMEO, P; **Simulação de Envelhecimento UV em ligantes asfálticos**. 17º Encontro de Asfalto do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, (2004).

SOARES, J. B. **Curso de Tecnologia de Pavimentos**. Fortaleza – Lubnor, 2000.

SONG, S; WEN, Z; LIU, Y; ZHANG, Q; WU, X; ZHANG, J; HAN, J. Influence of dopants on the crystallization of borosilicate glass. **Ceramics International** 35 p. 3037–3042, 2009.

SULTAN, B. A. and SORVIK, E. **Journal of Applied Polymer Science**, 43. 1991, pp 1737, 1761.

SHRP - **The SUPERPAVE Mix Design System Manual of Specifications**. Test Methods, and Practices - SHRP-A-379. Strategic Highway Research Program - National Research Council, Washington, D C, (1994).

TOMÉ, L. G. A; LIMA, C. S; SOARES, J. B; VALLENTIN, A. E. A; LUCENA, M. C. C. **Influência do Elvaloy na Modificação de Cimentos Asfálticos Oriundos de Petróleos Brasileiros**. In: XIX ANPET - Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, 2005.

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.

TUCHUMANTEL JÚNIOR, O. **O uso de fibras de celulose em Pavimentação**. Asfalto em Revista Maio/Junho 2012. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás. IBP. São Paulo.2012.

VARMA, R; TAKEICHI, H; HALL, J. E; OZAWA Y.F; KYU. **Polymer**, v 43, p. 4667 (2002).

VEN, M. V; JENKINS, K. **Rheological characterization of some (Polymer modified) bitumen and bitumen–filler system at compaction and in-service temperatures**. 6th RILEM Symposium PTEBM'03, Zurich. 2003.

VOGEL, A. I. **Química orgânica: análise orgânica qualitativa**. 3. Ed, Rio de Janeiro, 1981. V.1

- WHITEOAK, D. "**The Shell bitumen handbook**". 5. ed. Cambridge. 1990.
- WEN, G; ZHANG, Y; SUN, K. e FAN, Y. **Polymer Testing**. V. 21. 2002. 295p.
- YANG, S. **Characterization and Aging Study of Encapsulant (EVA) and Backsheet for PV Modules**. 2011.
- YEN, T. F. Multiple structural orders of asphaltenes. **Asphaltenes and Asphalts**, vol.1, Elsevier, Amsterdam, 1994, p. 111-123.
- YEN, T. F. **Asphaltene/Resin plus oil interconversion**: "an investigation into colloidal model of asphaltenes" – Proceedings of workshop-The chemical components and structure os asphaltic material – Rome,1991.
- YILDIRIM, Y., et al. **Mixing and Compaction Temperatures for Hot Mix Asphalt concrete**. Texas Department of Transportation (2007).
- YILDIRIM, Y., SOLAIMANIAN, M., KENNEDY, T. W. **Mixing and Compaction Temperatures for Hot Mix Asphalt Concrete**. Texas Department of Transportation, 2000.
- XIAOHU E ISACSSON U. **Polymer Testing**. 2001. v. 20 p. 77.
- XUE; M. A. MCKINNEY; C. A. Wilkie. The Thermal Degradation of Polyacrylonitrile. **Polymer Degradation and Stability** 58 (1997) 193-202.
- ZATTERA. A. J. Caracterização de resíduos de copolímeros de etileno-acetato de vinila – EVA. Departamento de Engenharia Química, UCS. ARTIGO TÉCNICO CIENTÍFICO. **Polímeros** vol.15 no.1 São Carlos Jan./Mar. 2005.
- ZANZOTTO, L. and KENNEPOHL, G. (1996). "Development of Rubber and Asphalt Binders by Depolymerization and Devulcanization of Scrap Tires in Asphalt." Transportation Research Record: **Journal of the Transportation Research Board**, No. 1530, TRB, National Research Council, Washington, D. C., pp. 51-59.
- ZANZOTTO, L; STASTNA, J; VANCIN, O.J. Creep compliance of polymer modified asphalt: Asphalt masticand hot mix asphalt [M]. **Annual Meeting**. (2003).