UFAM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS DA AMAZÔNIA – PPG-ENGRAM

ESTUDO DO COMPORTAMENTO FÍSICO, QUÍMICO E REOLÓGICO DE LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO COM POLÍMERO E MATERIAIS ADVINDOS DE PLANTAS AMAZÔNICAS PARA APLICAÇÃO EM REVESTIMENTO ASFÁLTICO

TAYANA MARA FREITAS DA CUNHA

MANAUS
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS DA AMAZÔNIA – PPG-ENGRAM

TAYANA MARA FREITAS DA CUNHA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO FÍSICO, QUÍMICO E REOLÓGICO DE LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO COM POLÍMERO E MATERIAIS ADVINDOS DE PLANTAS AMAZÔNICAS PARA APLICAÇÃO EM REVESTIMENTO ASFÁLTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos da Amazônia da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Recursos da Amazônia.

Orientadora: Prof[a]. Dr[a]. Consuelo Alves da Frota

MANAUS
2011

TAYANA MARA FREITAS DA CUNHA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO FÍSICO, QUÍMICO E REOLÓGICO DE LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO COM POLÍMERO E MATERIAIS ADVINDOS DE PLANTAS AMAZÔNICAS PARA APLICAÇÃO EM REVESTIMENTO ASFÁLTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos da Amazônia da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Recursos da Amazônia.

BANCA EXAMINADORA

_____

Profa. Dra. Consuelo Alves da Frota, Presidente
Universidade Federal do Amazonas

_____

Profa. Dra. Gisélia Cardoso, Examinador Externo
Universidade Federal de Sergipe

_____

Prof. Dra. Ocileide Custódio da Silva, Examinador Interno
Universidade Federal do Amazonas

Dedico este trabalho ao meu porto seguro e bem mais precioso: minha família - Socorro, Antonio, Alinda e minha pequena Mel - pelo amor e apoio, incansável e inigualável.

AGRADECIMENTOS

- Em primeiro lugar, à Deus, pela vida, saúde e permitir mais esta conquista.

- À Prof. Drª. Consuelo Frota, pela confiança na realização deste trabalho, atenção e incansável orientação, amizade e estímulo oferecidos durante todo o mestrado.

- À minha família pela compreensão nas horas ausentes e amor, incondicional, e apoio nos momentos mais difíceis.

- À Prof. Drª. Gisélia Cardoso, pela qual tenho grande admiração, por sua inestimável contribuição, críticas construtivas, orientação precisa e também pela amizade e apoio.

- Aos Prof. Dr. José de Castro, pelo constante e excedente auxílio na disponibilização dos materiais para realização do trabalho;

- Ao Prof. Dr. Sérgio Massayoshi Nunomura, por sua indispensável e valorosa orientação, além da concessão dos dados e materiais para realização deste trabalho.

- Aos Professores: Paulo Couceiro, Jamal Chaar, Satomi Chaar, e Maria Jesus Varejão, pelos valorosos ensinamentos e disponibilização dos Laboratórios de pesquisa.

- À Petrobras – REMAN, pelo envio das amostras de asfalto e, em especial, ao Eng. Msc Luiz Carlos Cabral Carvalho e à Maria Gorete Jucá, pela oportunidade de estudo, por acreditarem em mim e lutarem, admirável e incansavelmente, pela minha liberação.

- Aos meus amigos de laboratório: Douglas (UFS), Élson (UFAM), Cristiano (INPA), Carmem, Daniela, Reginaldo que me socorreram nas horas de dúvidas, e a todos os técnicos químicos da REMAN, pela amizade, desempenho e dedicação.

- À Pedro Rapozo, que apesar da distância, sempre me apoiou na concretização deste sonho.

- E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O trabalho em pauta pesquisou as características químicas e reológicas do ligante asfáltico puro comercializado em Manaus (CAP 50/70-REMAN), e quando modificado com os agentes: polímero sintético - copolímero de estireno e butadieno (SBS), fibra natural oriunda da casca da castanha de cutia (FCC) - *Couepia edulis (Prance)* e com aditivo antioxidante - gordura de *Virola surinamensis* – ucuúba (GU), visando trazer benefícios ao asfalto utilizado na região, quanto ao efeito oxidativo e térmico, bem como quanto a um melhor desempenho das misturas asfálticas empregadas nas vias manauaras. Foram determinadas as propriedades de degradação e estabilização, pela análise térmica – Termogravimetira (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), o comportamento reológico, por meio do Reômetro de Cisalhamento dinâmico (*Dynamical Shear Rheometer* - DSR) segundo os parâmetros estabelecidos nas especificações *SUPERPAVE*, o envelhecimento pelo processo termoxidativo (RTFOT) além da caracterização tradicional preconizada pela Agência Nacional de Petróleo – ANP. A adição de agentes modificadores afetou as propriedades físicas, químicas e reológicas, tendo como principais resultados: redução nos índice de penetração, aumento no ponto de amolecimento, boa estabilidade térmica e miscibilidade com o CAP, aumento significativo no G* em baixas freqüências e diminuição na tan δ, além da elevação da viscosidade para os ligantes modificados, porém menos pronunciada pela presença de aditivo (GU).

Palavras-chave: Ligante asfáltico modificado, polímero SBS, fibra da castanha de cutia, gordura de ucuúba, análise térmica, reologia, Manaus.

ABSTRACT

The study in question has researched the chemical and rheological properties of pure asphalt binder in Manaus (CAP 50/70-REMAN), and when modified with agents: synthetic polymer - a styrene-butadiene copolymer (SBS), natural fiber of fruits rind of *Couepia edulis* (Prance) (FCC) and antioxidant additive - fat *Virola surinamensis* - ucuúba (GU), aiming to bring benefits to the asphalt used in the region, as from the oxidative stress and heat, as well as a better performance of asphalt mixtures used in the process champion. Were determinate the properties of degradation and stabilization by thermal analysis - Termogravimetira (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), rheology, through Rheometer Dynamic Shear (Shear Rheometer Dynamical - DSR) under the parameters established in the specifications SUPERPAVE the aging process by thermoxidized (RTFOT) beyond the traditional characterization advocated by the National Petroleum Agency - ANP. The addition of modifying agents affected the physical, chemical and rheological properties, the main results: reduction in penetration rate, increase in softening point, good thermal stability and miscibility with the CAP, a significant increase in G* at low frequencies and decrease in tan δ, and the elevation of viscosity for the modified binders, but less pronounced by the presence of additive (GU).

Keywords: modified asphalt binder, SBS polymer, fiber of fruits of castanha de cutia, fat ucuúba, thermal analysis, rheology, Manaus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema simplificado da produção de CAP em um estágio	26
Figura 2	Separação química das frações do CAP segundo Corbett.....	27
Figura 3	Estruturas representativas das frações do CAP: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos	29
Figura 4	Representação esquemática do sistema coloidal, proposto por Yen	30
Figura 5	Estrutura química do Copolímero de Estireno-Butadieno-Estireno (SBS) e morfologia dos domínios de poliestireno (PS) e polibutadieno (PB)	37
Figura 6	a) árvore da *Virola Surinamensis* b) frutos abertos c) frutos, arilos e sementes com tegumentos	40
Figura 7	Gordura extraída da espécie *Virola Surionamensis* (ucuúba)	41
Figura 8	Associação de componentes da parede celular a) corte transversal b) corte tangencial, L-H indica ligações lignina-hemicelulose	43
Figura 9	Estrutura *Celobiose* (unidade repetida da celulose)	43
Figura 10	Distribuição geográfica das populações da castanha de cutia	46
Figura 11	Representação esquemática de reômetro de cisalhamento dinâmico	58
Figura 12	Funcionamento de um reômetro de cisalhamento dinâmico	59
Figura 13	Caracterização reológica em regime oscilatório, empregando geometria de placas paralelas	62
Figura 14	Localização geográfica da Comunidade do Roque	68
Figura 15	Fabricação de farinha de mandioca	69
Figura 16	Processamento de sementes e extração de óleo na Comunidade do Roque ..	70
Figura 17	Principais espécies oleaginosas cultivadas na Comunidade	71
Figura 18	Acúmulo de resíduos obtidos da extração mecânica de oleaginosas	73
Figura 19	Copolímero de Estireno-Butadieno- Estireno (SBS)	78

Figura 20 (a) Fruto *Couepia edulis Prance* (castanha de cutia), (b) Corte transversal do fruto, (c) Cascas do fruto e (d) Casca do fruto triturada (fibra) 79

Figura 21 Equipamento utilizado na preparação das misturas 85

Figura 22 a) Equipamento DTG 60H b) Disposição dos cadinhos no aparelho 86

Figura 23 Equipamento de medição calorimétrica Pyris 6 DSC Perkin Elmer 87

Figura 24 Equipamento RTFOT 88

Figura 25 Picnômetro com amostra de ligante imerso 90

Figura 26 a) Aplicação do ligante asfáltico nos moldes de prova; b) Disposição dos moldes de prova no ductilômetro; c) Ensaio de ductilidade 91

Figura 27 a) Amostras de ligante antes da análise b) Análise de solubilidade em tricloroetileno 93

Figura 28 a) Cubas de penetração com ligante asfáltico b) Ensaio de penetração 94

Figura 29 a) Medidor de ponto de amolecimento b) Disposição dos anéis e bolas no medidor c) Ensaio do ponto de amolecimento d) Corpos de prova após a realização do ensaio 95

Figura 30 Equipamento utilizado na determinação do Ponto de Fulgor 96

Figura 31 a) Viscosímetro rotacional Brookfield b) Operação do viscosímetro 97

Figura 32 Reômetro de Cisalhamento Dinâmico – DSR 98

Figura 33 Análise de extrativos com solução de etanol-tolueno da fibra da castanha de cutia 103

Figura 34 Curvas termogravimétricas dos agentes modificadores: Copolímero (SBS), Fibra da castanha de cutia (FCC) e Gordura de ucuúba (GU) em atmosfera de N_2. Razão de aquecimento 10 °C. Fluxo de gás: 50 mL/min 106

Figura 35 Curva termogravimétrica do CAP 50/70 e dos ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) em N_2. Razão de aquecimento 10 °C/ min. Fluxo de gás: 50 mL/min 109

Figura 36 Curvas de aquecimento obtidas pelo DSC para o CAP 50/70 puro, os modificadores (SBS, FCC e GU), ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) durante o aquecimento 112

Figura 37 Curvas de resfriamento obtidas pelo DSC para o CAP 50/70 puro, os modificadores (SBS, FCC e GU), ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) durante o resfriamento..... 113

Figura 38 Faixa de temperatura de um pavimento asfáltico e temperaturas de transição vítrea do polímero modificador SBS 115

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 Variação em % em massa para os ligantes: puro e modificado, após RTFOT 118

Gráfico 2 Resultados de Penetração para os Ligantes asfálticos, puro e modificado, relativos aos ensaios antes e após RTFOT (penetração retida) 120

Gráfico 3 Resultados de Penetração para os Ligantes asfálticos, puro e modificado, relativos aos ensaios antes e após RTFOT (penetração retida) 122

Gráfico 4 Resultados de Penetração para os Ligantes asfálticos, puro e modificado, relativos aos ensaios antes e após RTFOT (penetração retida) 124

Gráfico 5 Resultados do Índice de Susceptibilidade térmica (IST) dos ligantes asfálticos 129

Gráfico 6 Ilustração dos Resultados de Viscosidade Saybolt Furol dos ligantes asfálticos 131

Gráfico 7 Ilustração dos Resultados de Viscosidade Brookfield para as amostras de ligantes asfálticos 133

Gráfico 8 Módulo elástico, G' (ω) em função da freqüência para as amostras de CAP 50/70 e dos ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) e o CAPSBS 137

Gráfico 9 Módulo viscoso, G'' (ω) em função da freqüência para as amostras de CAP 50/70, e dos ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) e o CAPSBS 137

Gráfico 10 Relação entre G'e G'' em função da freqüência para as amostras de CAP 50/70, e dos ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) e o CAPSBS..... 138

Gráfico 11 Módulo complexo G* em função da freqüência para as amostras de CAP 50/70 e dos ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) e o CAPSBS 140

Gráfico 12 Ângulo de fase (δ) em função da freqüência para as amostras de CAP 50/70 e dos ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) e o CAPSBS 140

Gráfico 13 Viscosidade em função da freqüência para as amostras de CAP 50/70, CAPSBS e ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) 143

Gráfico 14 J’ e J’’ em função da freqüência para as amostras de CAP 50/70, CAPSBS e ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) 145

Gráfico 15 Compliância ou Fluência (J*) em função da freqüência para as amostras de CAP 50/70, CAPSBS e ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) 146

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Interações entre as frações do CAP e os compostos que se aglomeram ...	30
Tabela 2	Principais agentes modificadores de ligantes e patologias minimizadas ..	34
Tabela 3	Resultados dos testes físico-químicos das três tipos de gordura de ucuúba	41
Tabela 4	Especificações dos Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAP) Classificação por Penetração	53
Tabela 5	Dados gerais da comunidade do Roque	72
Tabela 6	Valores médios da composição da Fibra da Castanha de cutia (FCC) e valores encontrados na literatura para as fibras de coco e sisal	101
Tabela 7	Resumo dos resultados de TG para os agentes modificadores	106
Tabela 8	Resumo dos resultados de TG para os agentes modificadores	110
Tabela 9	Resultados da Variação em massa após RTFOT para os ligantes: puros e modificados	117
Tabela 10	Valores de penetração para os ligantes puros, modificados e especificações	120
Tabela 11	Valores de Ponto de Amolecimento para ligantes puros, modificados e especificações	122
Tabela 12	Valores de Ductilidade para ligantes puros, modificados e especificações	123
Tabela 13	Resultados obtidos e especificações para o ligante puro e modificado	125
Tabela 14	Resultados do Índice de Susceptibilidade térmica (IST) dos ligantes asfálticos e especificações da ANP	128
Tabela 15	Resultados da Viscosidade Saybolt Furol das amostras de ligantes asfálticos	130
Tabela 16	Resultados de Viscosidade Brookfield para as amostras de ligantes asfálticos e limites das especificações vigentes	133

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society of Testing and Materials
CAP	Cimento asfáltico de petróleo
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DSR	Dynamic Shear Rheometer
EVA	Copolímero de Acetato de etila e vinila
IST	Índice de suscetibilidade térmica
PA	Ponto de amolecimento
PEN	Penetração
REMAN	Refinaria de Manaus
RTFOT	Rolling Thin Film Oven Test
SARA	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
SBS	Copolímero de estireno–butadieno–estireno
SHRP	Strategic Highway Research Program
SUPERPAVE	Superior Performance Asphalt Pavements
TG	Termogravimetria
G*	Módulo complexo
G'	Módulo de estocagem
G''	Módulo de perda
J*	compliância complexa
J'	Módulo de perda
J''	Módulo de armazenamento
Tg	Transição vítrea
δ	Ângulo de Fase

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO .....**	19
1.1	Objetivos	21
1.1.1	Geral	21
1.1.2	Específicos	21
1.2	Organização da Dissertação	22
2	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....**	23
2.1	Cimento Asfáltico de Petróleo	23
2.1.1	Obtenção	25
2.1.2	Estrutura química	27
2.1.3	Envelhecimento oxidativo	31
2.2	Agentes modificadores de asfaltos	33
2.2.1	Polímeros	34
2.2.1.1	Copolímero de Estireno – Butadieno – Estireno (SBS)	36
2.2.2	Aditivos extensores	38
2.2.3	Uso de Fibras naturais	42
2.2.4	Fibra da *Couepia edulis* (Prance)	46
2.3	Asfaltos modificados	47
2.4	Especificações de asfaltos modificados	52
2.4.1	Especificação *SUPERPAVE*	54
2.5	Reologia de Ligantes	55
2.6	A produção extrativista de recursos naturais renováveis na Comunidade do Roque: Aspectos Socioeconômicos da coleta e comercialização de espécies florestais	64

2.6.1 Dimensões representativas sobre a apropriação comum de recursos naturais renováveis e sua relação com a constituição das comunidades rurais amazônicas 64

2.6.2 Comunidade do Roque: Caracterização socioeconômica do modo de vida comunitário e viabilidade econômica de suas práticas extrativistas 67

3 METODOLOGIA 77

3.1 Materiais 77

3.1.1 Ligante Asfáltico 77

3.1.2 Copolímero de Estireno-Butadieno-Estireno (SBS) 77

3.1.3 Fibra da casca da *Couepia edulis* (Prance) 78

3.1.4 Gordura da *Virola Surinamensis* 79

3.2 Métodos 80

3.2.1 Análises físicas e químicas da fibra 80

3.2.1.1 Determinação da Umidade 80

3.2.1.2 Material inorgânico 81

3.2.1.3 Determinação do teor de sílica 81

3.2.1.4 Extrativos totais 82

3.2.1.5 Lignina 82

3.2.1.6 Celulose bruta 83

3.2.2 Processo de modificação do ligante asfáltico CAP 50/70 84

3.2.3 Análise térmica 85

3.2.3.1 Termogravimetria (TG) 85

3.2.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC 86

3.2.3 Ensaios Tradicionais 87

3.2.3.1 Envelhecimento oxidativo em Estufa de Fino Filme Rotativo 88

3.2.3.2 Densidade Relativa a 20/4 °C 89

3.2.3.3 Ductilidade a 25 °C 91

3.2.3.4 Índice de Susceptibilidade térmica – IST 92

3.2.3.5 Solubilidade em Tricloroetileno 93

3.2.3.6 Penetração 93

3.2.3.7 Ponto de Amolecimento 95

3.2.3.8 Ponto de Fulgor 96

3.2.3.9 Viscosidade Brookfield 97

3.2.3.10 Viscosidade Saybolt Furol 97

3.2.5 Reômetro de cisalhamento dinâmico – DSR 98

3.2.5.1 Ensaios Reológicos no Regime Oscilatório 99

3.2.5.2 Ensaios Reológicos no Regime de Fluxo Permanente 99

3.2.5.3 Ensaios Reológicos no Regime de Fluxo Transiente 100

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 101

4.1 Caracterização da Fibra da Castanha de cutia – FCC 101

4.2 Análise térmica 104

4.2.1 Termogravimetria (TG) 104

4.2.1.1 Termogravimetria dos Ligantes asfálticos 109

4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC 111

4.4 Ensaios Tradicionais 116

4.4.1 Envelhecimento oxidativo em Estufa de Fino Filme Rotativo 117

4.4.2 Penetração 119

4.4.3 Ponto de Amolecimento 121

4.4.4 Ductilidade 123

4.4.5 Ensaio de espuma, Ponto de Fulgor, Densidade relativa e Solubilidade em tricloroetileno 125

4.4.6 Índice de susceptibilidade térmica (IST) 127

4.4.7 Viscosidades 129

4.4.7.1 Viscosidade Saybolt Furol 130

4.4.7.2 Viscosidade Brookfield 133

4.5 Reologia de Ligantes 135

4.4.5.1 Ensaios reológicos no regime de fluxo oscilatório 136

4.4.5.2 Ensaios reológicos no regime de fluxo permanente 142

4.4.5.3 Ensaio reológico no Regime de Fluxo Transiente..... 144

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 147

5.1 Caracterização dos materiais 147

5.2 Caracterização dos ligantes modificados 148

5.3 Sugestões para continuação da pesquisa 150

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 151

1. INTRODUÇÃO

A capital do Estado do Amazonas apresenta pavimentos historicamente em estados de degradação, oriundo de diversos fatores, que contribuem para a redução da vida útil das citadas vias, a mencionar: aumento do número de veículos; tráfego intenso e lento devido, notadamente, à presença de veículos de grande porte, bem como estruturas tecnicamente inadequadas, seja pelo revestimento asfáltico normalmente utilizado — areia asfáltica usinada a quente, ou pelas subcamadas constituídas predominantemente com material argiloso sem nenhum tratamento. Ressalta-se, ainda, que a Região é desprovida de material pétreo superficial, apresentando o seu topo rochoso em profundidades acima de 10 m, e condições climáticas bastante adversas: temperatura anual elevada e período chuvoso.

Nesse contexto, o estudo de novos materiais torna-se fundamental no processo de melhoria da pavimentação regional, visando, sobretudo, obter produtos que melhorem o desempenho dos pavimentos. Deste modo, a incorporação de polímeros surge como alternativa de inovação aos ligantes comercializados na região, visando contribuir principalmente, aos problemas da resistência à fadiga e da deformação permanente, sendo este o principal problema apresentado pelos pavimentos locais.

Pautado no objetivo de melhorar as características químicas, físicas e reológicas dos ligantes asfálticos, optou-se, pela incorporação do copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS), bem como, na busca de soluções tecnológicas inovadoras, utilizarem matérias-primas provenientes da biodiversidade Amazônica, baseando-se na perspectiva sustentável do uso dos recursos naturais da região,

Dessa forma, este trabalho utilizou a fibra obtida do fruto conhecido popularmente como Castanha de cutia (*Couepia edulis (Prance*)), com características fibrosas, encontrada na Amazônia Ocidental. A casca deste fruto oferece propriedades viscoelásticas e

hidrofóbicas, característica da compactação das fibras, entretanto, caracteriza-se como um passivo ambiental, visto que são descartadas após a retirada das amêndoas, mas conferem elevados teores de lignina, um polímero de natureza aromática com alto peso molecular, o que aludi enorme potencial como elemento na modificação do ligante asfáltico, uma vez que esta lhes confere maior resistência à compressão e à biodegradabilidade, diminuindo a oxidação (PESSOA, 2005).

Adicionalmente, utilizou-se um aditivo antioxidante como recurso para minimizar os efeitos negativos da oxidação na camada de revestimento asfáltico, tais como defeitos oriundos de deformação plástica e fluência (afundamento em trilha de roda, desgaste superficial, escorregamento do revestimento, panelas e trincas). Para tanto, o aditivo foi obtido da extração da amêndoa do fruto ucuúba *(Virola surinamensis*), tipicamente amazônico, cujas características desejáveis seriam de prover misturas mais homogêneas e sem segregação com o cimento asfáltico de petróleo (RABÊLO, 2006), e cujo uso propiciará, analogamente, desenvolvimento auto-sustentável, social e econômico dessa comunidade com a preservação da floresta (CASTRO, 2006).

Pelo exposto, almeja-se proporcionar melhorias tecnológicas aos ligantes comercializados para a pavimentação da capital do Estado do Amazonas por meio da modificação destes por polímero, fibra natural e aditivo, cujos parâmetros de investigação se darão por meio de ensaios físicos, químicos e reológicos, baseados em especificações da Agência Nacional de Petróleo (ANP) e da *Superior Performance Pavements* (*SUPERPAVE).*

1.1 Objetivos

1.1.1 Geral

Modificar e caracterizar física, química e reologicamente ligante asfáltico com polímero, fibra natural, gordura e óleo de plantas Amazônicas para aplicação em revestimento asfáltico.

1.1.2 Específicos

- Selecionar o ligante e os agentes modificadores
- Estabelecer as concentrações e as condições do processo de modificação
- Caracterizar física, química e reologicamente o ligante puro e modificado
- Comparar os resultados obtidos com os especificados por normas técnicas fornecidas pelas Instituições reguladoras do uso de ligante asfálticos para revestimentos

1.2 Organização da Dissertação

Esta dissertação encontra-se estruturada em 5 (cinco) capítulos, assim distribuídos:

Capítulo 1: Apresenta a importância do tema e a justificativa de se produzir ligantes asfálticos com características aprimoradas à técnica da pavimentação, assim como os objetivos e organização da estrutura desta dissertação.

Capítulo 2: Registra uma revisão bibliográfica acerca dos aspectos relacionados às características, químicas e reológicas, dos ligantes asfálticos modificados bem como o emprego de polímeros, materiais de reforços e aditivos antioxidantes provenientes de fontes naturais.

Capítulo 3: Caracteriza os materiais utilizados na pesquisa e define a metodologia empregada na incorporação dos modificadores e na caracterização dos ligantes, puros e modificados.

Capítulo 4: Apresenta e analisa os resultados obtidos na pesquisa.

Capítulo 5: São apresentadas as conclusões e recomendações para trabalhos futuros advindas da pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresenta-se uma visão global dos conceitos aplicados ao estudo do comportamento de ligantes asfálticos modificados. Inicialmente, são discutidas as características básicas de Cimento Asfáltico de Petróleo tais como obtenção e estrutura química, enfatizando seu processo de envelhecimento oxidativo. Em seguida, são relatados os principais agentes modificadores de asfaltos utilizados, assim como um resumo dos principais trabalhos desenvolvidos na área.

Também são discutidas as especificações tradicionalmente empregadas e apresentados os parâmetros estabelecidos pelo método *SUPERPAVE*, que permitirão relacionar o desempenho do pavimento quando submetidos às cargas do tráfego, bem como às intempéries e, na sequência, são abordados os conceitos de reologia de ligantes, a citar: comportamento dos materiais e caracterização de materiais em regime permanente e oscilatório, bem como as principais propriedades reológicas relacionadas ao desempenho de pavimentos asfálticos.

Ao final, aborda-se, de uma forma geral, a produção extrativista de recursos naturais renováveis na Comunidade do Roque, com ênfase aos aspectos socioeconômicos da coleta e comercialização de espécies florestais.

2.1 Cimento asfáltico de petróleo

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

(MORILHA, 2004). Apresenta-se como um material solúvel em benzeno, tricloroetileno e em bissulfeto de carbono e, segundo SAMANOS (1985), quando aplicados no pavimento:

a) Sua característica termoplástica permite o manuseio em temperaturas elevadas, na qual se torna fluido e, portanto, possibilita aplicação em pavimentos e, ao resfriar-se, adquire novamente suas propriedades viscoelásticas adequadas às condições de serviço;
b) Quando aplicado na impermeabilização da estrutura do pavimento, bloqueia a penetração da água de chuva facilitando o escoamento superficial aos canais de drenagem;
c) A viscoelasticidade deste material influencia o comportamento mecânico da estrutura do pavimento, visto que se ajusta às cargas impostas pelo tráfego de duas formas distintas: elástica, com aplicação de carga por curtos períodos, conferidas ao tráfego rápido e à viscosa quando em longos intervalos de emprego de carga;
d) É pouco reativo, conferindo durabilidade ao pavimento. Em contrapartida, ao entrar em contato com o ar, inicia-se o processo de oxidação, sendo esta acelerada com a elevação da temperatura.

O cimento asfáltico de petróleo, em geral, consiste num produto refinado, cuja comercialização se dá em faixas padronizadas, determinadas pela classificação da penetração ou grau de dureza, ensaio que designa a consistência ou dureza destes. No Brasil, há quatro tipos de CAP's classificados quanto à penetração: CAP 30/45, CAP 50/70, CAP 85/100 e CAP 150/200.

Particularmente nesta dissertação, adotar-se-á a denominação genérica ligante asfáltico como a matéria-prima a ser modificada, a fim de melhorar suas propriedades físicas, químicas e reológicas, e com isso evitar conflitos literários já que em obras de pavimentação, os

asfaltos podem ser denominados ligantes asfálticos, cimentos asfálticos ou ainda, materiais asfálticos.

2.1.1 Obtenção

Atualmente, a obtenção de CAP resulta do processamento de petróleo bruto em unidades industriais, denominadas refinarias. Para tanto, a escolha do tipo de petróleo é fundamental para a produção de ligantes asfálticos na faixa de especificação desejada, e, portanto, adequados à estocagem e manuseio às operações de mistura em serviços de pavimentação.

O refino do petróleo consiste na série de beneficiamentos que envolvem etapas físicas, e químicas de separação, que determinam amplas frações de destilação, resultando os derivados finais do petróleo.

O petróleo bruto é uma complexa mistura de hidrocarbonetos, que apresenta contaminações variadas de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. A composição apropriada dessa mistura varia significativamente em função do seu reservatório (fonte) de origem, cujas diferenças influenciarão de forma definitiva os rendimentos, assim como a qualidade das frações obtidas de cada petróleo (MARIANO, 2001).

O mais antigo meio de separação destas frações é a destilação, na qual os constituintes sofrem refino ou processamento adicional para a obtenção de produtos especiais. Neste, o resíduo desta operação é o que interessa para a produção do CAP, sendo este a fração mais pesada do óleo cru que passa por processos adicionais, obtendo-se o asfalto, ou seja, o cimento asfáltico de petróleo. O processo adicional é a destilação a vácuo que remove frações de alto ponto de ebulição.

Ao utilizar um petróleo pesado, ou seja, de base asfáltica (com elevado teor de asfalto, proporcionalmente a outras frações ou petróleos) tendo como exemplos: Venezuelano, Boscan, Bachaquero, Lagunillas e Tia Juana, e o brasileiro Fazenda Alegre (utilizado nesta pesquisa), é necessário somente um estágio de destilação a vácuo para produzir um CAP com consistência adequada para a pavimentação (Figura 1).

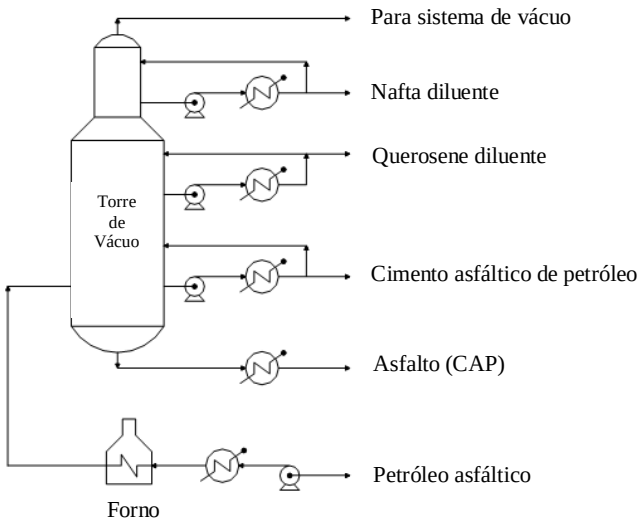

Figura 1. Esquema simplificado da produção de CAP em um estágio
Fonte: NEGRÃO, 2006.

Os ligantes asfálticos resultantes do refino do petróleo atendem de maneira satisfatória à maioria das circunstâncias às quais os pavimentos são submetidos. Apesar disso, nos últimos anos, as rodovias com alto volume de tráfego, indicado pelo aumento no VMD (número de veículos diário), demandam revestimentos asfálticos que apresentem melhor desempenho e técnicas construtivas mais modernas (PINHEIRO, 2004).

Para tanto, o conhecimento da química do ligante, desde a fonte do petróleo e o processo de refino que o originou, é fundamental para a elucidação de processos que ocorrem na pavimentação, pois estão relacionadas com a proporção relativa dos componentes destas

frações (COBETT e PETROVSKI, 1978) e, portanto, contribuindo para a melhoria das propriedades físicas do ligante.

2.1.2 Estrutura química

Os ligantes asfálticos apresentam composição química bastante complexa com número de átomos de carbono variando de 20 a 120. Dessa forma, foram elaborados métodos de separação dos ligantes asfálticos segundo sua solubilidade em solventes específicos, cuja metodologia utilizada, descrita pelo químico CORBETT (1969), identificou quatro famílias comuns, denominadas frações SARA: saturados, aromáticos, resinas – que apresentam baixa polaridade e solubilidade em n-heptano, e os asfaltenos– fração mais pesada e polar do ligante asfáltico, insolúvel em n-heptano, ilustrados na Figura 2.

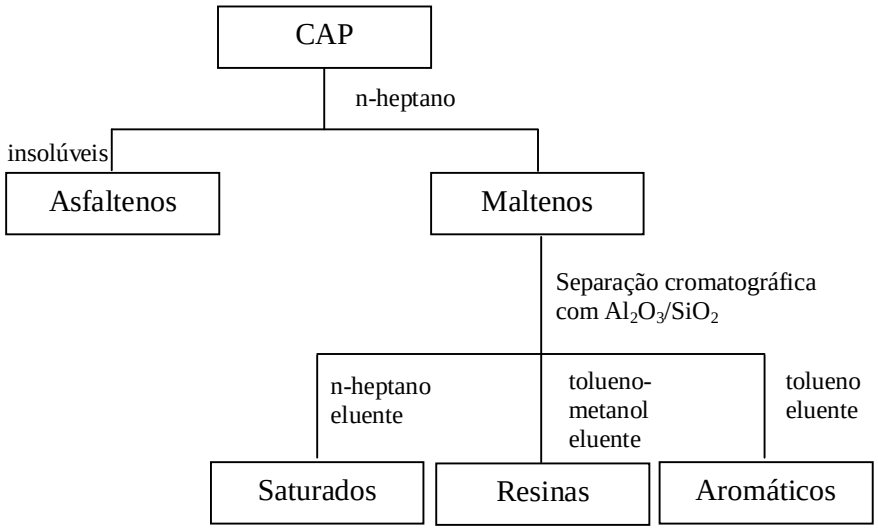

Figura 2. Separação química das frações do CAP segundo Corbett.
Fonte: SOCAL, 2005.

Os compostos saturados são hidrocarbonetos que compreendem os alcanos de cadeia normal e ramificadas de hidrocarbonetos, sendo óleos viscosos não-polares transparentes, correspondendo de 5 a 20% dos asfaltos. Tais compostos influenciam negativamente a

suscetibilidade térmica e, em concentrações elevadas, amolecem o produto (MORALES *et al*, 2004).

Em relação às frações aromáticas, estas incluem, entre outros, hidrocarbonetos cicloalcano-aromáticos (nafteno-aromáticos) e moléculas aromáticas puras, apresentando baixa massa molar e estão distribuídas em maiores proporções no asfalto, consistindo no meio de dispersão e peptização dos asfaltenos. Formam um líquido viscoso amarelo polar e constituem de 40 a 65 % do total do CAP. Juntas, as frações saturadas e aromáticas funcionam como agentes plastificantes das resinas e asfaltenos e dessa forma, colaboraram para a melhoria das propriedades físicas dos ligantes (MORALES *et al*, 2004).

Relativo às resinas, são componentes policíclicos de alto contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio. São solúveis em n-heptano, sólidos ou semi-sólidos marrom-escuros, de caráter polar e fortemente adesivo. As proporções de resinas no CAP regem o comportamento como solução (Sol) ou como gelatina (Gel) do asfalto e assim, influenciam negativamente as susceptibilidade térmica, porém, atuam na melhoria da ductilidade e dispersão dos asfaltenos (BERNUCCI *et al* , 2006).

A fração asfaltênica, 5 a 25 % do CAP, corresponde a hidrocarboneto de elevado peso molecular, contendo maior quantidade de heteroátomos, tais como: nitrogênio, enxofre, oxigênio, vanádio, níquel e ferro. São sólidos amorfos pretos ou marrons, que, na forma isolada, configura-se como um material quebradiço, de alta viscosidade e semelhante às resinas, cuja proporção nos CAP's influencia diretamente as características reológicas, pois contribuem para a melhoria da suscetibilidade térmica e aumento da viscosidade, além de sua presença ser importante na compreensão dos processos químicos relacionados à formação, oxidação, degradação dos ligantes asfálticos. A Figura 3 ilustra as quatro frações que compõem o CAP (CASTRO, 2003).

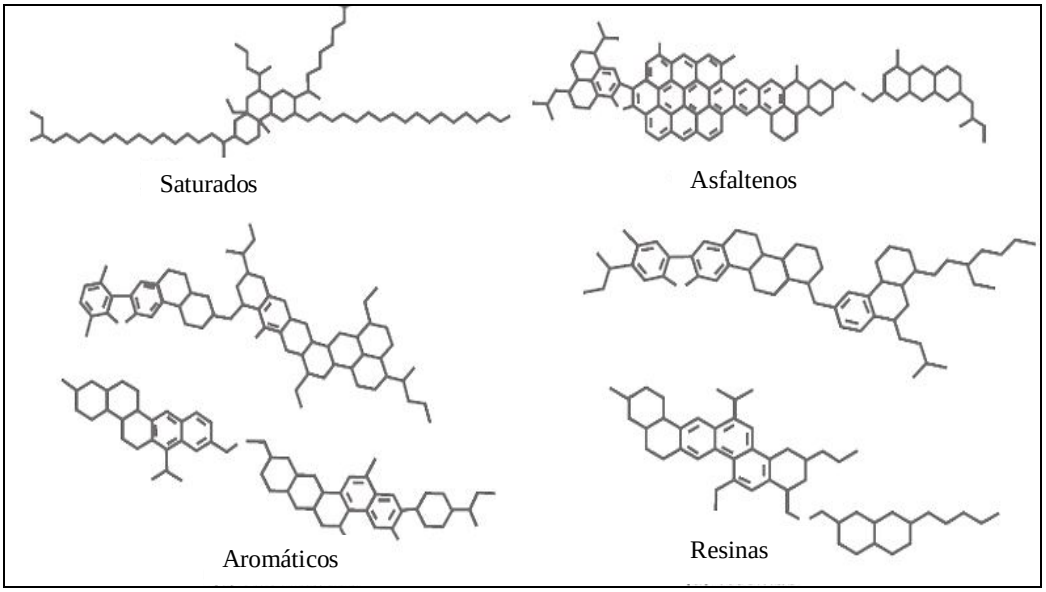

Figura 3. Estruturas representativas das frações do CAP: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.
Fonte: PINHEIRO, 2004.

Evidências experimentais indicam que o equilíbrio das estruturas da Figura 3, está relacionado com as propriedades físicas e reológicas do CAP. Isso porque o ligante asfáltico é definido como um complexo meio coloidal, constituído pela suspensão de micelas de asfaltenos, peptizadas pelas resinas num meio intermicelar oleoso (saturados e aromáticos) (SOCAL, 2005 *apud* GAESTEL 1971).

A Figura 4 representa o modelo estrutural proposto por Yen (1961), cuja idéia é introduzir a característica suplementar de interação dos asfaltenos que conduz à formação de aglomerados, resultantes de forças intermoleculares (forças de Van der Walls), importante na previsão da estabilidade coloidal do asfalto e de sua compatibilidade com aditivos.

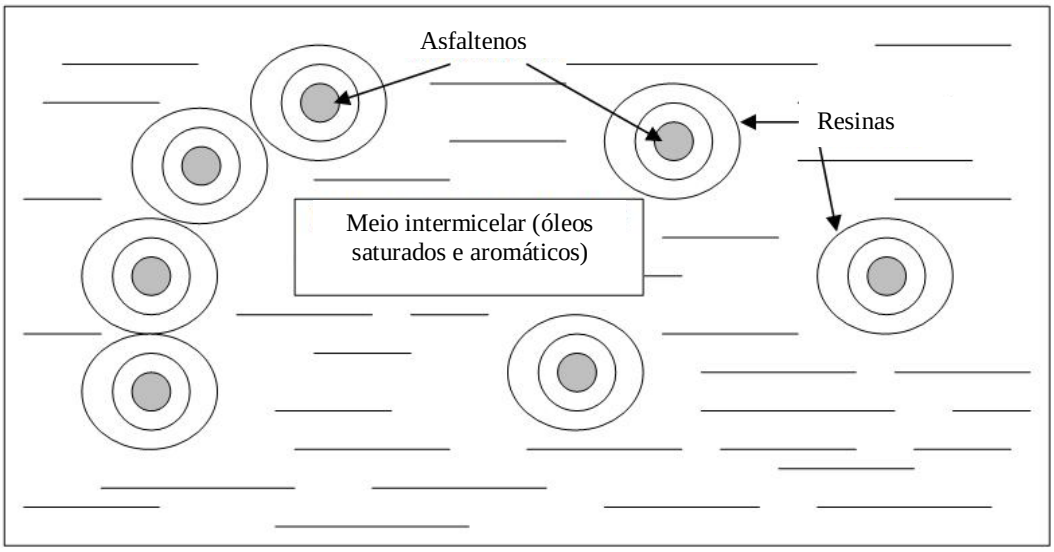

Figura 4. Representação esquemática do sistema coloidal, proposto por Yen.
Fonte: SOCAL, 2005.

Por outro lado, este modelo não é aceito pelo programa SHRP, o qual classifica os compostos constituintes do CAP em polares e não-polares. Propõe também que forças intra e intermoleculares (Tabela 1), são responsáveis pela formação de redes tridimensionais que resultam em características elásticas e viscosas e, fatores como temperatura, pressão e reações químicas podem desestabilizar a estrutura, ocasionando a destruição de aglomerados, com consequente redução da elasticidade e aumento das características viscosas (LEITE, 1999).

Forças intermoleculares	**Aglomerantes**
Van der Walls	Cadeias alifáticas longas
Pontes de hidrogênio	Polares – heteroátomos
Atrações π - π	Aromáticos

Tabela 1. Interações entre as frações do CAP e os compostos que se aglomeram.
Fonte: LEITE, 1999.

2.1.3 Envelhecimento oxidativo

A presença de oxigênio, radiações ultravioleta, bem como mudanças de temperatura afeta diretamente as características dos ligantes asfálticos, originando o processo de envelhecimento oxidativo, no qual os grupos polares oxigenados se predispõem a associar-se, desenvolvendo micelas de elevado peso molecular, e assim, aumento da viscosidade destes ligantes. Estas alterações têm como conseqüência o surgimento de moléculas maiores e mais complexas e, portanto, o endurecimento destes materiais (TONIAL, 2001). Entretanto, o nível de oxidação depende da temperatura, pois acima de 100 ºC dobra-se o percentual de oxidação, assim como o tempo de exposição e da espessura da película de ligante asfáltico empregada no pavimento.

O processo de envelhecimento oxidativo de ligantes asfálticos é explicado por três fases a que o ligante está sujeito:

- Na Usinagem: etapa em participa da fabricação da mistura asfáltica juntamente com o agregado pétreo. Nesta fase a temperatura atua como fator incisivo na oxidação dos mesmos, visto que o ligante é aquecido a temperaturas elevadas (160 a 180 °C) sob presença de oxigênio a fim de obter uma fina película e possibilitar a adesividade com o agregado pétreo. Representa 60 % do envelhecimento total do ligante e dessa forma, suas características foram modificadas.
- Espalhamento e compactação: responsável por 20 % do processo de envelhecimento. Consiste na etapa em que o ligante intimamente em contato com o oxigênio e também, em altas temperaturas.

- Em serviço ou durante a vida útil do pavimento, tornando-se apto ao envelhecimento devido às intempéries e ações do tráfego intenso de veículos. Corresponde a 20 % do envelhecimento total suportado pelo ligante.

Pautados pelo conhecimento das principais etapas do envelhecimento, os mecanismos que incidem neste processo podem ser explicados, inicialmente, pela sua composição química original, pois, apesar de cimentos asfálticos de petróleos serem comercializados após análise de enquadramento de especificações baseadas em faixas de valores de consistência, apresentam composições químicas diferenciadas quanto ao processo que o originou, entre outros: fonte do petróleo processado no refino. Ou ainda, pela oxidação, perda de voláteis, endurecimento físico e endurecimento exsudativo.

A oxidação consiste no principal agente de deterioração do CAP, uma vez que modifica as composições químicas do CAP por meio dos seguintes mecanismos: Inércia química dos saturados e transformações parciais de aromáticos em resinas, assim como de frações mais pesadas das resinas em asfaltenos. Vale ressaltar que também há uma parcela de frações asfaltênicas que se oxidam, alterando, igualmente, o comportamento de ligantes. Tais mecanismos implicam no aumento da viscosidade dos CAP's e dessa forma, permitem o surgimento de patologias no pavimento, a saber: deformação permanente, trincas e fraturas por fadiga, e, entre outros, esforços que podem levar à falência estrutural dos pavimentos (TONIAL, 2001).

Outros fatores associados ao envelhecimento são o endurecimento resultante da perda de voláteis é baixo, minimizado devido a não-volatilidade dos asfaltos; o endurecimento físico, fenômeno reversível que se manifesta à temperatura ambiente, no qual há a reordenação de moléculas e à cristalização de parafinas e o endurecimento exsudativo

decorrente do movimento da parte oleosa do ligante para o agregado mineral, utilizado na mistura asfáltica (MORILHA, 2004 *apud* WHITEOAK, 1990).

Nesse sentido, ensaios laboratoriais são utilizados para descrever adequadamente efeito do envelhecimento nos ligantes tais como os testes reológicos tradicionais, os quais, empiricamente, são rápidos e de fácil execução – penetração, ponto de amolecimento, viscosidades – e permitem avaliar as modificações que estes sofrerão ao longo do tempo. Para tanto, diversos equipamentos tem sido propostos para tal, dentre eles a estufa de filme fino rotativo (RTFOT) e o reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), cujos resultados permitirão selecionar os materiais adequados à sua modificação.

2.2. Agentes modificadores de asfaltos

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

O emprego de agentes modificadores tem como objetivo atribuir aos ligantes asfálticos maior resistência ao envelhecimento, bem como resistência à deformação permanente em temperaturas elevadas sem, no entanto, prejudicar as propriedades destes em outras faixas térmicas. A Tabela 2 lista os principais modificadores utilizados, bem como as patologias minimizadas pela adição destes.

Modificador	Classe	Patologias		
		DP	TF	TT
Polímero - Elastômero	Copolímero Estireno-Butadieno (SB)	x	x	x
	Copolímero Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)	x	x	x
	Borracha Estireno-Butadieno (SBR)	x	x	x
	Borracha de Pneus	x	x	x
Polímero - Plastômero	Copolímero Etileno - Acetato de Vinila (EVA)	x	x	
Hidrocarboneto	Asfalto Natural	x	x	x
Fibra	Celulose	x		x
	Polipropileno	x	x	x
	Polyester	x		x
	Mineral	x	x	x

Tabela 2: Principais agentes modificadores de ligantes e patologias minimizadas.
Fonte: BAHIA *et al*, 1998.

Outro fator importante na seleção do agente modificador consiste nos critérios de utilização destes, que devem apresentar: produção simplificada, baixo custo, resistência à degradação na mistura, boa dispersão no CAP, aumento da resistência à deformação permanente e às trincas térmicas (LEWANDOWSKI, 1994).

Pautados pelo conhecimento dos principais agentes modificadores, os itens abaixo correspondem à descrição das principais características daqueles utilizados nesta pesquisa.

2.2.1 Polímeros

Segundo LEITE (1999) *apud* MANO (1985), a palavra polímero, do grego *poly* + *mer*, muitas partes, é utilizada para designar compostos de pesos moleculares múltiplos, caracterizados como macromoléculas sintéticas, de composição simples e constituídas de unidades repetidas, denominadas monômeros, cuja classificação quanto ao número de

monômeros envolvidos na formação da cadeia macromolecular, pode ser: homopolímeros (apenas um monômero) e copolímeros (pelo menos dois monômeros em sua estrutura).

A principal classificação dos polímeros compreende as características de fusibilidade e/ou solubilidade quando submetidos à variação de temperatura (MANO, 1985), os quais podem ser agrupados em:

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

Atuando como agentes modificadores de ligantes asfálticos, são os mais difundidos e aplicáveis devido suas propriedades viscoelásticas e dessa forma, configuram-se como excelente alternativa nas deficiências do CAP puro: Copolímero de estireno-Butadieno-Estireno (SBS), Borracha de Butadieno-Estireno (SBR) e Copolímero de Acetato de vinila e etila (EVA).

Vários trabalhos relatam resultados positivos no comportamento de asfaltos modificados por polímeros (Isaacson e Lu, 1998; Leite, 1999; Wen e col, 2002; Morilha, 2004; Cortizo *et al*, 2004; Socal, 2005; Lucena, 2005; Bringel, 2006), com potencial destaque às condições para a mistura: temperatura, tempo de reação, quantidade de polímero. Ao

adicioná-los à matriz asfáltica almeja-se elevar às principais características de suporte ao tráfego, entre elas: impermeabilidade, resistência à deformação permanente e desgaste por abrasão. Contudo, é preciso salientar que concentrações altas de polímero são inviáveis economicamente, mas que concentrações entre 4 a 6 % já garantem efeitos pronunciados aos ligantes asfálticos.

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

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

Dentre os polímeros mais amplamente utilizados, o Copolímero SBS destaca-se por suas características ímpares de elastômeros-termoplásticos e capacidade de modificação de ligantes asfálticos, o qual será descrito a seguir:

2.2.1.1 Copolímero de Estireno – Butadieno – Estireno (SBS)

O polímero SBS é classificado como um elastômero termoplástico, cuja estrutura morfológica apresenta domínios de poliestireno (PS), rígidos à temperatura ambiente,

dispersos em uma matriz elastomérica de polibutadieno (PB), flexível à temperatura ambiente, atribuindo a este grande faixa de utilização, pois os domínios de PS funcionam como pontos de ligação dos limites das cadeias de PB, como se fossem ligações interceptadas na estrutura do polímero, atribuindo dessa forma propriedades de resistência e elasticidade análoga à da borracha vulcanizada (SOCAL, 2005).

A Figura 5 mostra a estrutura química do polímero SBS, bem como uma representação dos domínios PS e PB no mesmo.

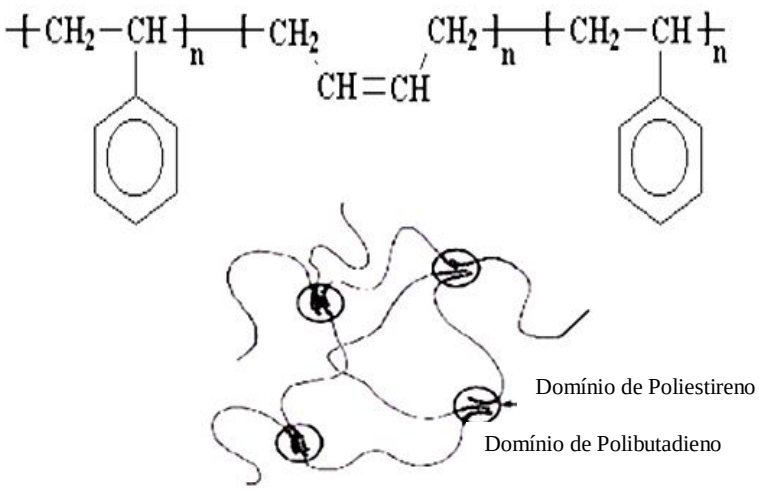

Figura 5. Estrutura química do Copolímero de Estireno-Butadieno-Estireno (SBS) e morfologia dos domínios de poliestireno (PS) e polibutadieno (PB).
Fonte: SOCAL, 2005.

O mecanismo de modificação de ligantes asfálticos utilizando o polímero SBS se dá pelo intumescimento seguido da formação de duas fases na escala micro: asfaltenos em maltenos e polímero SBS na fase maltênica, bem como a ocorrência de atrações moleculares na mistura, ou seja, os domínios de poliestirênicos (PS) rompem-se e misturam-se ao ligante, adquirindo características termoplásticas e, ao resfriarem-se, os domínios polibutadiênicos reagrupam-se ocasionando a formação de uma rede tridimensional dispersas no CAP, conferindo elasticidade na mistura (LEITE, 1999).

Contudo, os asfaltos modificados por este polímero podem exibir dificuldades de compatibilização e separação do ligante quando armazenado em altas temperaturas, acarretando problemas relacionados à estabilidade durante longos períodos de estocagem, o que constitui um obstáculo na utilização deste modificador. Nesse contexto, os de aditivos extensores, como óleos/gorduras antioxidantes, são configurados como materiais alternativos naturais que podem contribuir potencialmente para a compatibilização da mistura com o SBS.

2.2.2 Aditivos extensores

O emprego de aditivos extensores objetiva facilitar a incorporação de materiais poliméricos, permitindo a compatibilidade entre o ligante asfáltico e os diferentes tipos de polímeros pela correção da sua composição química através da reconstituição das frações leves, favorecendo a reação entre o CAP e o polímero e, portanto, acarretando em viscosidades aos níveis aceitáveis para o uso em pavimentação (FAXINA, 2002 e PILATI, 2008)

Os aditivos mais amplamente utilizados são conhecidos como diluentes aromáticos, materiais ricos em óleos aromáticos, cujas características de diluentes antioxidantes, quando adicionadas ao ligante, ajudam a amolecer o ligante e diminuir a temperatura de rigidez da mistura (BRINGEL, 2007). São utilizados em pequenas quantidades, visto que visam apenas estabilizar as propriedades dos ligantes asfálticos modificados.

Na busca de soluções tecnológicas inovadoras, o uso da biodiversidade Amazônica, resultante de ampla variedade de espécies oleaginosas com grande potencial de exploração, surge como fonte de matérias-primas que apresentam características de modificação das propriedades do ligante asfáltico CAP 50/70, comercializado na região, proporcionando aperfeiçoamento tecnológico deste. A riqueza dos produtos da Região Amazônica abre um

leque de oportunidades com incontestável valor ecológico e econômico, com destaque à utilização de óleos e gorduras vegetais, que são diferenciados pelo estado físico vegetais em relação à temperatura ambiente: os óleos apresentam aspecto líquido e as gorduras, sólidos, moléculas que exibem pouca, ou nenhuma, insaturação, maior ponto de fusão apresentam aspecto sólido e os óleos, líquido. Dentre as matérias-primas disponíveis, destaca-se o uso da espécie *Virola surinamensis* como aditivo extensor nesta dissertação. (CASTRO, 2006).

A espécie *Virola surinamensis*, pertencente à família *Myristicaceae*, é conhecida popularmente como "ucuúba", "ucuúba-da-várzea", "ucuúba branca", "ucuúba-amarela", "árvore-de-sebo" e "virola" (Brasil). Sua árvore tem aproximadamente 40 m de altura e os frutos florescem principalmente entre os meses de agosto e outubro, frutificando entre os meses de dezembro e fevereiro (RIBEIRO *et al*, 1999). Os frutos desta espécie possuem forma arredondada, apresentam sementes compostas por uma massa branca ou "gordura de ucuúba" (Figura 6).

Tipicamente amazônica, sendo a espécie com a mais ampla distribuição geográfica e com maior concentração de espécies na bacia amazônica, possui habitat nas várzeas e nos igapós e dessa forma, apresenta, dentre outras fontes de oleaginosas nativas, alto teor de óleo e baixo valor de mercado, possibilitando o seu emprego como aditivo extensor na mistura de asfaltos modificados.

Figura 6. a) árvore da *Virola Surinamensis* b) frutos abertos c) frutos, arilos e sementes com tegumentos.
Fonte: LORENZI, 2004.

As amêndoas constituem 82 a 88% da semente, com o equivalente a 60 a 65 % de gordura (Figura 7). Segundo Gurgel (2006), sua composição química, é composta por glicerídeos altamente saturados dos ácidos mirístico (70 %), láurico (10 a 20 %), oléico, linolêico, palmítico, além de compostos como alcalóides, flavonóides, lignanas – componentes fenólicos, neolignanas e esteróides. Quando saturados, possuem apenas ligações simples e dessa forma possuem pouca reatividade química e dessa forma, são menos suscetíveis à termo-oxidação e por isso configura-se como uma matéria-prima antioxidante que ao ser adicionado, corroborará na diminuição dos efeitos do envelhecimento por oxidação nos ligantes asfálticos (BORGES, 2003).

Figura 7. Gordura extraída da espécie *Virola Surionamensis* (ucuúba).
Fonte: Pesquisa de campo, 2010.

A Tabela 3 apresenta as seguintes características físico-químicas, conforme dados obtidos por Junior, 2010.

Gordura de ucuúba	**Bruta**
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	32,6 ± 0,3
Índice de saponificação (nº de mg KOH/g de óleo)	259,6 ± 0,4
Índice de peróxidos (meq/Kg de óleo)	8,6 ± 0,1
Índice de iodo (g I_2/100 g amostra)	0,79 ± 0,09
Percentagem de insaponificação	3,0 % ± 0,2
Densidade (g/cm^3)	0,93 ± 0,02

Tabela 3. Resultados dos testes físico-químicos das três tipos de gordura de ucuúba.
Fonte: JUNIOR, 2008.

2.2.3 Uso de Fibras naturais

O estudo sobre o uso de fibras vegetais como material de reforços na modificação de ligantes asfálticos foi iniciado em escala industrial aproximadamente há 10 anos nos países da França, Alemanha, Suécia, Polônia, Canadá e Áustria.

A utilização de fibras naturais como reforço de materiais vem sendo realizada visando obter melhores propriedades mecânicas dos materiais. Isso porque, quando adicionadas ao ligante asfáltico, atuam como agentes de reforço e, portanto, influenciam diretamente nas propriedades por elevação da viscosidade, bem como na durabilidade das misturas. Contudo, efeito desejado dependerá do tipo (forma, tamanho, superfície de contato), concentração e temperatura de adição ao ligante (FÁVARO *et al*,2006).

As fibras naturais podem ser obtidas de várias partes de uma planta: do tronco (madeira), do caule (juta, malva, bagaço de cana-de-açúcar, bambu), folhas (sisal, bananeira, abacaxi) do fruto (algodão, coco verde e maduro), entre outros. Dessa forma, as composições químicas tendem a diferir de acordo com a seleção destas (RAZERA, 2006).

As fibras naturais ou lignocelulósicas são constituídas basicamente por três componentes principais: (i) celulose, componente mais abundante em materiais de origem vegetal; (ii) hemicelulose e (iii) lignina que fornece rigidez e dureza das plantas (Figura 8).

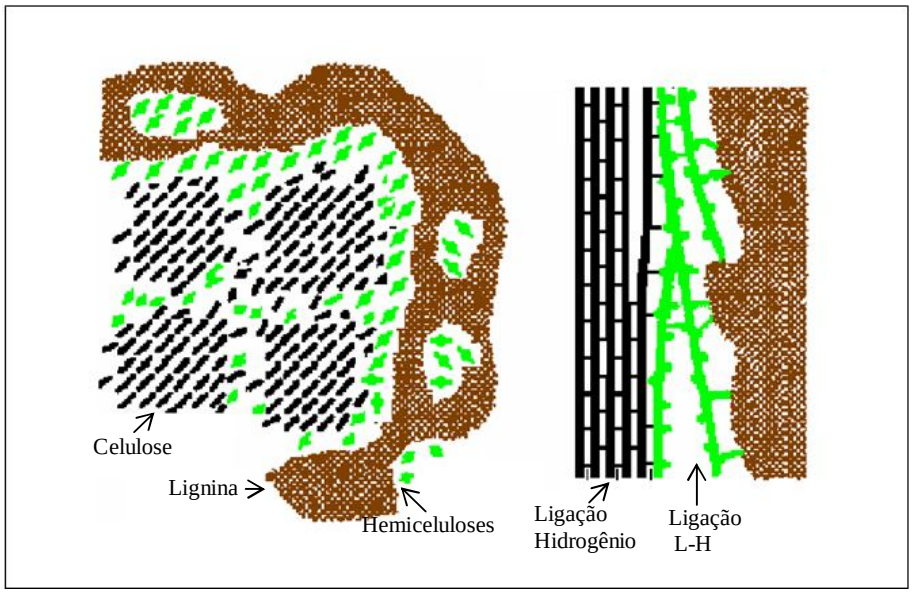

Figura 8. Associação de componentes da parede celular**:** a) corte transversal b) corte tangencial, L-H indica ligações lignina-hemicelulose.
Fonte: FENGEL; WEGENER, 1989.

A celulose caracteriza-se como o principal material orgânico das fibras vegetais e consiste de uma cadeia linear de unidades de *celobiose* integradas (unidades repetidas de celulose), que apresentam tendência em estabelecer ligações hidrogênio intra e intermolecular e dessa forma, apresentam cristalinidade com a ocorrência de estruturas microcristalinas altamente ordenadas (cristalinas) e regiões desordenadas (não-cristalinas). A Figura 9 mostra a estrutura da *celobiose* (ROWELL *et al*, 2000).

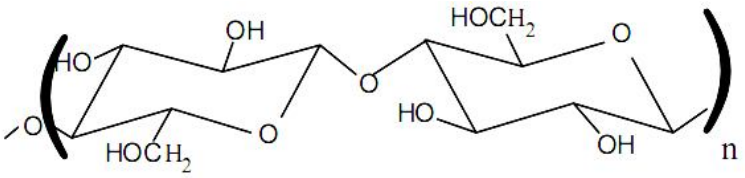

Figura 9. Estrutura *Celobiose* (unidade repetida da celulose).
Fonte: FENGEL; WEGENER, 1989.

As hemiceluloses, também denominadas polioses, são agentes de ligação entre a celulose e a lignina. São responsáveis pela flexibilidade das plantas e fazem referência à uma mistura de polissacarídeos de cadeias ramificadas e massa molecular menor em relação às celuloses, nas quais está fortemente ligado (FENGEL; WEGENER, 1999).

Entretanto, o principal componente de interesse destes materiais são as ligninas, macromoléculas complexas e não-cristalinas, cuja estrutura diversificada em várias espécies vegetais, não pode ser considerada como uma substância única, ao contrário, classe de materiais correlatos. É um material amorfo, polifenólico, responsável pelo fornecimento de rigidez e dureza às plantas, diminuindo a permeabilidade de água e por estes motivos, configura-se como excelente material utilizado em reforços de matrizes termorrígidas e termoplásticas e dessa forma, impulsionado o avanço da tecnologia verde (FENGEL; WEGENER, 1989).

Nesse contexto, a busca de tecnologias verdes advém como excelente alternativa aos desafios do novo paradigma do desenvolvimento econômico - pautado na melhoria da vida das gerações futuras, e assim, a incorporação de novos materiais, ecologicamente corretos – menos poluentes e impactantes, poderá propiciar melhorias das propriedades dos ligantes.

As vantagens proporcionadas pela incorporação de fibras naturais em relação às sintéticas são, entre outras: fonte renovável, baixo custo, baixa abrasividade, baixa densidade, não são tóxicas, são facilmente modificadas por agentes químicos, resistem a temperaturas altas (até cerca de 200 °C) sem perdas significativas de suas principais propriedades e dessa forma, tornam-se bastante atrativas para uso como reforço de materiais.

Apesar da grande quantidade de trabalhos na área de compósitos reforçados por fibras vegetais, são poucos os que enfatizam o emprego de fibras com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas dos ligantes asfálticos, antes de entrar na composição da mistura com

os agregados, objetivando aumentar as propriedades mecânicas para aplicação em pavimentos.

Segundo CHENG e *col.* (2008), a adição de fibras pode melhorar o desempenho do ligante asfáltico a altas temperaturas notavelmente, sendo que o tipo e o teor de fibras têm importantes efeitos sobre o desempenho de alta temperatura do ligante asfáltico. Para tanto, pesquisou a adição de fibras ao ligante asfáltico como poliéster e celulose nas concentrações de 0 a 8% com o objetivo de fortalecer a mistura. Os resultados revelaram que as fibras têm impacto profundo sobre as propriedades do ligante asfáltico, mas que os mecanismos de reação das mesmas com o asfalto é complexo, no qual a sua estabilização pode ser explicada pela formação de uma rede tridimensional que engrossa a estrutura do filme asfáltico sobre a fibra e melhora a adesão entre fibras e asfalto, o que aumenta o desempenho da mistura.

CHEN & LIN (2005), estudaram o mecanismo de reforço de ligantes misturados com fibras (celulose, lã de rocha e poliéster), por meio de ensaios reológicos, medidas da viscosidade e microscopia. Os resultados dos testes indicaram que o efeito do reforço aumenta com a adição de fibras, porém, até um ponto, denominado crítico. A adição de fibras ao CAP enrijece a mistura em torno de dez vezes superior à viscosidade do ligante original. Além disso, devem ser considerados os seguintes fatores na seleção da fibra, tais como custo e necessidade de melhor desempenho no ligante no pavimento. Para as fibras testadas, os teores ótimos de adição foram 0,3, 0,4, em peso das fibras.

A riqueza dos produtos da Região Amazônica abre um leque de oportunidades com incontestável valor ecológico e econômico, com destaque à utilização de fibras vegetais na modificação de produtos que necessitem de desempenho mecânico diferenciado. Dessa forma, baseando-se na perspectiva sustentável do uso dos recursos naturais da Amazônia, que incentivem o desenvolvimento de práticas economicamente sustentáveis, socialmente justas e ambientalmente corretas, têm-se a espécie *Couepia edulis (Prance*).

2.2.4 Fibra da *Couepia edulis* (Prance)

A espécie *Couepia edulis (Prance*), conhecida popularmente como “castanha de cutia” é um fruto fibroso encontrado na Amazônia Ocidental, contendo uma amêndoa utilizada pelos moradores locais, por meio do consumo de torrada e moída com a farinha de mandioca, sendo que suas qualidades organolépticas a tornam uma boa candidata para consumo também nos grandes centros urbanos do Brasil e no exterior (PESSOA, 2005).

A distribuição geográfica desta espécie segundo pesquisas desenvolvidas (Cavalcante, 1996; Souza, 1996; FAO, 1987), consideram-na como endêmica da Bacia do Rio Solimões, particularmente de Coari a Tonantins, bem como no médio Rio Purus e cuja ocorrência está representada na Figura 10.

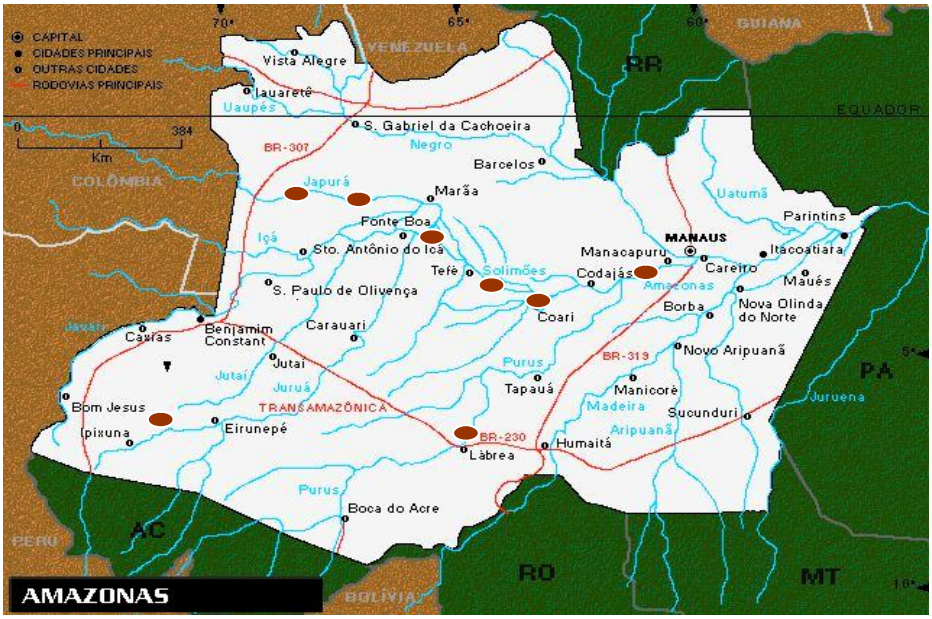

Figura 10. Distribuição geográfica das populações da castanha de cutia.
Fonte: ITEAM, 2009 adaptado com informações de LEANDRO, 2006.

A casca do fruto oferece propriedades viscoelásticas e hidrofóbicas, característica da compactação das fibras, contudo, são descartadas após a retirada das amêndoas, mas que

conferem elevados teores de lignina, um componente de natureza aromática com alto peso molecular, o que aludi enorme potencial como elemento na modificação do ligante asfáltico, uma vez que esta lhes confere maior resistência à compressão e à biodegradabilidade, diminuindo a oxidação (PESSOA, 2005).

Um aspecto interessante a ser ressaltado na avaliação dessa espécie está relacionado às estruturas fibrosas contidas na casca do fruto e suas propriedades viscoelásticas e hidrofóbicas, característica da compactação das fibras. Assim, o presente estudo visa utilizar esta fonte, ainda sem uso, pois são descartadas após a retirada das amêndoas, como fonte de polímero natural, porquanto, a casca da castanha de cutia apresenta elevados teores de lignina o que sugere seu potencial para uso em processos industriais, uma vez que esta lhes confere maior resistência à compressão e à biodegradabilidade indicando a possibilidade de seu uso como aditivo, logo um recurso para minimizar os efeitos da oxidação (PESSOA, 2005).

2.3 Asfaltos modificados

O desenvolvimento de novos materiais asfálticos com aplicação na construção de pavimentos é pautado pela busca de ligantes com maior resistência ao envelhecimento e às deformações decorrentes das condições impostas pelo tráfego, bem como estabilidade física e química destes. Nesse contexto, tais pesquisas enfatizam o uso de asfaltos modificados, pela incorporação de agentes que atuem na alteração das propriedades físicas e reológicas, como excelente alternativa no aumento do desempenho dos pavimentos.

Nesse sentido, os polímeros configuram-se como excelentes agentes modificadores, pois apresentam pesos moleculares altos, cujo emaranhado de cadeias ocasionam interações físicas e químicas entre o polímero e o asfalto (JIN e col, 2002), decorrentes do inchamento

do polímero na fase maltênica do CAP, o que proporciona a elevação da viscosidade e caráter gel do ligante, tornando-o mais elástico e resistente (LEITE, 1999).

Dentre as inúmeras vantagens da utilização de asfaltos modificados, REIS (2002) cita:

- Redução da susceptibilidade térmica
- Melhoria das características adesivas e coesivas
- Elevação da resistência ao envelhecimento
- Aumento da vida útil
- Elevação do Ponto de amolecimento
- Diminuição da deformação permanente
- Excelente comportamento reológico (resistência à fluência e/ou boa recuperação elástica sob tensões de tração, o que mantém a integridade do revestimento, mesmo quando sujeito a níveis elevados de carga e deslocamento).

Os asfaltos modificados pelo polímero SBS, a partir de petróleos brasileiros, mostraram-se excelente alternativa na melhoria da resistência ao envelhecimento e à deformação permanente, visto que têm como principal característica sua alta resposta elástica.

Segundo YILDIRIM (2007), cimentos asfálticos de petróleo modificados com polímeros apresentam êxito na melhoria da resistência à fadiga, desgaste e susceptibilidade térmica, aumentando a vida útil dos pavimentos em serviço. A modificação se dá pela sua adição por meio de mistura mecânica ou reações químicas, cuja interação depende do tipo de asfalto e polímero utilizados, assim como da processabilidade da mistura, na qual sua

efetivação se dá pela alteração das suas propriedades físicas, químicas e reológicas (MORILHA, 2004).

A utilização de polímeros como agentes modificadores deve proporcionar melhoria das propriedades reológicas e físicas do ligante, assim como resistir a temperaturas elevadas, permitir compatibilidade com o CAP, de modo que não haja uma completa separação de fases e apresentar viabilidade econômica de uso, ou seja, disponibilidade de mercado e custo compatível (BRINGEL *apud* REIS, 2002). A seleção dos teores e tipo de polímeros, bem como a composição química do asfalto utilizado define a microestrutura e as propriedades a serem modificadas (BERNUCCI *et al*, 2006).

Diante da escolha do agente modificador, as alterações na mistura devem incluir, segundo Yildirim (2007)**:** melhoria na recuperação elástica, elevações - no ponto de amolecimento, na viscosidade e ductilidade, bem como na força coesiva destes, de modo a atuar na redução da susceptibilidade térmica e da deformação permanente e no aumento da resistência à fadiga e ao envelhecimento (ANGUAS *et al*, 2004).

LU & ISACSSON (1999) analisaram as propriedades químicas e reológicas de asfaltos modificados com 3 e 6% do polímero SBS por meio dos ensaios de espectroscopia de infravermelho, cromatografia de permeação em gel (GPC) e envelhecimento em Estufa de Fino Filme Rotativo (RTFOT) e Fino Filme Rotativo (TFOT). De acordo com os resultados, observou-se degradação do polímero SBS, com o decréscimo do seu peso molecular, e a oxidação do ligante (verificada pela elevação do teor de moléculas polares contendo oxigênio e aumento no peso molecular do ligante). As mudanças nas propriedades reológicas dos cimentos asfálticos modificados foram dependentes da combinação dos efeitos da oxidação do betume e da degradação do polímero que variou com a fonte de betume e o tipo de polímero. Em todos os casos as amostras modificadas envelhecidas apresentaram melhoria nas propriedades reológicas em relação ao CAP puro.

LEITE (1999) avaliou a alteração das propriedades de ligantes asfálticos modificados com polímeros (SBS, EVA, LPDE, SBR), borracha moída de pneu e diluentes aromáticos a partir de CAP's obtidos de petróleos árabes e brasileiros com o objetivo de propor soluções aos problemas relacionados à estabilidade à estocagem e resistência ao envelhecimento. Os resultados mostraram que a utilização desses modificadores atua diretamente nas propriedades físicas e reológicas, evidenciadas por ensaios sofisticados relativos à deformação permanente, sendo esta mais pronunciada utilizando o polímero EVA, e resistência à fadiga quando modificado por SBS. O uso de diluentes de óleo de xisto no preparo de asfaltos modificados por SBS propiciou a redução da viscosidade na temperatura de 135ºC do produto final, e, em virtude da degradação térmica do SBS, a resistência ao envelhecimento foi reduzida, cuja melhoria pode ser obtida por meio da otimização no processo de preparação da sua mistura.

LUCENA, SOARES e SOARES (2003) analisaram os resultados da incorporação de 4,5% do copolímero SBS e 3% de um extrato aromático atuando como compatibilizante entre o polímero e o asfalto, avaliando suas características químicas e reológicas, cujos resultados apresentaram incompatibilidade, impedindo estocagem da mistura. Observou-se a elevação na viscosidade, bem como alterações nas características químicas e reológicas evidenciadas pelo aumento da rigidez e resistência à deformação permanente.

BRINGEL (2007) estudou comportamento químico e reológico de materiais asfálticos modificados por polímero (SBS e EVA) e aditivos (óleo extensor, líquido da castanha de caju e cal hidratada). As análises realizadas foram baseadas em métodos espectrométricos (RMN e FTIR), análise térmica (TGA e DSC), microscopia de força atômica (AFM) e ensaios reológicos seguindo a especificação Superpave. Os ensaios permitiram separar as principais frações dos ligantes, a saber: asfaltenos (17,1 %) e maltenos (82,9 %), enquanto que a AFM mostrou a existência de uma fase rica em asfaltenos em equilíbrio. A adição dos polímeros

aumentou a rigidez e diminuiu a sensibilidade à temperatura nas amostras com EVA e maior elasticidade dos CAP's modificados com SBS.

CHEN & LIN (2005), investigaram os mecanismos de reforço de materiais betuminosos modificados com fibra de poliéster, mineral e celulose por meio de ensaios de viscosidade, resistência e tenacidade, microscopia e testes reológicos cujas concentrações abrangeram os seguintes percentuais: 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 %. As conclusões apresentadas indicaram que a adição de fibras elevou a viscosidade da mistura até cerca de dez vezes comparado ao CAP puro, adequando o caráter de reforço na utilização desses materiais. No entanto, existe uma fração crítica em que as fibras interagem entre si resultando em menor resistência e, assim, nesse estudo, os teores ótimos foram estipulados nas concentrações 0,3%, 0,4%, 0,4% e 0,3% em peso, para misturas com fibras orgânica, mineral e poliéster, respectivamente.

CHEN *et al* (2008) avaliaram as propriedades reológicas em altas temperaturas de asfaltos modificados com fibras e o impacto sobre o tipo e o conteúdo de uso destas em tais propriedades. Para tanto, utilizou-se três tipos de fibras incluindo Poliéster (PET), poliacrinolitrila (PAN) e celulose (CEL) obedecendo quatro teores de adição ao asfalto: 2%, 4%, 6% e 8% em massa total. As alterações das propriedades foram medidas em um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) nas temperaturas de 46°C – 82°C. Os resultados experimentais indicaram que adição de fibras pode melhorar o desempenho do ligante asfáltico notavelmente. O tipo e o teor de fibras têm importantes efeitos sobre o comportamento do asfalto a altas temperaturas e, concernente à estabilização de asfalto misturado com materiais fibrosos, observou-se que a sua rede tridimensional engrossou o filme e a estrutura do asfalto sobre a fibra, bem como propiciou melhoria na adesão destas com o asfalto, acarretando excelente desempenho destes materiais quando utilizados na modificação de ligantes asfálticos.

2.4 Especificações de asfaltos modificados

As especificações de ligantes asfálticos têm como finalidade estabelecer parâmetros, por meio de um conjunto de normas, a serem aplicados nas etapas de produção e aplicação, cujos limites de aceitação são baseados nas propriedades do CAP, analisadas em ensaios físicos, químicos e mecânicos. Para tanto, são utilizadas, no âmbito mundial, as normas americanas: *American Society for Testing and Materials* (ASTM), e européia, elaborada pelo *Comité Européen de Normalisation* (CEN). Já as normas brasileiras foram aprovadas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP).

Os critérios utilizados na seleção de um CAP são baseados nos resultados das análises de suas características físicas, químicas e reológicas. Entretanto, o principal parâmetro de classificação é baseado na sua consistência, obtida pelo ensaio de penetração e cujas principais vantagens desta especificação são:

- Os ensaios exigidos são realizados a temperaturas próximas às de serviço;
- Os equipamentos utilizados são de baixo custo de investimento e os ensaios são rápidos;

Contudo, tais experimentos são empíricos e, assim, não permitem a avaliação das tensões e deformações, visto que são realizados a alta e variável taxa de cisalhamento, bem como medidas de penetração, a 25 °C, não refletem diferenças significativas entre os ligantes asfálticos.

Segundo a Resolução ANP N° 19, os cimentos asfálticos de petróleo são classificados segundo a penetração em CAP 30/45, CAP 50/70, CAP 85/100 e CAP 150/200 e a determinação de suas características são realizadas mediante o emprego de normas brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou das normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Na Tabela 4 constam as especificações dos

Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAP), classificados por Penetração, sendo que o CAP amplamente utilizado em pavimentação no Brasil é o CAP 50/70.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES				MÉTODOS	
		CAP 30/ 45	CAP 50/70	CAP 85/100	CAP 150/ 200	ABNT	ASTM
Penetração (100 g, 5s, 25ºC)	0,1mm	30 - 45	50 - 70	85 - 100	150 - 200	NBR 6576	D 5
Ponto de amolecimento, mín	ºC	52	46	43	37	NBR 6560	D 36
Viscosidade SayboltFurol	s					NBR 14950	E 102
a 135 ºC, mín		192	141	110	80		
a 150 ºC, mín		90	50	43	36		
a 177 ºC		40 - 150	30 - 150	15 - 60	15 - 60		
Ou							
Viscosidade Brookfield	cP					NBR 15184	D 4402
a 135ºC, SP21, 20 rpm, mín		374	274	214	155		
a 150 ºC, SP21, mín.		203	112	97	81		
a 177 ºC, SP 21		76 - 285	57 - 285	28 - 114	28 - 114		
Índice de susceptibilidade térmica		(1,5) a (+0,7)	(1,5) a (+0,7)	(1,5) a (+0,7)	(1,5) a (+0,7)	-	-
Ponto de fulgor mín	ºC	235	235	235	235	NBR 11341	D 92
Solubilidade em tricloroetileno, mín	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5	NBR 14855	D 2042
Ductilidade a 25º C, mín	cm	60	60	100	100	NBR 6293	D 113
Efeito do calor e do ar (RTFOT) a 163 ºC, 85 min	D 2872						
Variação em massa, máx	% massa	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-
Ductilidade a 25º C, mín	cm	10	20	50	50	NBR 6293	D 113
Aumento do ponto de amolecimento, máx	ºC	8	8	8	8	NBR 6560	D 36
Penetração retida, mín	%	60	55	55	50	NBR 6576	D 5

Tabela 4. Especificações dos Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAP). Classificação por Penetração.
Fonte: BERNUCCI *et al*, 2006.

2.4.1 Especificação *Superpave*

Com o intuito de melhorar a avaliação das propriedades fundamentais de engenharia no que tange às relações diretas com o desempenho do pavimento, quando submetidos às cargas do tráfego e intempéries de cada região, foi criado um Programa de pesquisa denominado *Strategic Highway Research Program* (SHRP), elaborado de 1987 a 1993 nos Estados Unidos, cujos resultados foram designados Especificações de *Superior Performance Pavements* (Superpave) (LEITE, 1999 *apud* MOTTA e col., 1996; SHRP, 1994).

O programa tinha como objetivo desenvolver pesquisas na área de pavimentação, a fim de melhorar o desempenho, a durabilidade e a segurança das estradas. Um dos principais resultados desse programa de pesquisa consistiu na proposição de novos métodos de avaliação dos ligantes asfálticos para pavimentação. Essas novas especificações passaram a ser conhecidas como *SUPERPAVE* ***(****Superior Performing Asphalt Pavements****)*** e apresentaram mudanças expressivas nos ensaios de CAPs e misturas asfálticas, visto que avalia as propriedades reológicas por ensaios mais representativos que os ensaios tradicionais de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade.

Dessa forma, essa nova especificação permitiu avaliar os materiais asfálticos em ampla faixa de temperaturas, perpassando pelas principais etapas do processo de mistura, espalhamento e compactação, bem como ao longo da vida útil. Tais especificações modificam notoriamente as bases das antigas especificações, baseadas na penetração, pois agrupam ensaios que avaliam os ligantes por meio da correlação real com o seu desempenho.

O método *SUPERPAVE* baseia-se em ensaios reológicos aplicados aos ligantes, virgem e envelhecido, cujas medidas de rigidez do material relacionam as propriedades viscoelásicas que são influenciadas pela temperatura e tempo de carregamento a que estes são impostos.

Os ensaios realizados, entre outros, empregam o uso de Estufa de Fino Filme Rotativo (RTFOT), que simula o envelhecimento nas etapas de usinagem e compactação; o Vaso sob Pressão de Ar (PAV), que avalia o endurecimento oxidativo ao longo da sua vida útil; o viscosímetro rotacional (Brookfield) e o reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), que dão resultados acerca do comportamento viscoso e elástico dos ligantes, permitindo estimar o desempenho, bem como controlar as deformações ocorridas no pavimento, medir os efeitos do envelhecimento e da susceptibilidade térmica.

Dessa forma, com o advento desta nova especificação, foi possível compreender o comportamento reológico dos ligantes pelo estabelecimento de critérios, baseados no desempenho sob diferentes níveis de tensão e temperatura, as quais têm relação direta aos defeitos do pavimento (SHENOY, 2001).

2.5 Reologia de Ligantes

A Reologia, palavra originária do grego “rheos”, que significa corrente, deslocamento, consiste no estudo do fluxo e deformação da matéria por meio de respostas de um material decorrente da aplicação de variáveis, representadas por tensões ou deformações, sendo estas divididas em dois tipos:

1) Deformação espontânea ou reversível – caracterizada como elasticidade;
2) Deformação irreversível – caracterizada como fluxo ou escoamento

Tradicionalmente, consideram-se dois materiais como ideais na Reologia: o sólido elástico e o fluido viscoso. Os sólidos ideais deformam-se elasticamente e a energia necessária para a deformação torna-se totalmente recuperada quando a força é removida. Dessa forma, respondem à aplicação de uma tensão por meio de uma deformação linearmente

proporcional à força aplicada, que permanece enquanto a tensão fica mantida. A razão entre a tensão e a deformação pode ser definida como a medida da elasticidade do sólido. Com a retirada da tensão de deformação, o corpo deformado retorna ao seu estado de forma original, anterior à aplicação da tensão, e a interação entre forças e deformações torna-se completamente reversível.

Referente aos fluidos ideais, estes se deformam contínua e irreversivelmente tal como líquidos e gases. Para tanto, a energia requerida para a deformação é dissipada pelo fluido sob forma de calor e não mais recuperada pela remoção da força exercida (MOTHÉ, 2009 *apud* MOTHÉ *et al.*, 2006), sendo esta deformação também conhecida por escoamento, em que a taxa de deformação caracteriza-se uma função da tensão.

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

Os cimentos asfálticos de petróleo empregados nessa pesquisa são materiais de natureza complexa e podem apresentar comportamento elástico e viscoso, dependendo de fatores como temperatura, nível de tensão e tempo de atuação do carregamento, daí serem comumente referidos como materiais viscoelásticos (FAXINA, 2006). Em temperaturas suficientemente baixas e/ou em altas taxas de carregamento (freqüência), o asfalto reage essencialmente como um sólido elástico. Quando a temperatura aumenta e/ou quando a taxa de carregamento reduz, a viscosidade do asfalto se torna mais evidente. Em temperaturas

suficientemente altas e/ou em longo tempo de aplicação de cargas, o asfalto equivale a um líquido essencialmente Newtoniano e pode ser descrito por um valor de viscosidade independente da taxa de aplicação de carga (NEGRÃO *apud* LU et al., 1999).

Isso porque, quimicamente, o CAP (na sua conformação) consiste numa emulsão coloidal, cujo envelhecimento se dá ao longo da sua vida útil pela oxidação de moléculas polarizáveis dos maltenos, as quais se tornam polares e passam a fazer parte da fração asfalteno. Com isso, ao longo da vida do CAP no pavimento, ele vai gradativamente aumentando a quantidade de asfaltenos e na mesma proporção diminuindo a quantidade de maltenos o que ocasiona o endurecimento gradativo do CAP. Em conseqüência, o CAP vai perdendo as suas propriedades quando associado aos efeitos de carregamento e de temperatura aos quais os ligantes asfálticos são submetidos nos meios de sua aplicação fortalecendo o efeito complicador do envelhecimento, uma vez que proporciona uma série de modificações químicas no material, e, portanto, em alterações no seu comportamento reológico. Por esta razão torna-se necessário a avaliação, em laboratório, dos processos acelerados de envelhecimento a que o asfalto estará sujeito (FAXINA, 2006).

Nesse sentido, o estudo da reologia de ligantes é pautado por três importantes motivos: (a) distingue CAPs obtidos de outras fontes de petróleos e por diferentes processos de refino; (b) orienta a seleção das temperaturas para as operações de usinagem e construção das camadas asfálticas; e (c) determina como as propriedades reológicas se relacionam com os defeitos do pavimento.

As propriedades reológicas dos ligantes asfálticos podem ser separadas em duas categorias: propriedades reológicas fundamentais e propriedades reológicas empíricas. As empíricas correspondem às medidas obtidas de ensaios de natureza puramente empírica, dentre as quais as mais comuns são as determinações de penetração, de ponto de amolecimento, de viscosidade Saybolt Furol, de resiliência, de ductilidade e de retorno

elástico. As fundamentais são fornecidas por ensaios que medem propriedades fundamentais, como viscosidade aparente, determinada no viscosímetro rotacional (Brookfield), viscosidade cinemática, medida no viscosímetro capilar, módulo complexo, ângulo de fase, módulo de armazenamento, módulo de dissipação e viscosidade complexa, avaliadas no reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR).

O reômetro de cisalhamento dinâmico (*Dynamic Shear Rheometer* - DSR), empregado no método *Superpave* para a caracterização das propriedades viscoelásticas do ligante asfáltico a temperaturas elevadas e intermediárias, baseia-se nas temperaturas de serviço (Figura 11). Os ensaios são geralmente realizados num vasto intervalo de velocidade ou de freqüências, sendo que as amostras não são perturbadas mecanicamente nem as suas estruturas internas são rompidas, mas apenas investigadas reologicamente, conservando as estruturas internas em repouso.

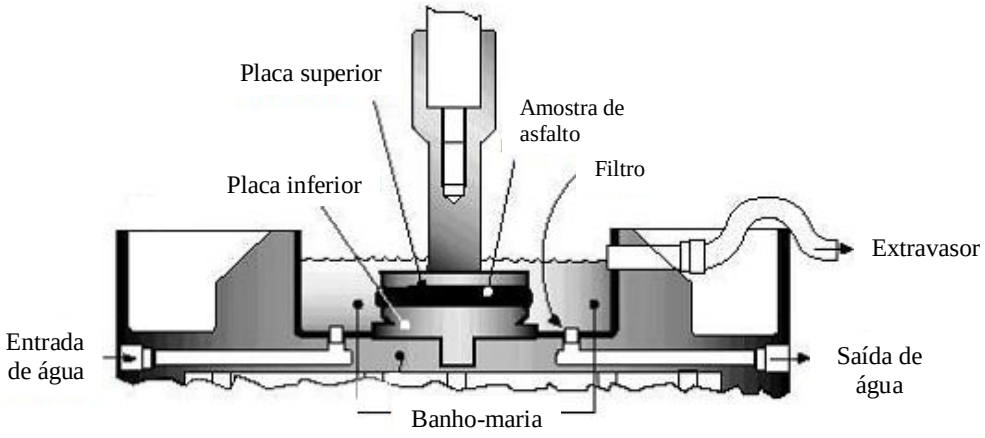

Figura 11. Representação esquemática de reômetro de cisalhamento dinâmico.
Fonte: ODA, 2000.

O DSR avalia a rigidez do ligante asfáltico e permite medir módulo de cisalhamento complexo G*(ω), e o ângulo de fase (δ) a temperaturas e freqüência de carregamentos desejados, submetendo o CAP a tensões de cisalhamento oscilatórias, entre duas placas

paralelas (Figura 12), sob condições de temperaturas máximas em serviço e a taxas de carregamento compatíveis com o tráfego. Neste, o material é prensado entre uma placa fixa e outra giratória e aplicado um torque do ponto A ao B e, em seguida, para o ponto C, representando um ciclo (oscilações), constantemente repetido no aparelho (ODA, 2000).

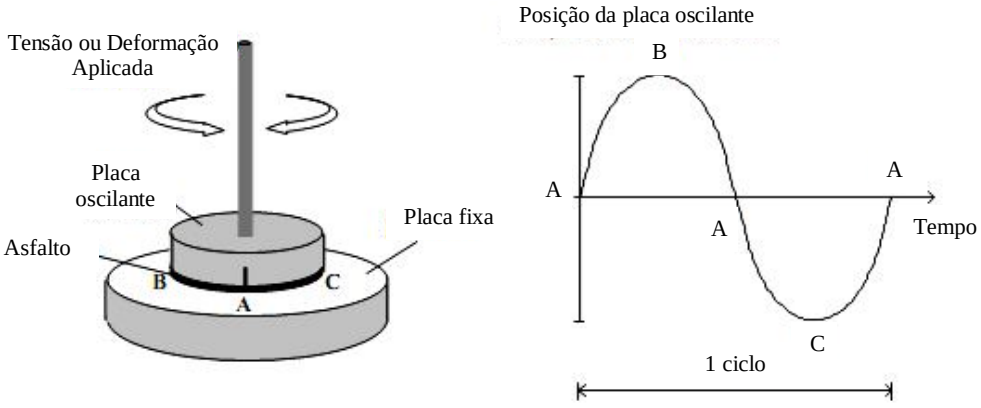

Figura 12. Funcionamento de um reômetro de cisalhamento dinâmico.
Fonte: ODA, 2000.

O módulo complexo de cisalhamento (G*) relaciona-se à resistência dos materiais, enquanto que o ângulo de fase (δ) informa a razão entre a resposta elástica e a viscosa durante o cisalhamento (MOTTA e col., 1996). Nesse contexto, valores altos do módulo complexo de cisalhamento indicarão maior rigidez dos ligantes e, menores valores de δ darão elevada resposta elástica, denominada parcela recuperável.

O parâmetro G* possui um componente elástico recuperável, definido como G' (ω), que relaciona a energia total armazenada na etapa do carregamento e um componente viscoso não-recuperável, G'' (ω) que fornece a relação da energia perdida por meio da fluência ou deformação. Assim, o módulo de cisalhamento G* caracteriza-se como a razão da taxa de cisalhamento máximo pela deformação máxima (Equação 1), e seus componentes elásticos e viscosos são denominados como módulo de armazenamento G'), que indica a parcela

equivalente de energia oriunda da tensão aplicada, que é provisoriamente armazenada durante o ensaio, contudo recuperada, e o módulo de perda (G”), que fornece a energia utilizada para dar início ao escoamento e transferida de forma irreversível para a forma de calor (Equação 2).

$$G^* = \frac{\text{cisalhamento máximo}}{\text{deformação máxima}} \qquad (1)$$

$$G^* = G' + G'' \qquad (2)$$

Onde,

G* = Módulo de cisalhamento complexo;

G’ = Módulo de armazenamento (elástica);

G’’ = Módulo de perda (viscosa)

O ângulo de fase (δ) fornece o comportamento do material por meio da medida do balanço viscoelástico e, portanto, indica a quantidade relativa de deformação recuperável e não-recuperável, cuja definição matemática está apresentada na Equação 3.

$$\tan \delta = G''/G' \qquad (3)$$

Materiais asfálticos são definidos como materiais viscoelásticos e ângulo de fase dependente da temperatura, variando entre 0° e 90°, no qual, em temperaturas elevadas δ tende a 90°, e a baixas temperaturas δ tende a 0° (NEGRÃO, 2006). Já para materiais completamente elásticos, não existe atraso entre a tensão cisalhante aplicada e a deformação

cisalhante obtida, sendo igual a 0°. Para materiais totalmente viscosos, a deformação obtida vale 90°.

Pautados por estes conceitos fundamentais, observa-se que várias experiências têm sido realizadas com ligantes asfálticos, especialmente aos modificados. Adicionalmente aos ensaios empíricos, a reologia passou a ser uma ferramenta essencial na área de asfaltos, isso porque representa o avanço nos estudos do comportamento reológico destes materiais e desta forma, servem de base para a melhoria do desempenho das misturas asfálticas durante a adição dos agregados, compactação e vida em serviço.

As propriedades reológicas dos ligantes asfálticos são obtidas por meio de técnicas experimentais em condições previamente definidas tais como: temperatura, tempo e fluxo, e as condições de operação da experiência definem o regime em questão. São três os modos de realizar os testes reológicos: a) quando função do tempo tem-se as propriedades em regime permanente; b) se dependente da freqüência, as propriedades ocorrem em regime oscilatório; c) e se as propriedades do campo variam com o tempo, as propriedades são determinadas em regime transiente (SANTOS, 2008 *apud* BRETAS, 2000).

Os materiais viscoelásticos apresentam comportamentos peculiares em vista da dependência (resposta mecânica) a dois principais fatores: temperatura e tempo de carregamento, cuja quaisquer combinações destes refletem no comportamento viscoelástico, dentro da faixa linear, de pelo menos duas propriedades: resistência total à deformação e distribuição relativa desta resistência entre uma porção elástica e outra viscosa. O método de caracterização destas propriedades são os ensaios em regime oscilatório, que avaliam a peculiaridade de comportamento deste material (FAXINA, 2006 *apud* BAHIA e ANDERSON, 1993).

No regime oscilatório, com cisalhamento de pequena amplitude, a tensão de cisalhamento varia com a frequência aplicada. A amplitude da tensão ou deformação de

cisalhamento determinada é mantida dentro de uma faixa para assegurar que as medidas ficarão dentro do regime de viscoelasticidade linear e determinam-se parâmetros como o módulo complexo e o ângulo de fase.

Uma vez que o módulo complexo versa em função do tempo, sua magnitude depende da freqüência do ensaio, logo a resposta do material deverá monitorada em função da freqüência. Esse ensaio realiza-se sob: a) deformação controlada, onde se aplica uma deformação senoidal e a resposta, na forma de tensão, é medida; b) tensão controlada, no qual uma tensão senoidal é aplicada e obtém-se a deformação (Figura 13).

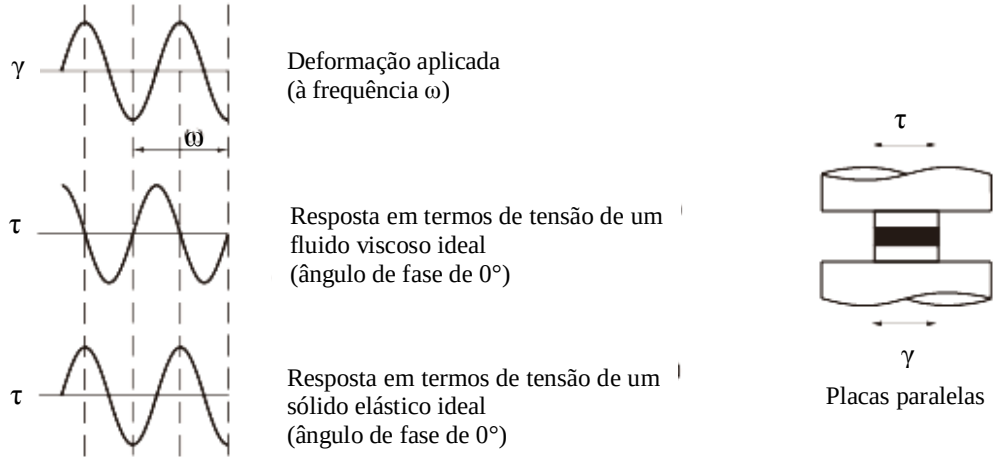

Figura 13. Caracterização reológica em regime oscilatório, empregando geometria de placas paralelas.
Fonte: ODA, 2000.

O ensaio no DSR em regime oscilatório de polímeros é importante, pois permite obter informações sobre a estrutura molecular e, sobretudo, sobre a viscoelasticidade dos mesmos (SANTOS, 2008 *apud* BRETAS, 2000). Isso porque, como os polímeros são materiais viscoelásticos – (parte elástica e outra viscosa) e as deformações são de pequena amplitude, as tensões resultantes oscilarão com a mesma frequência, mas não estarão em fase com a deformação, exibindo então, um comportamento viscoelástico linear, características excelentes de materiais a serem aplicados na modificação de asfaltos.

O DSR também analisa materiais sob regime de fluxo estacionário ou permanente, cujas propriedades reológicas não dependem do tempo. Neste, as medidas experimentais dessas propriedades são obtidas em fluxo de cisalhamento simples, ou seja, o fluxo denomina-se cisalhante e o vetor velocidade possui apenas a componente na direção do fluxo. Quando um material está submetido a um campo de deformação em cisalhamento simples, representará uma resistência ao fluxo. A grandeza que indica tal resistência denomina-se viscosidade em regime permanente de cisalhamento ou unicamente viscosidade (BRETAS, 2000).

Em regime permanente emprega-se rotação contínua para aplicar uma deformação e fornecer uma taxa de deformação ou taxa de cisalhamento (γ) constante, na qual se mede a tensão de cisalhamento (τ) correspondente. Para tanto, ao aplicarmos a razão (τ/ γ), os resultados obtidos fornecerão a viscosidade em regime permanente de cisalhamento η (γ). Na maioria das vezes, as medidas são realizadas em uma faixa de taxas de cisalhamento, para estudar o efeito do cisalhamento sobre a amostra, visto que tais medidas dão resultados importantes obre tensão crítica, viscosidade, comportamentos pseudoplásticos e podem predizer como materiais se comportam em situações reais de processos como bombeamento, agitação e ruptura.

Referente ao comportamento reológico em regime de fluxo transiente, o material estará sujeito a uma taxa de cisalhamento constante γ_0 sendo as tensões medidas em função do tempo até que o fluxo atinja o regime permanente. Na maioria dos polímeros observa-se que essas tensões atingem um máximo e depois decrescem até atingir um valor constante. Essa propriedade é conhecida como crescimento de tensões (*stress overshoot).* No caso de cimentos asfálticos modificados por polímeros, análises neste tipo de fluxo determinam uma propriedade reológica que indica como e quanto tempo as tensões atingem seu valor estacionário.

Materiais viscoelásticos apresentam, simultaneamente, propriedades elásticas e viscosas. Entretanto, é possível saber se um material é mais elástico ou viscoso por meio dos valores de compliância para os mesmos, nos quais, quanto maior o resultado obtido, maior será a compliância durante a recuperação e mais viscoso torna-se o material. A compliância complexa é definida pela Equação 4:

$J^* = J' + J''$ (4)

Onde: J^* = compliância complexa

J' = módulo de perda (viscosa)

J'' = módulo de armazenamento (elástica)

2.6 A produção extrativista de recursos naturais renováveis na Comunidade do Roque: Aspectos Socioeconômicos da coleta e comercialização de espécies florestais

2.6.1 Dimensões representativas sobre a apropriação comum de recursos naturais renováveis e sua relação com a constituição das comunidades rurais amazônicas

A constituição dos processos socioeconômicos, culturais e políticos, no que tange à organização das comunidades rurais da Amazônia brasileira, sempre estiveram relacionados ao seu meio envolvente, especialmente quando se diz respeito ao uso, conservação e apropriação comum dos recursos naturais. Neste sentido, as histórias sobre a ocupação das áreas de várzea da região amazônica ao longo de séculos, acabaram por se constituir a partir de uma diversidade de elementos heterogêneos, sobretudo, pautados nos modos de vida locais.

O modo de trabalho, a constituição das organizações sociais locais e do modo de vida cultural na Amazônia brasileira são reflexos do encontro de culturas que, ao longo do contato

entre a presença ameríndia local e do colonialismo europeu em determinado momento, acabaram caracterizando de forma veemente os processos sociais quanto ao uso dos recursos naturais. Estes elementos são ressaltados quando associados aos aspectos condizentes às atividades do mundo social do trabalho, quando na implementação de técnicas de cultivo agrícolas, atividades da pesca e coleta de determinadas espécies florestais enquanto fontes de subsistência da economia familiar local.

A noção de recursos naturais utilizadas aqui implica na condição de pensar a questão do extrativismo florestal praticado por comunidades rurais locais enquanto recurso natural renovável. Isto implica no fato de que sua reprodução não é forçada ou controlada pelo homem, sendo usados, geridos, mas não produzidos, como a fauna selvagem aquática e terrestre, considerando, desta forma, que recursos renováveis são recursos vivos ou em movimento (VIEIRA E WEBER, 2002).

Compreender como estes recursos naturais são utilizados pelas populações locais configura-se como o primeiro passo para o desenvolvimento de tecnologias sociais e políticas públicas visando sustentabilidade dos grupos sociais locais.

Com as significativas transformações sociais decorrentes do processo de consolidação de um projeto de Estado Nacional e das políticas de desenvolvimento voltadas para a região amazônica, grande parte destes grupos sociais rurais almejou mudanças significativas quanto ao seu modo de vida, consumo e, sobretudo, a perspectiva de um trabalho pela obtenção de renda, o que ocorreu entre diversas formas, potencializando as atividades geralmente praticadas entre os mesmos, como a agricultura, pesca e extrativismos minerais, animais e vegetais.

Desta forma, ao longo dos anos, com os incentivos dados aos trabalhos desenvolvidos por estes grupos sociais, agregaram-se valor aos produtos comercialmente

aceitos como valor de troca entre comunidades rurais e a sociedade envolvente, firmando parcerias com instituições de pesquisa e empresas de caráter público e privado.

Dentre estes produtos comercialmente rentáveis destacaram-se a comercialização extrativista de recursos naturais renováveis, como no caso das frutas, oleaginosas e demais produtos advindos de espécies florestais e que possuem aceitabilidade no mercado, fazendo com que cada vez mais, comunidades rurais se organizassem e passassem a firmar acordos de cooperação e associação à empresas interessadas em comercializar os produtos de forma legal e de baixo impacto socioambiental.

O uso social do extrativismo dos materiais naturais deste projeto, realizada pelas comunidades locais envolvidas é viável e possibilita o desenvolvimento do setor econômico gerando qualidade de vida, na medida em que possibilita a valorização do potencial da espécie, proporcionando o resgate dos aspectos culturais e sociais, por meio da pesquisa e desenvolvimento de trabalho com matérias-primas locais.

A facilidade da exploração de um recurso natural de espécie renovável, como no caso da fibra da *castanha de cutia* e da gordura de *ucuúba*, é fator crucial para a manutenção dos sistemas de organização social do trabalho para as comunidades locais, assim como para a manutenção do bioma que constitui o ecossistema local onde a prática do extrativismo é desenvolvida e desta forma, não agride diretamente o meio ambiente, já que se estabelece como possibilidade de renda sustentável de recursos encontrados que seriam racionalmente manejados.

Neste caso, o desenvolvimento da extração da castanha de cutia, bem como de plantas oleaginosas entre as comunidades envolvidas na pesquisa seria viabilizado pela busca das melhores formas de extração, agregação de valor e melhoria dos processos de comercialização, evitando-se o desperdício e o impacto socioambiental, muitas vezes gerado pela dimensão comercial de exploração dos recursos naturais locais. Esse é um dos desafios

para os moradores organizados coletivamente que potencialmente encontrariam no extrativismo mais uma forma de contribuição de renda complementar aliado às suas atividades polivalentes exercidas em seus ambientes de vida, como a agricultura, a caça e a pesca.

Desta maneira, a potencialização de umas de suas atividades produtivas tenderia a favorecer o desenvolvimento do extrativismo de materiais provenientes de fontes naturais no sentido de um instrumento de contribuição e suporte econômica e socialmente viável, garantindo assim, os direitos dos produtores a disporem de seus meios de subsistência, ou seja, a floresta, em compatibilidade econômica com o uso dos recursos locais e adequados para a complementação da renda familiar, capaz de implementar novas formas de uso e a criação de um mercado por meio da comercialização direta do trabalho efetuado na coleta e beneficiamento da castanha de cutia entre os moradores locais organizados em comunidades.

2.6.2 Comunidade do Roque: Caracterização socioeconômica do modo de vida comunitário e viabilidade econômica de suas práticas extrativistas.

No que tange aos aspectos destacados, verificamos que a comunidade do Roque, localizada no Estado do Amazonas, à margem esquerda do rio Juruá, junto às proximidades do município de Carauarí (Figura 14), possui características socioculturais típicas da região amazônica e que representam grande parte das mudanças decorrentes do processo de incorporação das práticas tradicionais do trabalho rural e complementação da renda familiar. Seus moradores – cerca de 500 habitantes, distribuídos em cerca de 70 famílias conservam aspectos pertinentes às comunidades tradicionais da região, sendo características as atividades de trabalho voltadas para o consumo e subsistência por meio de práticas agroextrativistas, também complementadas pelo trabalho de uma renda obtida por outras atividades relacionadas ao mundo rural local.

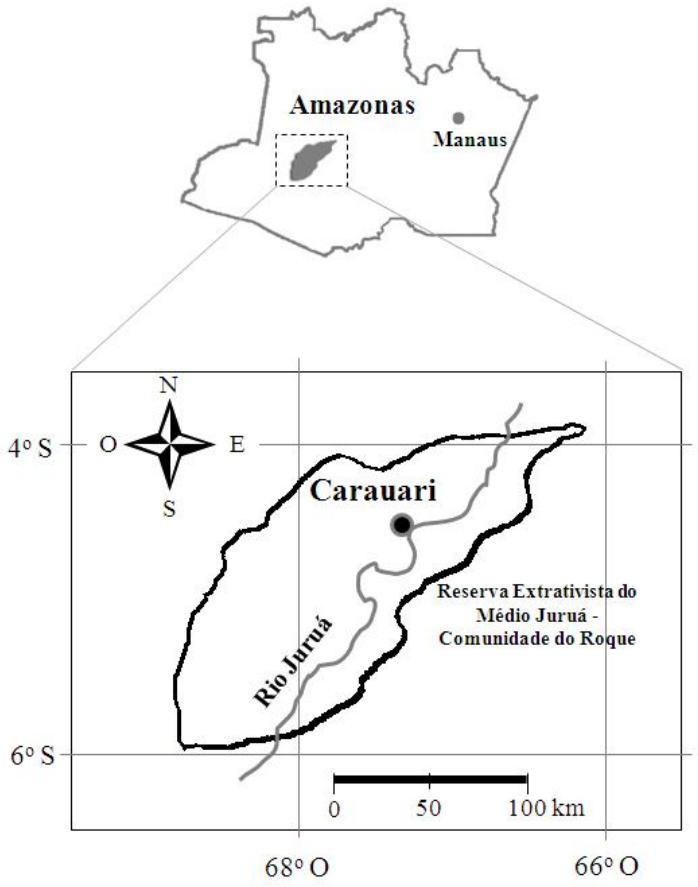

Figura 14. Localização geográfica da Comunidade do Roque.

A composição social de sua formação comunitária possuiu destaque no período econômico da extração e comercialização da borracha, no momento em que grande parte de seus trabalhadores são oriundos de regiões como o nordeste do Brasil, se instalando nos seringais do sul e sudoeste amazônico e, posteriormente, ocupando outras regiões do Estado, formando comunidades nas várzeas e terras-firmes ao longo dos principais rios amazônicos, como o rio Solimões e Juruá, bastante conhecidos pela leva de migrantes nordestinos deste período que, após o término do ciclo da economia gomífera, tiveram que buscar em outras fontes de trabalho da região, novas formas de adaptabilidade ao mundo rural amazônico, sendo destacada a extração de outras espécies florestais, animais e vegetais, sobressaindo-se a

constituição de um setor pesqueiro local e a intensificação da extração de espécies florestais, como as oleaginosas que passariam a ganhar espaço no cenário comercial regional e nacional.

Assim como grande parte das comunidades rurais do Estado do Amazonas, as atividades econômicas destacadas na comunidade do Roque, e que estabelecem profunda conexão com seu modo de vida, são baseadas na produção de elementos pertinentes à economia de subsistência familiar, como a produção da farinha de mandioca – condição básica da alimentação das comunidades caboclo-ribeirinhas junto aos peixes e animais silvestres (Figura 15). Contudo, um de seus destaques está ligado à coleta de sementes oleaginosas e produção de óleos vegetais, correspondendo grande parte da economia complementar das famílias, sendo estimado em cerca de R$ 500,00 (quinhentos reais) por renda familiar.

Figura 15. Fabricação de farinha de mandioca.
Fonte: SILVA, 2008 *apud* CORREIA, 2006.

As atividades desempenhadas pelos habitantes da comunidade do Roque apresentam complexos sistemas de organização em suas técnicas produtivas extrativistas, permeadas por relações de trabalho e configuradas por meio de seus vínculos sociais, geralmente em caráter comunitários, baseados na relação com as comunidades menores pertencentes ao Médio Juruá, pautada nas atividades comerciais com a cooperativa instalada no Roque (Figura 16).

Figura 16. Processamento de sementes e extração de óleo na Comunidade do Roque.
Fonte: CASTRO *et al*, 2006.

Estas condições se devem ao fato destas famílias constituírem uma economia de subsistência, muitas vezes em razão da dificuldade de escoamento de uma produção extrativista voltada para o mercado, como no caso das oleaginosas, fibras e amêndoas, assim como de outras fontes e resíduos adquiridos no processo de beneficiamento dos produtos comercializados, como a castanha de cutia. Além disso, as redes comerciais são freqüentemente dependentes dos pequenos grupos de comerciantes ou representantes, nesse caso, sujeitos ao tipo de comercialização destes produtos (CASTRO, 2010).

Na comunidade do Roque, o uso dos recursos extrativistas com fins comerciais está concentrado em alguns produtos de valores comerciais relativamente consideráveis. Possuindo floresta tropical densa com potencial cultivo de espécies oleaginosas, tais como: andiroba (*Carapa guianensis Aubl.)*, urucuri (*Attalea excelsia. Mart.)*, murumuru (*Astrocaryum murumuru. Mart*) e a ucuúba (*Virola surinamensis*), representadas na Figura 16. As espécies madeireiras, entre outras, são: a seringueira (*Hevea sp*.), o louro (*Ocotea sp.)*, a ucuúba (*Virola surinamensis*), castanha de cutia (*Couepia edulis*) e a sumaúma (*Ceiba pentandra*).

Figura 17. Principais espécies oleaginosas cultivadas na Comunidade.

Neste caso, se sobressai a comercialização: a) dos óleos de Andiroba (*Carapa guianensis*), com uma produção inicial de 15 ton entre o início de 2001 à 2009 b) do Murumuru (*Astrocaryum murumuru*) com uma produção de aproximadamente 15 ton no

período de 2003 – 2010 (CASTRO, 2010). Ambos correspondem a um setor impulsionado para a comercialização que atende a produção de pesquisas científicas por meio do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA, assim como pelo aproveitamento de empresas de cosméticos nacionais (Tabela 5).

Descrição	Total
Número de comunidades envolvidas	55
Número de moradores beneficiados	1750
Comercializado	25 ton
Renda média por família	R$ 800,00 / Safra
Número de famílias beneficiadas	450
Contrato de venda para 2005	47 ton
Renda com a venda de óleo	R$ 412.500,00
Duração da safra	6 meses/ano

Tabela 5. Dados gerais da comunidade do Roque.
Fonte: SILVA, 2008.

Como resultado final deste processo, grande parte das atividades extrativistas está voltada na fabricação de sabonetes, sabões, xampus, cremes e óleos corporais, por meio da parceria comercial com indústria do ramo de cosméticos, bem como na produção de biodiesel, a partir de óleos vegetais obtidos de espécies amazônicas.

Contudo, a extração de óleo destas espécies repercute na geração desenfreada de resíduos descartados dos subprodutos (casca de frutos e torta), gerados em grandes quantidades, com potencial reutilização, mas, no entanto, não são aproveitados dessa forma, configurando-se como uma problemática de difícil solução (Figura 17). Segundo Castro, 2008, o volume de resíduos gerados resulta da ordem de 50 ton/ano, sendo que pequena parte tem sido utilizada na produção de adubos.

Portanto, torna-se urgente o aproveitamento das espécies oleaginosas mediante a valoração econômica dos subprodutos da cadeia produtiva, pois estas apresentam potenciais

quanto de sua utilização na produção de alimentos, ração animal, geração de energia, adubo, entre outros. Pontos abertos à pesquisa, que permitirá o uso mais adequado aos resíduos. Também cabe às pesquisas o exame de outras formas de usos para os óleos e os produtos da cadeia produtiva.

Figura 18. Acúmulo de resíduos obtidos da extração mecânica de oleaginosas.
Fonte: SILVA, 2008**.**

A partir destas dimensões concretas sobre as atividades desempenhadas pelos moradores da comunidade do Roque, podemos demonstrar a importância da relação entre o trabalho e a renda mensal advinda da comercialização extrativista de produtos florestais oriunda do trabalho local, e como são internalizados os processos de organização do trabalho que resultam nas parcerias externas, ligadas à comercialização.

Esta dimensão possibilita, do ponto de vista econômico, uma avaliação da renda média obtida com a prática de comercialização das oleaginosas, assim como da escoação de materiais produzidos no processo de extração de outros produtos, como no caso da castanha

de cutia que atualmente vem se configurando como mais uma alternativa econômica – antes pouco aproveitada – e que vem se traduzindo como mais uma fonte de renda para moradores na comunidade do Roque, chegando a contribuir com a renda total estimada de R$ 500,00 reais mensais por família (CASTRO, 2010), resultado de uma série de atividades em conjunto, e que possuem relação direta com as instituições comerciais presentes na comunidade.

Com a produção de novas alternativas econômicas viáveis, e que se traduzem como atividades sustentáveis quanto ao aproveitamento múltiplo dos recursos naturais renováveis, a tendência de dinamização das atividades extrativistas vem se tornando cada vez mais viável e economicamente justa para as comunidades rurais da região já que, com o avanço de pesquisas científicas em setores institucionais privados e públicos, vem ocorrendo, como reflexo deste possesso, uma demanda quanto ao uso de matéria-prima utilizada.

Estes fatores condicionam a abertura de novos mercados, a aproximação de novas frentes de organização socioeconômica e, sobretudo, a participação de grupos sociais minoritários, como as comunidades rurais do Estado envolvidas nestes processos.

Deste modo, com a exploração cada vez maior de alternativas ao uso de bens de consumo, sobretudo nas áreas de tecnologias, cosméticos e demais setores, as condições de oferta por produtos advindos da prática extrativista local vêm ganhando cada vez mais espaço entre os produtos comercialmente aceitos no mercado nacional e internacional.

Considerar estes fatores a partir das práticas extrativistas na comunidade do Roque, e o quanto elas representam junto à composição da viabilidade econômica, indica o potencial da economia de subsistência familiar local, a relação com as atividades do mundo do trabalho e, sobretudo, possibilita-nos pensar em novas formas de uso e aproveitamento dos recursos que geralmente não agregariam valor comercial, como no caso da castanha de cutia.

Para além das vantagens sociais da produção extrativista, como a geração de renda fixa e a possibilidade de desenvolvimento de um setor de exportação comercial, relacionado com os parâmetros de sustentabilidade quanto ao uso dos recursos naturais extraídos, as atividades econômicas representam em média 40%, da renda familiar local (CASTRO, 2010).

Do ponto de vista da apropriação social dos recursos naturais em caráter comunal, as vantagens socioeconômicas e ambientais quanto à exploração racional das espécies comercializadas (urucuri, babaçu e murumuru, ucuúba) e demais espécies, traduzem como novas fontes de viabilidade econômica para as comunidades amazônicas, em decorrência de constituírem uma atividade baseada na coleta de sementes, ou seja, numa relação direta entre o uso sustentável dos recursos obtidos nas florestas e a contribuição para a manutenção das espécies beneficiadas, já que são a partir delas que ocorre o processo de beneficiamento, comercialização e a obtenção de renda.

Por conseguinte, a geração alternativa de renda familiar por meio do controle e manejo das espécies florestais potencialmente comerciais diminui a necessidade da expansão da área agrícola e demais áreas destinadas ao processo de dinamização da agricultura e da criação de gado por meio da abertura de novas áreas desmatadas, contribuindo, adicionalmente, para a manutenção e valorização da floresta.

Um dos fatores de destaque associados a este processo incide na quantidade de famílias beneficiadas pela cadeia produtiva de óleos vegetais, cujos dados coletados resultam em cerca de 500 famílias distribuídas em cerca de 40 comunidades ribeirinhas ao longo da região adjacente à comunidade do Roque, com potencial para desenvolverem estas atividades (CASTRO, 2010), fato que demonstra o potencial de inclusão social referente às atividades de produção de óleos vegetais de espécies nativas da região amazônica.

Os modos de apropriação e comercialização dos recursos extrativistas e seu beneficiamento/aproveitamento múltiplo, como uma das dimensões válidas de interpretação

sobre o uso dos recursos, podem indicar alternativas viáveis ao padrão de desenvolvimento socioeconômico da comunidade do Roque, sobretudo, quando relacionados aos fatores estruturantes do meio de vida social em comunidades, posto que a noção interna de beneficiamento de matérias-primas extraídas do ambiente comunitário envolvente requer a transparência de acordos coletivos, normas de classificação e representação do produto e, sobretudo, de organização para fins de manter uma relação comercial equitativa e justa, sem demais ônus e custos aos sujeitos envolvidos.

Contudo, a permanência das atividades desenvolvidas e dos modelos de apropriação dos recursos extrativistas pelos moradores da comunidade do Roque solicita uma compreensão dos valores ambientais e socioeconômicos estipulados para a prática comercialmente aceita entre os pares envolvidos, considerando as possibilidades de manejos e acordos intercomunitários e interinstitucionais das áreas utilizadas, para que haja maior compromisso, bem como novas formas de uso e aproveitamento múltiplo dos recursos enquanto alternativas de sustentabilidade e viabilidade econômica.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais empregados na pesquisa - ligante asfáltico e modificadores (polímero SBS, fibra da *Couepia edulis* e gordura da *Virola Surinamensis*), selecionados para a preparação dos ligantes modificados assim como os métodos de caracterização utilizados na pesquisa.

3.1 Materiais

3.1.1 Ligante Asfáltico

O asfalto aplicado na pesquisa foi o Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-70), fornecido pela Refinaria Isaac Sabbá – REMAN, localizada na cidade de Manaus/AM, a qual processou a mistura de petróleos brasileiros, oriundos do Campo Fazenda Alegre, do estado do Espírito Santo, e Ceará-mar, do estado do Ceará.

3.1.2 Copolímero de Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)

Utilizou-se como material polimérico o Copolímero de Estireno-Butadieno-Estireno (Polímero SBS) por se tratar de um modificador de ligantes asfálticos, cujas características diferenciadas, de elastômeros com comportamento termoplástico, propiciando rigidez e, portanto, resistência à deformações permanentes. Este polímero foi fornecido pelo Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES), localizado na cidade do Rio de Janeiro, na forma de grânulos de cor clara (Figura 19).

Figura 19: Copolímero de Estireno-Butadieno- Estireno (SBS).
Fonte: Pesquisa de campo, 2010.

3.1.3 Fibra da casca da *Couepia edulis* (Prance)

Os frutos da Castanha de cutia foram coletados na Comunidade do Roque, localizada na Reserva Extrativista do Médio Juruá, no estado do Amazonas. A obtenção das fibras da casca destes frutos consistiu na separação da amêndoa e casca por prensagem, seguida de trituração, em moinho de facas das cascas do fruto (Figura 20). Utilizou-se as fibras com granulometria retidas na peneira de # 0,297 mm.

Figura 20: (a) Fruto *Couepia edulis Prance* (castanha de cutia), **(b)** Corte transversal do fruto, **(c)** Cascas do fruto e **(d)** Casca do fruto triturada (fibra).
Fonte: Pesquisa de campo, 2010.

3.1.4 Gordura da *Virola Surinamensis*

Empregou-se como agente extensor a gordura do fruto *Virola Surinamensis* (Gordura de ucuúba), igualmente cedida pela Comunidade do Roque localizada na reserva extrativista do Juruá, próximo a cidade de Carauarí (AM). O material foi obtido por extração utilizando prensagem mecânica da amêndoa de ucuúba contendo tegumento ou arilo, cujo produto final apresentou uma coloração amarelada heterogênea, com algumas manchas escuras, devido ao alto índice de material insaponificável presente na gordura bruta.

3.2. Métodos

A metodologia aplicada aos materiais isolados, bem como aos ligantes, puros e modificados, consistiu na avaliação das principais características estruturais quanto à estabilidade/degradação utilizando-se Análise Térmica, tais como: Termogravimetria (TG), Análise Termogravimétrica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Concernentes à determinação dos efeitos dos principais fatores intervenientes sobre o desempenho dos ligantes na pavimentação, foram avaliadas as características tradicionais de certificação por meio de Ensaios de Especificação de Ligantes Asfálticos – Norma estabelecida pela Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis (ANP). Com maior ênfase, avaliou-se os parâmetros reológicos empregando o Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) baseando-se em especificações da *Superior Performance Pavements* – Superpave.

3.2.1 Análises físicas e químicas da fibra

Os métodos de caracterização da fibra consistiram nas determinações físicas relativas à umidade e ao quantitativo de materiais inorgânicos e, concernente às análise propostas na composição química deste material, quantificou-se os teores de sílica, extrativos totais, bem como seus principais constituintes estruturais – celulose e lignina total. As análises foram realizadas em duplicata e são descritas a seguir.

3.2.1.1 Determinação da Umidade

A avaliação do teor de umidade na fibra da *Couepia edulis* foi realizada pelo método da secagem em estufa. O ensaio consistiu na determinação quantitativa das amostras na

condição seca após permanência em estufa dotada de circulação forçada de ar com termostato de controle de temperatura a 103 ± 2 °C utilizando uma balança analítica com precisão de 0,0001 g. A porcentagem de umidade é calculada conforme a Equação 2:

$$\% \text{ Umidade} = \frac{Pu - Ps}{Ps} \times 100 \qquad (2)$$

Onde,
Pu = peso úmido ou peso de água contida na fibra;
Ps = peso seco após permanência em estufa até peso constante.

3.2.1.2 Material inorgânico

A porção inorgânica da fibra foi determinada e analisada como cinza por incineração do material orgânico segundo ASTM D 1102. Pesou-se aproximadamente 2 g do material seco (após secagem em estufa a 103 ± 2 °C) e procedeu-se a incineração do mesmo em forno mufla a 600 ± 5 °C. Calculou-se a porcentagem de cinzas na fibra baseado no peso da fibra livre de umidade de acordo com a Equação 3:

$$\textbf{\% cinzas} = \frac{Ps}{Pu} \times 100 \qquad (3)$$

Onde,
Pu = peso úmido ou peso de água contida na fibra;
Ps = peso seco após permanência em estufa até peso constante.

3.2.1.3 Determinação do teor de sílica

A determinação gravimétrica de sílica (SiO_2) nas fibras em estudo foi realizada tratando o material inorgânico (cinzas) com ácido sulfúrico – H_2SO_4 (1:1) e ácido fluorídrico - HF (48%) com posterior queima à temperatura de 850ºC para formar os compostos voláteis

de silício tetrafluoreto (SiF_4), cuja formação resulta na perda de peso referente à quantidade de sílica nas cinzas, calculado a partir da Equação 4:

$$\% \text{ Sílica} = \frac{P1 - P2}{Ps} \qquad (4)$$

Onde,

P1 = Peso da fibra após tratamento com H_2SO_4

P2 = Peso da fibra após tratamento com mistura de H_2SO_4 + HF

Ps = Peso do material seco e livre de extrativos

3.2.1.4 Extrativos totais

O isolamento dos extrativos da fibra foi realizado com o propósito de analisar a composição de seus componentes isolados, tais como celulose e lignina total, visto que tais componentes são determinados somente após isolamento dos extrativos presentes na fibra. O procedimento, segundo ASTM 1105, utiliza procedimento de extração com solventes e/ou misturas destes, em seqüência. Pesou-se aproximadamente 5 g do material seco (livre de umidade) em cartuchos e realizou-se extração em sistema *Soxhlet* com mistura de solventes - álcool-tolueno (1:2) por um período de 4 horas. Logo após, seguido por extração com álcool 95% por 4 horas em extrator soxhlet, e uma extração final com água quente para remover os resíduos dos solventes.

3.2.1.5 Lignina

Determinou-se o teor de lignina na fibra pesando aproximadamente 1 g do material, seco e livre de extrativos, em um cadinho, tratando-o com 15 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 -

72%) por um período de 2 h a 20 °C, seguido pela diluição com água deionizada de modo a se obter 3% de H_2SO_4 e colocando-o em fervura por 4h. O material foi filtrado e o resíduo lavado e seco em estufa, efetuando-se a pesagem em seguida. Os cálculos do teor de lignina foram obtidos pela equação 5:

$$\% \text{ Lignina} = \frac{P2}{P1} \times 100 \qquad (5)$$

Onde,

P2 = Peso da amostra seca e livre de extrativos;

P1 = Peso da amostra após tratamento ácido.

3.2.1.6 Celulose bruta

A metodologia experimental na determinação da celulose bruta nas fibras baseou-se na prescrição de Halward & Sanches (1975), na qual se adicionou a aproximadamente 2 g da amostra, 50 mL de solução nitro-alcóolica 2:8 de HNO3 + C_2H_5OH por 1h e procedeu-se refluxo em banho-maria a 100 ± 5 °C. Após resfriar, filtrou-se o resíduo de celulose em sistema de vácuo através de cadinho de placa sinterizada n° 2 devidamente tarado. Em seguida realizou-se a lavagem do mesmo com 50 mL de etanol absoluto e, logo após, com mistura de água + etanol (1:1). O resíduo foi levado à estufa a 100 ± 3 °C até peso constante. Esfriar em dessecador e pesar o cadinho. Calcular o conteúdo em celulose como percentagem a partir do material de partida, conforme Equação 6.

$$\% \text{ Celulose bruta} = \frac{P1}{P2} \times 100 \qquad (6)$$

Onde,

P1 = Peso da amostra seca e livre de extrativos;

P2 = Peso seco da celulose obtida.

3.2.2 Processo de modificação do ligante asfáltico CAP 50/70

As modificações no Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50/70) com o polímero SBS, Fibra da *Couepia edulis (Prance)* - (FCC) e gordura da *Virola Surinamensis* (GU) foram realizadas no Laboratório do Grupo de Geotecnia da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), obedecendo aos seguintes teores:

(i) SBS 3,0% p/p + FCC 2,0% p/p + GU 1,0% p/p

(ii) SBS 2,5% P/P + FCC 2,5% p/p + GU 1,0% p/p

(iii) SBS 2,0% P/P + FCC 3,0% p/p + GU 1,0% p/p

Para tanto, utilizou-se um equipamento, modelo Fisaton 647, composto de agitador mecânico com hélice cisalhante, sonda, controlador de temperatura, bécker de vidro com capacidade de 5 litros e manta aquecedora, marca Solotest (Figura 21). Na preparação das misturas, aqueceu-se o ligante a fim de facilitar a adição dos modificadores, transferindo-o em seguida ao agitador. Colocou-se os materiais, previamente homogeneizados, a uma rotação de 560 rpm por 2 horas, sob aquecimento a 160 ± 5 °C. As amostras foram denominadas **(i)** AMF3 **(ii)** AMF2,5 e **(iii)** AMF2.

Figura 21: Equipamento utilizado na preparação das misturas.
Fonte: Pesquisa de campo, 2010.

3.2.3 Análise térmica

As informações acerca da decomposição dos materiais isolados e dos ligantes, puros e modificados, em função da temperatura sob atmosfera inerte foram obtidas através das técnicas de Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Tais ensaios permitem determinar a janela de processabilidade dos materiais, assim como verificar a degradação e transições do material nas condições de uso e processamento.

3.2.3.1 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas TG do polímero SBS, da fibra da *Couepia edulis (Prance),* da gordura *Virola Surinamensis* e das amostras de ligantes asfálticos, puro (CAP50/70) e modificados (AMF3, AMF2,5 e AMF2), foram obtidas em módulo simultâneo em um equipamento DTG 60H da Shimadzu Corporation (Figura 22), sob fluxo (50

mL/min) de ar. Utilizou-se aproximadamente 10 ± 0,1 mg das amostras, aquecidas à razão de 10 °C/min, empregando a faixa de temperatura de 25 a 800 °C. As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisas e Ensaios de Combustíveis (LAPEC), localizado na Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

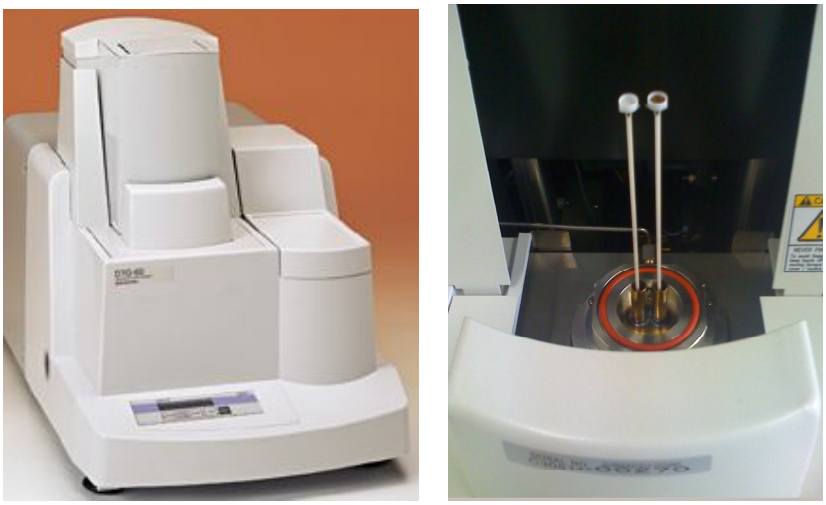

Figura 22. a) Equipamento DTG 60H b) Disposição dos cadinhos no aparelho.
Fonte: Pesquisa de campo, 2010.

3.2.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Parâmetros relacionados às alterações nas propriedades físicas dos materiais, bem como aos ligantes, puro e modificados, foram investigados em um Calorímetro Diferencial de Varredura, marca Perkin Elmer, modelo Pyris 6 DSC (Figura 23), localizado no Laboratório, Departamento de Engenharia Química (LDC Mat/DEQ) da Universidade Federal de Sergipe (UFS), cuja matriz de experimento utilizou panela de aço inoxidável e massa com aproximadamente 10 mg. As curvas de DSC obtidas, programadas em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 40 mL/min e razão de aquecimento de 5 °C/min observaram os seguintes protocolos: (1) aquecimento da amostra de 25°C a 80°C (2) isoterma a 80°C durante

1 minuto (3) resfriamento até -40°C (4) isoterma a -40 °C durante 1 minuto (5) aquecimento -40°C a 80°C (6) resfriamento até a temperatura ambiente, 25°C.

Figura 23. Equipamento de medição calorimétrica Pyris 6 DSC Perkin Elmer.
Fonte: Pesquisa de campo, 2010.

3.2.3 Ensaios Tradicionais

As avaliações laboratoriais e certificações de ligantes asfálticos são realizadas por meio de ensaios tradicionais desde o início do século XX (Oda, 2000), e tem por objetivo controlar a qualidade de diferentes tipos de asfaltos comercializados de acordo com as determinações da Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis – ANP. Dessa forma, os materiais dessa pesquisa foram caracterizados no Laboratório de Desenvolvimento de Produtos da Refinaria Isaac Sabbá – REMAN, localizada na cidade de Manaus-Amazonas pelos seguintes ensaios: Envelhecimento oxidativo em Estufa de Filme Fino Rotativo – RTFOT, Densidade Relativa à 20/4 °C, Ductilidade a 25°C, Índice de Susceptibilidade térmica, Solubilidade em Tricloroetileno, Penetração, Ponto de amolecimento, Ponto de Fulgor, Viscosidade Brookfield e Saybolt Furol nas temperaturas 135 °C, 150 °C e 177 °C. Os referidos experimentos seguiram as metodologias definidas pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM).

3.2.3.1 Envelhecimento oxidativo em Estufa de Fino Filme Rotativo – RTFOT

As condições severas a que os ligantes asfálticos são submetidos resultam na ocorrência do processo de envelhecimento ou degradação de suas propriedades, decorrentes da presença de oxigênio, variações de temperatura, radiações ultravioleta (UV) e, de forma menos pronunciada, durante a sua vida útil, causando, portanto, alterações nas suas propriedades físicas, tais como o aumento da consistência desses materiais.

Nesse contexto, os efeitos resultantes do envelhecimento por oxidação e evaporação durante a produção e execução de misturas asfálticas foram simulados em laboratório empregando-se a metodologia prescrita pela ASTM D 2872 – *Rolling Thin Film Oven Test* (RTFOT). Nesse ensaio, uma fina película ligante (35 ± 0,5g) foi submetida à temperatura de 163°C e injeções de ar, a cada 4 segundos, por 85 minutos (Figura 24).

Figura 24: Equipamento RTFOT.
Fonte: Pesquisa de campo, 2010.

Após este procedimento, o ligante asfáltico residual foi submetido a ensaios, cujos parâmetros permitiram estimar as alterações das características dos ligantes com base em ensaios de caracterização física - Penetração, Ductilidade e Ponto de Amolecimento, relativo ao ligante virgem e após a permanência em estufa.

Avaliou-se, adicionalmente, a variação de massa ocorrida no ensaio, indicativa da perda ou ganho de massa em função da volatilidade e resistência à oxidação, na qual amostras com baixo percentual de componentes voláteis conferem ganho de massa ou, inversamente, altos teores de voláteis presentes indicam perda de massa. A perda de voláteis incita o envelhecimento ocorrido nas operações de mistura durante a usinagem e aplicações em revestimentos. Para tanto, quatro frascos foram pesados em balança analítica, antes e após ensaio em estufa, e a variação de massa calculada e expressa em percentual da massa original, conforme Equação 7.

$$\text{Variação em massa, \%} = \frac{mi - me}{mi} \qquad (7)$$

Onde,

mi = massa inicial (original);

me = massa envelhecida.

3.2.3.2 Densidade Relativa a 20/4 °C

Os cálculos do teor de projeto de ligante na dosagem de misturas asfálticas são efetuados calculando-se a Densidade Relativa, cuja metodologia, determinada pela ASTM D 70, estabelece o uso de picnômetro.

A densidade relativa foi obtida pela determinação do volume do ligante, por meio da relação massa x volume. Dessa forma, preencheu-se ¾ do picnômetro com o ligante e, após

resfriar até a temperatura ambiente, completou-se o mesmo com água destilada, sendo o conjunto mantido em banho a 25°C por 30 minutos (Figura 25) e, em seguida, o conjunto final foi pesado.

Figura 25: Picnômetro com amostra de ligante imerso.
Fonte: Pesquisa de campo, 2010.

Os resultados foram expressos pela razão da massa específica do asfalto a 20°C pela massa específica da água a 4°C, conforme Equação 8:

$$\text{Massa específica} = \frac{(C - A)}{[(B - A) - (D - C)]} \qquad (8)$$

Onde,

A = massa do picnômetro;

B = massa do picnômetro preenchido com água destilada a 25°C;

C = massa do picnômetro preenchido com ¾ da amostra;

D = massa do picnômetro preenchido com amostra e água destilada;

Densidade relativa = Massa específica x 0,9971.

3.2.3.3 Ductilidade a 25 °C

Os resultados obtidos neste teste permitem avaliar as propriedades elásticas dos materiais e sua capacidade em alongar-se na forma de um filamento, além de fornecer uma indicação da coesão e resistência dos cimentos asfálticos, quando submetidos à tração.

Pautados pela ASTM D-113, efetuou-se o procedimento preenchendo o molde, cujas dimensões são padronizadas, com o ligante em movimentos alternados e, em seguida, resfriando-o até a temperatura ambiente (Figuras 26 a e b). Em seguida, elongou-se as amostras antes e após RTFOT, a uma velocidade de 5 cm/minuto, em banho e na temperatura de 25ºC, até o ponto de ruptura (Figura 26 c). Considerou-se como resultado a média de três determinações.

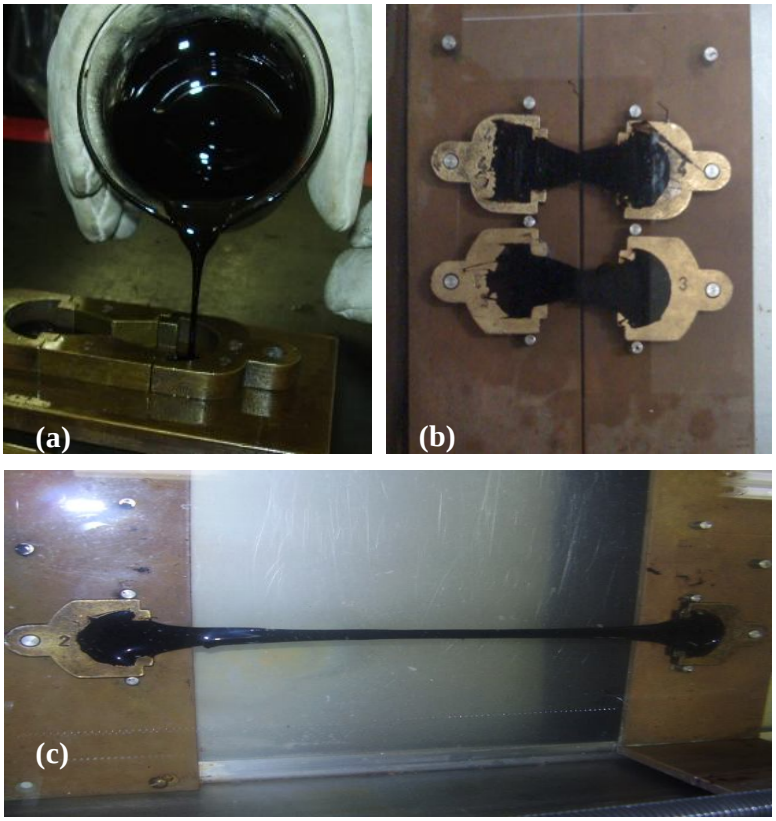

Figura 26: a) Aplicação do ligante asfáltico nos moldes de prova; b) Disposição dos moldes de prova no ductilômetro; c) Ensaio de ductilidade.
Fonte: Pesquisa de campo, 2010.

3.2.3.4 Índice de Susceptibilidade térmica – IST

O índice de susceptibilidade térmica permite correlacionar as variações de temperatura e a consistência das misturas asfálticas. Trata-se de uma propriedade importante, uma vez que asfaltos pouco susceptíveis apresentam pequenas alterações de comportamento frente às variações de temperatura, desejáveis na técnica de pavimentação e, contrariamente, asfaltos muito suscetíveis indicam maior sensibilidade da consistência com a variação da temperatura, tornando-se duros e quebradiços.

O IST observado aos ligantes asfálticos de uso rodoviário varia entre -2 a +1, tais valores permitem configurar susceptibilidade térmica adequada ao apresentar valor igual a zero e, opostamente, valores abaixo de -1,5 indicam CAPs suscetíveis e, portanto, variam sua consistência em função da temperatura. Obteve-se o IST dos ligantes, puros e modificados, a partir da expressão desenvolvida por Pfeiffer Van Doormaal, na qual assume, hipoteticamente, que a penetração (PEN) de qualquer asfalto à temperatura correspondente ao Ponto de Amolecimento (PA) deve ser próxima de 800 (0,1 mm). A estimativa da susceptibilidade térmica foi calculada de acordo com a seguinte Equação 9:

$$IST = \frac{(500\ (\log PEN) + 20\ PA - 1951)}{(120 - (50)\ (\log PEN) + PA)} \qquad (9)$$

Onde,

PA = ponto de amolecimento, °C

PEN = penetração a 25°C, dmm

3.2.3.5 Solubilidade em Tricloroetileno

A solubilidade em tricloroetileno seguiu a ASTM D2042 e indica a atividade dos constituintes cimentantes no ligante, bem como a quantidade de betume presente nas amostras, visto que o Cimento Asfáltico de Petróleo sofre o processo de refino e dessa forma, consiste basicamente de betume puro, cuja fração é totalmente solúvel em tricloroetileno.

A amostra foi dissolvida em tricloroetileno e filtrada através de placa de fibra de vidro (Figura 27). E em seguida, o material insolúvel, constituindo impurezas, foi lavado, seco e pesado.

Figura 27: a) Amostras de ligante antes da análise b) Análise de solubilidade em tricloroetileno.
Fonte: Pesquisa de campo, 2010.

3.2.3.6 Penetração

A classificação de Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAPs) é determinada com base na medida empírica da consistência do asfalto, realizada por meio do ensaio de Penetração. Nesse ensaio, normatizado pela ASTM D-5, aqueceu-se o ligante asfáltico, a fim de torná-lo

suficientemente fluido, e transferiu-se para duas latas com volumes padronizados, evitando a incorporação de bolhas deixando-as esfriar à temperatura ambiente por 60 a 90 minutos. Logo após, transferiu-se as cubas para um banho conservado a 25 ºC e mantendo-as por 60 a 90 minutos.

Foram obtidas três medidas individuais da penetração de uma agulha, de dimensões padronizadas, em décimos de milímetros, submetida a uma carga preestabelecida de 100 g, na superfície da amostra, a 25 ºC por 5 segundos (Figura 28). A média de tais determinações constituiu-se como resultado, excetuando-se os valores cujas variações foram superiores a 0,4 mm. Valores de penetração também foram obtidos para amostras após envelhecimento por oxidação (RTFOT) com o intuito de avaliar mudanças ocorridas nesse parâmetro quando submetidas a condições simuladas de usinagem.

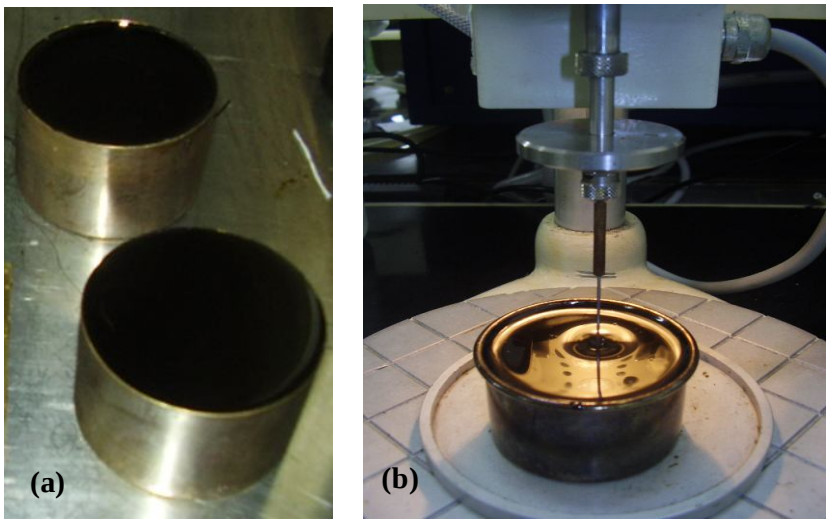

Figura 28: a) Cubas de penetração com ligante asfáltico b) Ensaio de penetração**.**
Fonte: Pesquisa de campo, 2010.

3.2.3.7 Ponto de Amolecimento

A medida empírica do Ponto de Amolecimento correlaciona a temperatura na qual o ligante amolece quando aquecido sob certas condições particulares e atinge uma determinada condição de escoamento. Na realização do ensaio, fundamentado na norma ASTM D-36, introduziu-se o ligante em um anel de latão padronizado, centralizando uma esfera de aço de 3,5g sobre a amostra.

A seguir, submeteu-se o conjunto a um banho-maria a 5ºC/min, até que o asfalto fluísse sob o peso da esfera e permitisse que a bola, envolvida em asfalto, caísse uma distância de 25 mm (Figura 29). A média das temperaturas consistiu o Ponto de Amolecimento, que correlaciona a condição de escoamento e consistência relativa dos asfaltos. Tais metodologias foram empregadas para o CAP 50/70 como para as amostras com ligantes modificados antes e após o ensaio de envelhecimento em RTFOT.

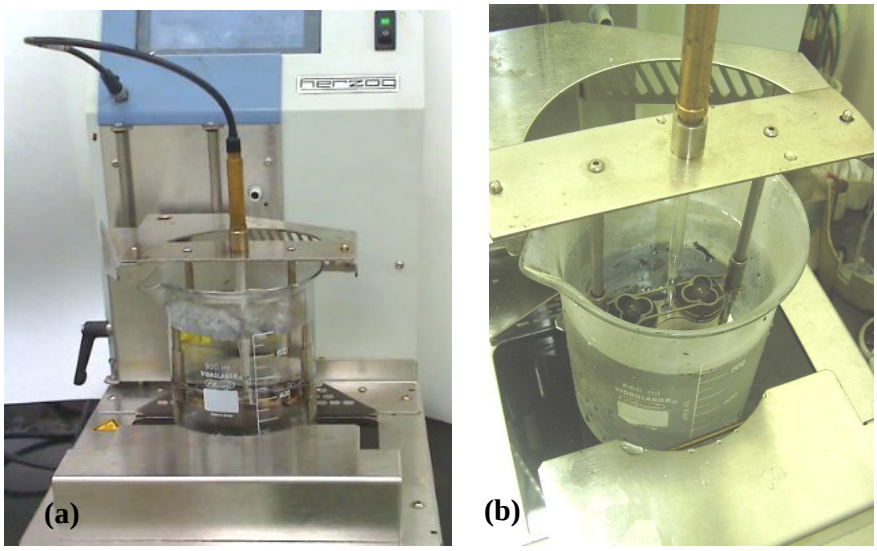

Figura 29: a) Medidor de ponto de amolecimento b) Disposição dos anéis e bolas no medidor.
Fonte: Pesquisa de campo, 2010.

3.2.3.8 Ponto de Fulgor

O ensaio de Ponto de Fulgor foi estabelecido visando estabelecer a menor temperatura na qual os vapores emanados durante o aquecimento do material asfáltico se inflamam por contato com uma chama padronizada com o intuito de estabelecer medidas de segurança às operações de manuseio, transporte, estocagem e usinagem de ligantes asfálticos.

Visando a determinação da temperatura de fulgor, utilizou-se um equipamento Cleveland ISL, modelo FP92 – 5G2 (Figura 30). Para tanto, adicionou-se a uma cuba de teste aproximadamente 70 mL da amostra, elevou-se a temperatura rapidamente e em seguida reduziu-se a razão de aquecimento sob condições controladas, em intervalos de 2°C, à medida que se aproximava do ponto de fulgor. O valor registrado consistiu na temperatura em que a chama de teste levou os vapores da amostra à ignição.

Figura 30 : Equipamento utilizado na determinação do Ponto de Fulgor.
Fonte: Pesquisa de campo, 2010.

3.2.3.9 Viscosidade Brookfield nas temperaturas 135 °C, 150 °C e 177 °C

A viscosidade Brookfield, determinada conforme ASTM D4402, relaciona-se ao bombeamento e à estocagem e é usado para garantir ligantes fluidos o suficiente para serem bombeados, transportados e misturas ao agregado quando no preparo de misturas asfálticas. A determinação da viscosidade aparente de ligantes utilizou o viscosímetro rotacional Brookfield, modelo RV DVIII Ultra, acoplado a um controlador de temperatura Thermosel (Figura 31 a). O procedimento consistiu na medida do torque necessário para rodar um medidor geométrico, *spindle*, imerso na amostra de asfalto quente à velocidade constante e temperatura controlada, estipuladas ao experimento – 60, 135, 150 e 177 ºC (Figura 31 b).

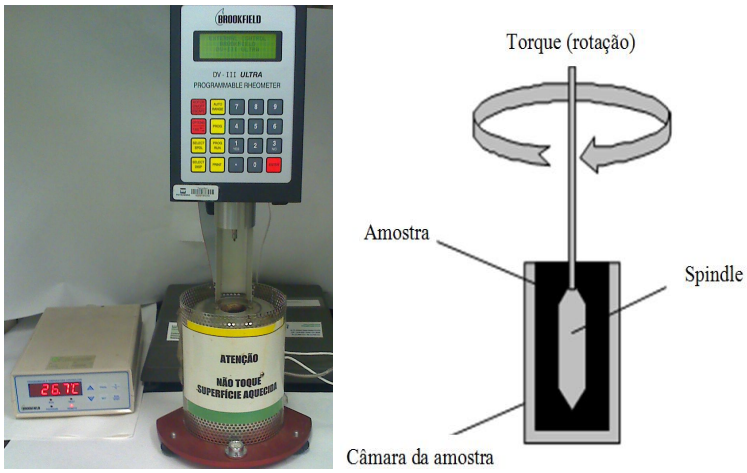

Figura 31: a) Viscosímetro rotacional Brookfield b) Operação do viscosímetro.
Fonte: Pesquisa de campo, 2010.

3.2.3.10 Viscosidade Saybolt Furol nas temperaturas 135 °C, 150 °C e 177 °C

As consistências indicadas para as operações de mistura com os agregados, espalhamento e compactação são medidas em termos de viscosidades. O método empírico, em segundo Saybolt Furol (SSF), seguiu a norma ASTM E 102, medindo-se o tempo de

escoamento de 60 ml de amostra através de um orifício calibrado, sob condições controladas. Este tempo é corrigido por um fator e registrado como a viscosidade àquela temperatura.

3.2.5 Reômetro de cisalhamento dinâmico – DSR

A influência dos materiais adicionados ao ligante asfáltico no comportamento elástico e viscoso foi avaliada por meio do módulo de cisalhamento elástico, G' (ω), e do ângulo de fase tan (δ).

Os ensaios reológicos foram realizados utilizando um reômetro TA Instruments Asphalt Rheometer CSA II, com aquecimento feito por um circulador de água, marca Julabo, modelo FS 18 (Figura 32), mantendo a temperatura de operação do experimento a 60°C com um computador interligado ao reômetro com um software do próprio reômetro capturou e tratou os dados obtidos no experimento.

Figura 32. Reômetro de Cisalhamento Dinâmico – DSR.
Fonte: Pesquisa de campo, 2010.

3.2.5.1 Ensaios Reológicos no Regime Oscilatório

As amostras foram submetidas aos ensaios de cisalhamento no modo oscilatório a fim de determinar os módulos de armazenamento e de perda. Neste, o rotor não está mais girando continuamente em uma direção, mas sendo girado, alternadamente, sendo assim, amostras de fluidos viscoelásticos e mesmo de sólidos não serão mecanicamente perturbadas e nem suas estruturas internas serão rompidas durante um teste dinâmico.

Foram determinados o módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G"), o componente em fase do módulo complexo (G*) e o ângulo de fase (δ). Para tanto, utilizou-se a varredura de frequência no intervalo de 0,1 a 40 Hz a 60 °C, com uma taxa de cisalhamento igual a 0,1 s^{-1} para cada tipo de asfalto, confome metodologia descrita na ASTM D 7175.

3.2.5.2 Ensaios Reológicos no Regime de Fluxo Permanente

Em regime permanente, utiliza-se uma rotação contínua para aplicar uma deformação e fornecer uma taxa de deformação ou taxa de cisalhamento constante. Geralmente, as medidas são realizadas em uma faixa de taxas de cisalhamento, para estudar o efeito do cisalhamento sobre a amostra. Esse tipo de medida fornece informações importantes sobre tensão crítica, viscosidade, comportamentos pseudoplásticos e tixotrópicos e pode predizer como materiais se comportam em situações reais de processos como: bombeamento, agitação e extrusão.

Os ensaios de viscosidade em fluxo contínuo foram realizados sob o modo estacionário sob a temperatura de 60 °C na faixa de cisalhamento de 0,1 a 1200 s^{-1}.

3.2.5.3 Ensaios Reológicos no Regime de Fluxo Transiente

Estudos primários do comportamento viscoelástico dos ligantes asfálticos utilizaram ensaios de cisalhamento em regime transiente, considerados os primeiros estudos do comportamento viscoelástico dos ligantes asfálticos em regime transiente, também denominado fluência. Nesse sentido, foram medidas das características de viscosidade, obtidas em regime de fluxo transiente.

As amostras foram submetidas a um ensaio de fluência, na temperatura de 60 °C, com aplicação de tensões de cisalhamento de: 100, 500, 1000 e 5000 Pa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da Fibra da Castanha de cutia - FCC

As fibras lignocelulósicas da castanha de cutia (FCC) utilizadas neste trabalho foram caracterizadas quanto à celulose total, lignina total, extrativos totais, umidade, cinzas e sílica. Adequou-se ainda a sua granulometria similar à do polímero SBS, com a finalidade de uniformizar a textura dos modificadores (exceção à gordura da ucuúba) e manter a distribuição dos agentes modificadores no ligante. As caracterizações foram feitas com as amostras livres de umidade, cujos resultados encontrados referem-se aos valores médios encontrados. Igualmente constam na Tabela 6 os valores encontrados presentes na literatura para outros tipos de fibras (as principais fibras utilizadas estão representadas na Tabela 6).

Composição	Castanha de cutia	Coco*	Sisal**
Granulometria (mm)	Retida na # 0,297	-	-
Celulose Total (%)	56,78	36 - 43	83,75
Lignina Total (%)	33,26	41-45	6,97
Extrativos totais (%)	6,24	6 - 8	9,27
Umidade (%)	10,30	8 -10	11
Cinzas (%)	0,87	1,5 - 3,0	1,95
Sílica (%)	0,15	-	-

Tabela 6. Valores médios da composição da Fibra da Castanha de cutia (FCC) e valores encontrados na literatura para as fibras de coco e sisal.
Fonte: *Geethamma (1998); **Salazar; Leão (2006).

De acordo com os dados indicados na Tabela 6, observou-se que a fibra da castanha de cutia apresentou composição próxima às encontradas na literatura para as fibras de coco e sisal. Vale ressaltar que neste trabalho a aplicação das fibras da casca do fruto da *Couepia edulis* (Prance) está sustentada principalmente nos valores da lignina (33 %). Tal valor é

superior ao de sisal (7 %), mas inferior ao de coco (41 a 45 %), que confere uma maior resistência e dureza ao material de interesse. Isso porque o alto conteúdo de lignina é responsável por propriedades como resistência às intempéries, como a fungos e bactérias, qualidades bastante adequadas para uma matéria-prima quando empregada em reforços (RAZERA, 2006). Já a celulose é a principal responsável pela cristalinidade das fibras, sendo também a principal responsável pelas propriedades mecânicas destas. De acordo com os dados da Tabela 6 tem-se que o valor encontrado para a fibra FCC mostrou-se elevado e próximo aquele alusivo para a fibra de coco, todavia menor relativo à fibra de sisal.

Em relação aos extrativos totais, verificou-se que há presença de substâncias corantes na fibra da castanha de cutia, evidenciados durante o ensaio utilizando solvente orgânico, porém os mesmos somente coloriram os extrativos quando extraídos em solução de etanol-tolueno. Não foi constatada a coloração do solvente em extrativos solúveis em álcool e água (Figura 33).

Os dados da Tabela 6 mostraram, igualmente, que os valores de extrativos totais para a fibra FCC não diferiram significativamente em comparação às fibras presentes da literatura, mas que predizem os valores propostos para extrativos de madeira, visto que esta classe é rica em substâncias orgânicas de baixa massa molar que são responsáveis pela coloração de vários grupos funcionais, tais como: terpenos, terpenóides, flavonóides, quinonas e taninos (FAGURY, 2005).

Figura 33. Análise de extrativos com solução de etanol-tolueno da fibra da castanha de cutia.

Atinente aos teores de umidade apresentados na Tabela 6 observou-se valores para a FCC análogos às fibras de coco e sisal. Entretanto, tais valores não se mostraram satisfatórios enquanto presente em matéria-prima modificadora de ligantes asfálticos, devido incompatibilidade com os mesmos, e desta forma será necessário a realização de um pré-tratamento de secagem da fibra para que não haja interação da água presente com o CAP, a fim de que não haja problemas relacionados à segurança na manipulação das amostras modificadas.

Constatou-se, também, que relativo aos teores de cinzas para as fibras: indicou pouca variação entre si, a presença baixos teores de elementos minerais, favoráveis do ponto de vista de reaproveitamento energético das fibras, bem como menor teor de resíduos.

Os valores encontrados para a porcentagem de sílica nas amostras de FCC não destoaram dos valores presentes na literatura. No caso do teor de substâncias inorgânicas, resultantes da incineração de material submetido à análise química, indica a presença de elementos minerais, pois ao serem calcinadas eliminam seus constituintes orgânicos, resultando apenas os compostos inorgânicos e a sílica (NOGUEIRA et al., 1996).

Tendo em vista os resultados apresentados verificou-se que o uso da fibra da Castanha de cutia (FCC), pode ser utilizado como alternativa de grande importância tecnológica por ser uma fonte renovável, reciclável, biodegradável e de baixo custo, sendo respeitadas apenas as características de umidade, visto que isso seria um inconveniente para a sua utilização na modificação de ligantes asfálticos, cuja solução seria a realização de uma pré-secagem das mesmas, tornando assim o uso desta fibra como agente modificador possível e, além das melhorias proporcionadas ao CAP, contribuiria para o desenvolvimento da região amazônica, pois é uma matéria prima abundante, cujas cascas são configuradas como passivo ambiental e possui propriedades viáveis para a sua utilização.

4.2 Análise térmica

As análises térmicas são definidas como sendo métodos nos quais se mede a variação de uma determinada propriedade física de uma amostra em função do tempo ou da temperatura e nesta pesquisa foram utilizadas as técnicas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a fim de obter informações sobre o comportamento, bem como a degradação e transições dos ligantes modificados nas condições de uso e processamento.

4.2.1 Termogravimetria (TG)

A técnica TG é fundamentalmente aplicável quando se deseja acompanhar as variações de massa envolvidas com a elevação da temperatura e pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) do material em função do tempo e/ou temperatura (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Os resultados da análise termogravimétrica permitiram realizar uma avaliação da degradação dos agentes modificadores (SBS, FCC e GU), bem como dos ligantes puros (CAP 50/70) e modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) na temperatura de processabilidade (0 a 220°C) e na presença de nitrogênio, o qual possibilitará a estimativa de transições e reações químicas e, na ausência de nitrogênio, deverá simular o comportamento da amostra em ambiente aberto, permitindo considerar a variação de temperatura máxima que a mistura poderá alcançar sem que haja degradação dos materiais utilizados. Adicionalmente, a fim de conferir a temperatura de degradação dos materiais, a temperatura permaneceu em elevação até 700 °C.

Segundo BRINGEL (2006), em temperaturas elevadas o material tende a alterar sua estrutura química, bem como as propriedades físicas. Desta forma, torna-se necessária a obtenção da curva termogravimétrica destes, em condições pré-estabelecidas de varredura de temperatura, de modo a observar sua resistência ou estabilidade térmica, definida como a capacidade do material em manter suas propriedades, com a elevação da temperatura, o mais próximo possível de suas características iniciais.

A Figura 34 mostra as curvas termogravimétricas dos agentes modificadores (SBS, FCC e GU), respectivamente. As curvas foram obtidas na faixa de temperaturas entre 25 a 700 ^{o}C, em atmosfera inerte de N_2.

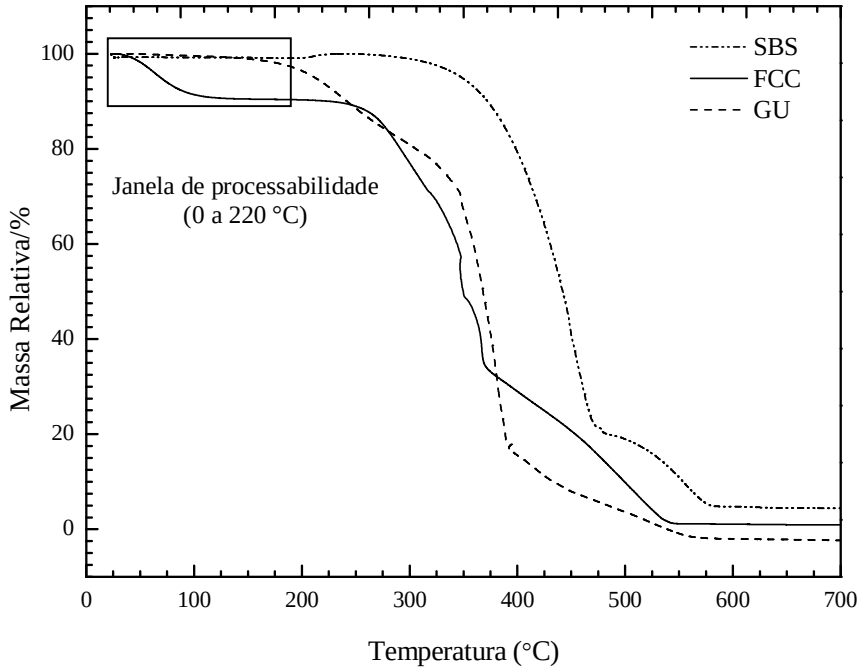

Figura 34. Curvas termogravimétricas dos agentes modificadores: Copolímero (SBS), Fibra da castanha de cutia (FCC) e Gordura de ucuúba (GU) em atmosfera de N_2. Razão de aquecimento 10 °C. Fluxo de gás: 50 mL/min.

Modificador	1° Evento (°C)		2° Evento (°C)		3° Evento (°C)	
	Ti	Tf	Ti	Tf	Ti	Tf
SBS	403	486	-	-	-	-
FCC	25	100	255	375	375	386
GU	194	343	343	401	-	-

Tabela 7. Resumo dos resultados de TG para os agentes modificadores.

De acordo com a Figura 33 e dados representados da Tabela 7, verificou-se que o polímero SBS apresentou, em atmosfera inerte, apenas um evento de decomposição, cujas temperaturas, inicial e final, foram 403°C e 486°C, respectivamente, e teor de resíduo ao término do ensaio com valor aproximado de 4,2 % massa.

Analisando, ainda, a janela de processabilidade do SBS, que compreende a variação de temperatura de 0 a 220 °C observou-se que o polímero apresentou boa resistência térmica, sendo possível utilizá-lo como agente modificador de ligantes asfálticos. Entretanto, deve ser

ressaltado que as condições térmicas excessivas empregadas no experimento, em relação às temperaturas, tiveram como alvo analisar a temperatura de degradação do polímero, visto que, quando incorporado ao ligante asfáltico poderá ser submetido a temperaturas elevadas nas etapas de vida do ligante: usinagem, armazenamento e transporte do ligante em misturas asfálticas.

Atinente à curva termogravimétrica da Fibra da castanha de cutia (FCC) representada na Figura 34, observou-se três eventos de decomposição. Inicialmente, até 100 °C, com uma pequena variação de redução de aproximadamente de 11 % em massa, atribuída à perda de umidade presente em fibras vegetais (reações de desidratação intra e intermoleculares), o que acarretaria um efeito negativo quando adicionados em ligantes asfálticos, visto que, segundo BERNUCCI *et al* (2008), o CAP não deve conter água, pois, ao ser aquecido, poderá formar espuma, causando explosões devido a dificuldade do material em liberar bolhas de água aquecida, e, ainda, ao forçar esta liberação, poderá lançar gotículas de asfalto a longas distâncias, sendo, portanto, um efeito negativo à segurança na manipulação destes ligantes. Dessa forma, alternativamente, esta fibra necessitaria de um pré-tratamento com o intuito de retirar a umidade presente nas mesmas.

Com relação aos demais eventos na fibra observaram-se uma variação acentuada a partir de 255 °C, com perda de 43 % da massa atribuída a decomposição da hemicelulose e quebra de ligações da celulose. A última etapa ocorreu a partir de 375°C, devido à decomposição final da celulose e da lignina, com teor final de resíduos de 20 %, o que segundo MARTIN *et al* (2009), é relativo à condensação dos componentes da lignina e de sua aromatização em atmosfera de nitrogênio a altas temperaturas, além da presença do conteúdo de cinzas na fibra. Ressalta-se ainda que a temperatura na qual a decomposição de massa indica o valor de 50% (decomposição da massa) é considerada como um índice da

estabilidade térmica do material. Para a amostra de FCC observou-se que esta redução da massa inicial ocorreu na temperatura de 360 °C.

ROWELL *et al* (1997), demonstraram que a composição química de fibras ligmocelulósicas influencia as suas propriedades mecânicas, bem como a estrutura física, pois o maior conteúdo de lignina e hemicelulose presente na fibra tem efeito sobre a resistência à sua tração e rigidez.

Neste trabalho, os resultados de análise térmica mostraram que a fibra apresentou boa estabilidade térmica até cerca de 260 °C, com processo de degradação em três etapas. O comportamento térmico apresentado pelas fibras da castanha de cutia, resultantes da trituração do mesocarpo do fruto, mostrou-se semelhante ao atribuído às principais fibras naturais utilizadas em pavimentação, tais como a de sisal (CHAND et al., 1987), e o coco (VARMA et al., 1986), conferindo-as como matérias-primas promissoras no que tange a novas perspectivas tecnológicas para utilização na área industrial, em especial no desenvolvimento de novos materiais

A curva TG possibilitou estimular o patamar de estabilidade da gordura de ucuúba (GU) de forma a verificar as temperaturas de decomposição correspondente. Conforme a Figura 34, o perfil termogravimétrico da gordura de ucuúba (GU) mostrou três etapas de perda de massa que podem ser atribuídas à volatilização e/ou decomposição da gordura. Inicialmente, observou-se uma perda de produtos voláteis até 200°C e em seguida três eventos associados aos processos de decomposição dos glicerídeos altamente saturados nos intervalos registrados na Tabela 1.

Segundo GURGEL (2006), a composição química desta gordura é composta por glicerídeos altamente saturados, mais resistentes à degradação, ácidos mirístico (70%), láurico (10 a 20%), oléico, linolêico, palmítico, além de compostos como alcalóides, flavonóides, lignanas – componentes fenólicos, neolignanas e esteróides. BORGES (2003), do mesmo

modo, cita que amostras constituídas de saturados possuem apenas ligações simples e conferem pouca reatividade química, tornando-as menos suscetíveis à termo-oxidação.

Ainda, atinente à Figura 34, observou-se que, na temperatura da janela de processabilidade (0 a 220°C), ocorre a perda de voláteis, contudo, não foi observado grande degradação da amostra e, portanto, configura-se como uma matéria-prima antioxidante a ser adicionada aos ligantes asfálticos, pois, além de auxiliar na correção da viscosidade, impedindo o seu aumento exacerbado, corroborará na diminuição dos efeitos do envelhecimento por oxidação nos ligantes asfálticos.

4.2.1.1 Termogravimetria dos Ligantes asfálticos

A Figura 35 e dados da Tabela 8 mostram as curvas termogravimétricas dos ligantes asfálticos: puro (CAP 50/70) e modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0), respectivamente, em atmosfera inerte.

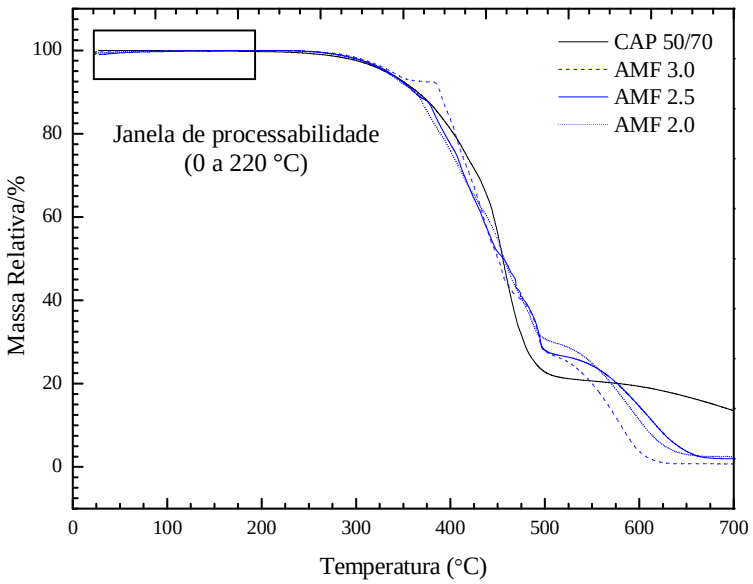

Figura 35. Curva termogravimétrica do CAP 50/70 e dos ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) em N_2. Razão de aquecimento 10 °C/ min. Fluxo de gás: 50 mL/min.

Modificador	1° Evento		2° Evento		3° Evento	
	Ti	Tf	Ti	Tf	Ti	Tf
CAP 50/70	352	492	-	-	-	-
AMF 3.0	310	377	377	389	389	441
AMF 2.5	330	468	468	515	-	-
AMF 2.0	338	491	491	592	-	-

Tabela 8. Resumo dos resultados de TG para os agentes modificadores.

Por meio da Termogravimetria dos ligantes asfálticos foi possível analisar a degradação do ligante puro (CAP 50/70) e realizar um comparativo com os ligantes modificados na temperatura de processabilidade (0 a 220°C) na presença de nitrogênio, o qual possibilitou avaliar o comportamento da amostra, bem como a temperatura de degradação da mistura.

A curva de TG para o CAP 50/70 mostrou perfil gráfico característico de apenas um evento térmico de decomposição, iniciando em 352°C (limite de estabilidade térmica) e terminando em 492°C, referente à perda de massa de 78,1%, típica de materiais orgânicos da classe de hidrocarbonetos de alto peso molecular. Conforme MOTHÉ (2009) e BRINGEL (2007) referem-se à degradação dos maltenos e asfaltenos, respectivamente.

A Figura 35 apresenta também as curvas termogravimétricas do ligante CAP 50/70, dos modificadores (SBS, FCC e GU) e dos ligantes asfálticos modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0). Evidenciou-se que, na temperatura da janela de processabilidade dos ligantes modificados (0 a 220°C), estes indicaram comportamento semelhante ao CAP 50/70 (sem a adição de modificadores) e, portanto, boa estabilidade térmica, o que garante o uso dos modificadores em condições de temperatura agressiva as quais os ligantes serão submetidos — etapas de usinagem, armazenamento e transporte.

De acordo com a Tabela 8, verificou-se que a resistência à temperatura dos ligantes modificados aumentou conforme o teor de fibra adicionado e, portanto, na ordem: AMF 2.0 > AMF 2.5 > AMF 2.0. Entretanto, observou-se que, em relação ao CAP 50/70, as temperaturas de degradação dos ligantes modificados sofreram pequena redução em temperaturas elevadas,

o que não seria um ponto negativo, visto que superam o intervalo de temperatura da janela de processabilidade dos mesmos.

4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

A técnica de análise térmica — DSC, permite obter informações acerca do comportamento de materiais nas condições de processamento - transições e reações / decomposição na temperatura do pavimento (temperatura durante o dia = 60°C) e miscibilidade dos materiais adicionados, sendo que, em cimentos asfálticos de petróleo, tais parâmetros são visualizados por meio da temperatura de transição vítrea (Tg) e frações cristalizáveis (PLANCHE *et al*., 1998), cuja ocorrência de apenas um valor de Tg reflete que os ligantes modificados apresentam miscibilidade parcial ou integral, caso obtenham resultados iguais do CAP puro.

De acordo com MOTHÉ (2009), vários autores inferem que, por meio da técnica de DSC, é possível igualmente não só obter as transições térmicas dos ligantes, relativas às frações não-cristalizáveis, como também eventos endotérmicos concernentes às porcentagens de frações cristalizáveis, designadas de parafinas (BENBOUZID & HAFSI, 2008; LUCENA *et al*., 2004; MASSON *et al*., 2005; WU *et al.*, 2008).

A Temperatura de transição vítrea (Tg) obtém-se na etapa de aquecimento do material polimérico, no qual as cadeias da fase amorfa adquirem mobilidade, resultante da mudança de conformação, sendo responsável pela determinação da temperatura de transição vítrea. Abaixo desta temperatura, não há energia interna satisfatória para admitir o deslocamento de uma cadeia em relação à outra, que passa a configurar um estado vítreo, apresentando-se o material duro, rígido e quebradiço (MOTHÉ, 2009 *apud* CANEVAROLO, 2004). Com relação aos cimentos asfálticos de petróleo, a temperatura de transição Tg apresenta

correlação com o Ponto de Ruptura Fraass e com o Módulo de rigidez determinado no reômetro de fluência, que são ensaios que avaliam as propriedades mecânicas das misturas asfálticas aplicadas à pavimentação (LEITE, 1999).

No que concerne às frações cristalizáveis, estas representam a parte dos compostos saturados que se cristalizam durante o resfriamento e se correlacionam com o teor de parafinas dos ligantes (LEITE, 1999).

Com o intuito de facilitar a observação das mudanças relativas às propriedades físicas em decorrência da adição dos modificadores, curvas são mostradas conforme as variações de temperatura, sendo apresentadas como as Curvas de Aquecimento e Curvas de Resfriamento. Os resultados relativos à Calorimetria do CAP 50/70, dos modificadores (SBS, FCC e GU) e dos ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) constam nas Figuras 36 e 37.

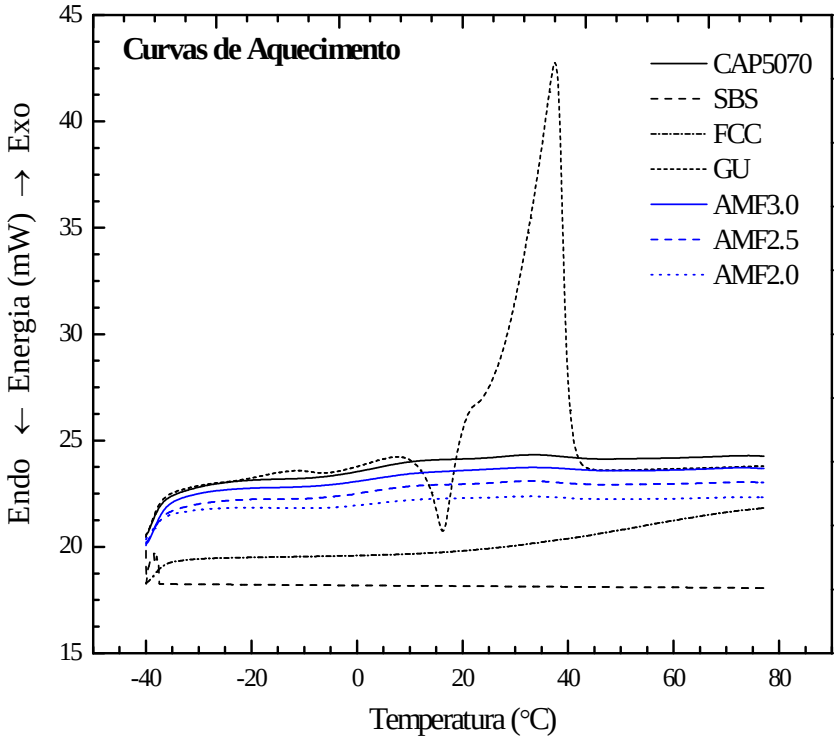

Figura 36. Curvas de aquecimento obtidas pelo DSC para o CAP 50/70 puro, os modificadores (SBS, FCC e GU), ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) durante o aquecimento.

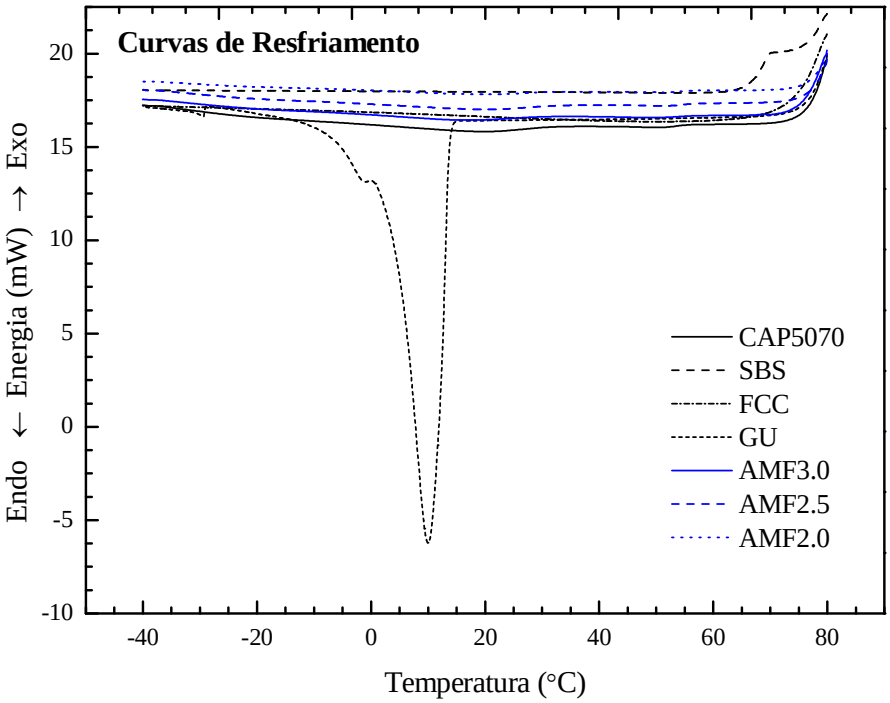

Figura 37. Curvas de resfriamento obtidas pelo DSC para o CAP 50/70 puro, os modificadores (SBS, FCC e GU), ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) durante o resfriamento.

É preciso salientar que nessa análise só será possível avaliar a miscibilidade entre o SBS, o CAP 50/70 e a gordura de ucuúba - GU, visto que a fibra não reage quimicamente com o CAP pela sua natureza química diferente, sendo que só seria possível tal reação se a molécula da fibra fosse desestabilizada ou transformada.

De acordo com as Figuras 36 e 37, nas temperaturas de ensaio (-40 °C a 80 °C) propostas com o intuito de simular as possíveis variações de transição/decomposição da matéria ocorridas no pavimento, cuja temperatura máxima é de 60 °C, não foi possível verificar eventos significativos para o CAP 50/70 e para os ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0). Relativo aos modificadores adicionados a gordura de ucuúba, apresentou resultados que podem ser correlacionados à oxidação e decomposição termo-oxidativa da mesma.

O CAP 50/70 não indicou um primeiro pico de cristalização/ ponto de fusão, o que já era esperado, pois este é rico em asfalteno, apresenta estrutura amorfa (reunião das moléculas desorganizada) e, devido a sua configuração, impede um empacotamento da sua estrutura molecular.

A curva de DSC obtida para o polímero SBS apresentou dois eventos: a) o primeiro a -38,6 °C, atribuído à transição vítrea (Tg) do SBS e determinada na curva de aquecimento, sendo mostrada na Figura 36 compreendendo a faixa de temperatura de -40 °C a 80 °C e b) o segundo exotérmico a 70,36 °C, concernente à reorganização das moléculas do polímero.

De acordo com a literatura, as transições térmicas observadas para o polímero do tipo SBS são Tg a -95°C e Tg a 100 °C, pois neste tipo de material polimérico constituído de estruturas em blocos, ocorrem duas Tgs. A primeira alusiva aos blocos polibutadieno (PB), em torno de -90 °C, acima da qual a fase PB apresenta flexibilidade, ainda que, em temperaturas muito baixas se correlacione à de utilização do ligante asfáltico. A segunda Tg é característica do poliestireno (PS), na qual, inferior a esta o polímero adquire rigidez, tornando-se capaz de agir como pontos de ligação de cadeias de polibutadieno, evitando-se o escoamento destas e conferindo elasticidade ao polímero. Observou-se, ainda, uma transição exotérmica em torno de 375 °C, referente à oxidação das ligações duplas dos blocos de polibutadieno, o que beneficia o processo de degradação do polímero (SILVA *et al*, 2009).

Dessa forma, SILVA *et al* (2009) verificaram que, correlacionando as temperaturas de transição vítrea do copolímero SBS com as temperaturas de trabalho do pavimento (Figura 38), verifica-se que esta temperatura do asfalto situa-se entre as temperaturas de transição vítrea do bloco de PB e do bloco de PS, ou seja, na faixa em que o polímero apresenta características elastoméricas, conferindo ao ligante asfáltico modificado maior resistência e elasticidade que o CAP 50/70, resultante da dispersão dos domínios rígidos de PS dispersos na matriz do PB.

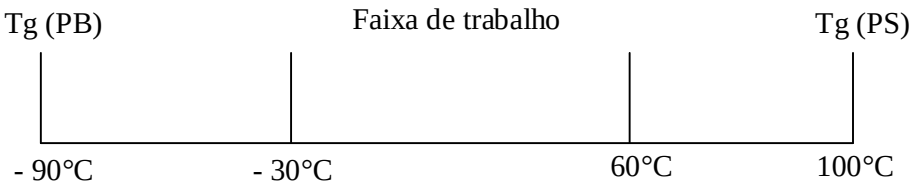

Figura 38. Faixa de temperatura de um pavimento asfáltico e temperaturas de transição vítrea do polímero modificador SBS.
Fonte: SILVA *et al*, 2009.

Com relação à Fibra da Castanha de cutia (FCC), verificou-se que, na faixa de temperatura de -40°C a 80°C, não foi observada transições resultantes de Temperatura de transição vítrea ou de frações cristalizáveis.

Os resultados obtidos pelo DSC permitem avaliar efeitos como a oxidação e a decomposição termo-oxidativa de óleos e gorduras por meio de reações exotérmicas, mudanças entálpicas e, assim, podem ser aplicadas para a determinação da estabilidade oxidativa ou da resistência termo-oxidativa de matérias gordurosas.

Segundo JUNIOR (2010), a análise quantitativa, analisada por Cromatografia Gasosa (CG), da gordura de ucuúba permitiu identificar como componentes principais 4 ácidos graxos saturados e 2 insaturados de estrutura química dos ácidos saturados: caprílico (C 8:0), láurico (C 12:0), mirístico (C 14:0) e palmítico (C 16:0) e os insaturados: oléico (C 18:1) e linoléico (C 18:2). Sendo que a maior proporção obteve-se para o ácido láurico (C 12:0).

Nesse sentido, observou-se o primeiro evento endotérmico, visualizado nas curvas de aquecimento (Figura 36) e de resfriamento (Figura 37) sob as temperaturas 37,42 °C e 10,53 °C, respectivamente, referentes à faixa de ponto de fusão dos triacilgliceróis insaturados presentes na gordura de ucuúba, cuja concentração é prioritariamente de ácido oléico (C 18:1) e linoléico (C 18:2). Entretanto, como a presente gordura apresenta, majoritariamente, ácidos

graxos saturados, indicativo de menor susceptibilidade e, portanto, adquirem melhor estabilidade à oxidação.

Para a gordura de ucuúba, observou-se fusão dos seus componentes, porém, relativo à miscibilidade com o CAP 50/70, notou-se que a gordura não consegue recristalizar no CAP devido às características amorfas do cimento asfáltico.

A análise pelo DSC mostrou igualmente que na temperatura do ensaio os ligantes modificados não foram influenciados significativamente em relação ao CAP 50/70, contudo, houve uma melhora revelada pela diminuição da energia, com menor valor, conforme aumento do teor do polímero SBS. Os asfaltos modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) apresentaram curvas com comportamento semelhantes ao ligante puro, indicando que os modificadores não mostraram nenhum evento característico de cristalização de parafinas para este asfalto, sugerindo miscibilidade dos modificadores (SBS, FCC e GU) com o ligante CAP 50/70.

4.4 Ensaios Tradicionais

Neste item são apresentados os resultados dos ensaios de especificação dos ligantes, puro (CAP50/70) e modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0). A escolha destes teores foi considerada visando não aumentar excessivamente a viscosidade e elasticidade, visto que a ocorrência destas poderia atribuir características não favoráveis para o revestimento. Salienta-se, ainda, que os modificadores desta pesquisa tiveram as seguintes finalidades:

- Polímero SBS: atuar na melhoria do módulo elástico,

- Fibra da *Couepia edulis* – FCC: por se tratar de um material lignocelulósico, resultante de um passivo ambiental, atuará no endurecimento da mistura, sem afetar o módulo elástico imposto pelo SBS de modo a reduzir a presença de agregados graúdos na mistura asfáltica, visto que a região é carente deste material.

- Gordura de ucuúba – GU: agir como aditivo extensor, com a finalidade de reduzir a viscosidade, diminuir a tensão superficial do ligante e permitir melhor molhabilidade com os agregados.

Os resultados são apresentados em forma de tabelas e gráficos. Os testes foram realizados em duplicata e os valores obtidos constituem-se em médias. Com o intuito de ajustar os ligantes modificados às especificações estabelecidas pela ANP, compararam-se os valores obtidos com as especificações para o CAP 50/70 e CAP 30/45.

4.4.1 Envelhecimento oxidativo em Estufa de Fino Filme Rotativo – RTFOT

O envelhecimento oxidativo de ligantes asfálticos, demonstrado, entre outros, pela elevação de sua consistência, é um dos desafios que despertam maior interesse nas pesquisas de asfaltos. Nesse sentido, o Forno de Filme Fino Rotativo (RTFOT), permitiu simular o envelhecimento por oxidação e evaporação, bem como medir os efeitos do envelhecimento nas alterações das características da Penetração, Ponto de amolecimento, ductilidade, antes e após RTFOT, e a variação em massa do ensaio.

A variação em massa obtida neste ensaio determina a perda de voláteis ocorrida durante a etapa de envelhecimento, simulando os processos de mistura e aplicação. Dessa forma, alguns ligantes também apresentaram as características de ganho de massa, evidenciados pela oxidação. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9 e ilustrados no Gráfico 1.

Variação em % Massa - após RTFOT					
Especificações		**Amostras**			
ANP - CAP 50/70	**ANP CAP 30/45**	**CAP 50/70**	**AMF 3.0**	**AMF 2.5**	**AMF 2.0**
0,5 máx	0,5 máx	0,052	-0,039	-0,096	0,019

Tabela 9. Resultados da Variação em massa após RTFOT para os ligantes: puros e modificados.

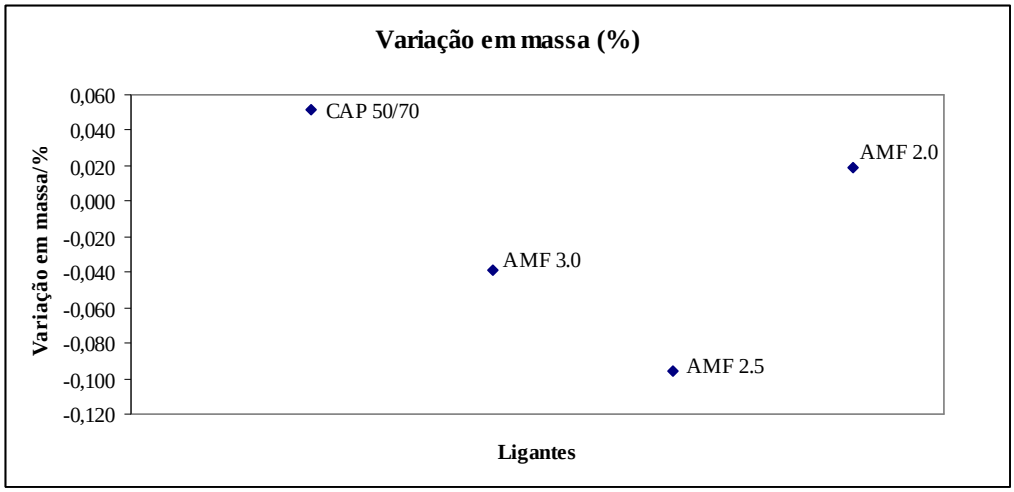

Gráfico 1. Variação em % em massa para os ligantes: puro e modificado, após RTFOT.

De acordo com a Tabela 9 e ilustração no Gráfico 1, o ligante puro - CAP 50/70, apresentou elevado ganho de massa em relação às amostras modificadas, o que sugere maior volatilização dos componentes do cimento asfáltico, como no caso dos aromáticos, durante os ensaios em laboratório, sendo compensada, em seu comportamento, pela melhora de outras características (MORILHA, 2004). Entretanto, tal resultado enquadrou-se nos limites estabelecidos pela ANP, cujo limite máximo é de 0,5 %.

Referente aos ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0), de acordo com a Tabela 9, as Variações em Massa após análise em RTFOT, ao mesmo tempo, atenderam às especificações estabelecidas pela ANP tanto para o CAP 50/70 como para as aplicadas ao CAP 30/45, demonstrando que estes parâmetros não representam problemas pela adição do polímero (SBS), da fibra da casca da castanha de cutia e do aditivo extensor, evidenciados pelos menores valores em comparação ao ligante puro.

Não obstante, observou-se uma tendência de aumento de perda de massa com o incremento de teores do polímero SBS (AMF 3.0 e AMF 2.5), pois houve um decréscimo em comparação ao ligante puro, indicando uma redução na massa original, o que pode estar

relacionado à perda de voláteis do polímero, ou ainda, de alguns componentes orgânicos do material asfáltico (hidrocarbonetos), dos componentes da fibra ou mesmo do processo degradativo das amostras (JUNIOR, 2006).

Os resultados obtidos por MORILHA (2004) atribuem ainda, as variações de massa para os ligantes modificados, pelo uso de compatibilizante em suas composições, visto que óleos aromáticos resultam em ligantes asfálticos mais suscetíveis ao envelhecimento, neste caso, verificou-se que a Gordura de ucuúba, utilizada como aditivo extensor, influenciou tal parâmetro para as amostras modificadas.

Os resultados obtidos nos ensaios de Penetração, Ductilidade e Ponto de amolecimento das amostras após o ensaio de RTFOT são apresentados a seguir, objetivando realizar uma melhor discussão para estes parâmetros, com um comparativo antes e após análise do envelhecimento.

4.4.2 Penetração

O ensaio de Penetração permite medir a consistência de materiais asfálticos, classificando-os de forma tradicional. Os resultados do ensaio de Penetração, antes e após o ensaio de envelhecimento (RTFOT), são apresentados na Tabela 10 e ilustrados no Gráfico 2.

De acordo com ODA (2000), a adição de polímeros resulta na redução dos valores de penetração do ligante, acarretando aumento da consistência do material modificado proporcionalmente ao teor de modificadores adicionados (ODA, 2000). Desta forma, observa-se uma relação direta com a capacidade de deformação destes, visto que asfaltos muito duros tendem a trincar em baixas temperaturas e, contrariamente, valores baixos de penetração facilitam o escorrimento em altas temperaturas.

Condição	Penetração					
	Especificações		Amostras			
	ANP - CAP 50/70	ANP CAP 30/45	CAP 50/70	AMF 3.0	AMF 2.5	AMF 2.0
Antes (0,1 mm)	50 a 70	30 a 45	58,0	46,5	48,5	47,0
RTFOT- Pen. retida (%)	55 mín.	60 mín.	56,8	65,59	70,1	54,25

Tabela 10. Valores de penetração para os ligantes puros, modificados e especificações.

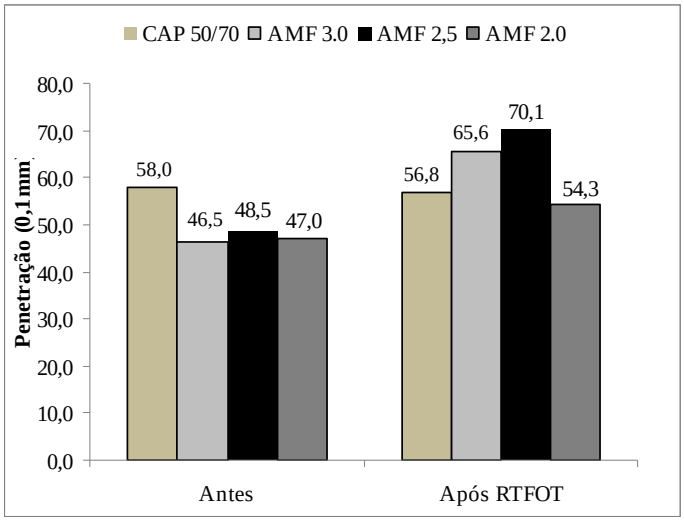

Gráfico 2. Resultados de Penetração para os Ligantes asfálticos, puro e modificado, relativos aos ensaios antes e após RTFOT (penetração retida).

Atinente aos resultados evidenciados na Tabela 10, verificou-se que o Ligante puro (CAP 50/70), apresentou resultados especificados pela ANP CAP 50/70 nas condições antes e após RTFOT. Em contrapartida, observou-se diminuição acentuada, em comparação ao material puro, nos valores da Penetração dos ligantes modificados para a condição antes do ensaio de envelhecimento, indicativo do aumento da consistência desses materiais e, portanto, maior rigidez quando adicionado às misturas asfálticas, o que acarretaria minimização da deformação e aumento da resistência ao envelhecimento.

Pelos limites estabelecidos pela ANP (CAP 50/70 e CAP 30/45), observou-se que as amostras de ligante modificado enquadrar-se-iam nas especificações, posto que seus resultados foram muito próximos aos limites estabelecidos. Aplicando-se opções alternativas, tais como o ajuste da penetração por meio do aumento do teor do aditivo extensor (Gordura

de ucuúba - GU) à mistura, o que acarretaria maior compatibilização, proporcionando a elevação dos valores de penetração e, por conseguinte, o enquadramento na ANP CAP 50/70, ou ainda, por meio da elevação destes valores pelo aumento na adição de modificadores ao asfalto, tais como o polímero SBS e a fibra de castanha de cutia, os quais efetivamente colocariam as misturas na categoria de asfaltos duros, como os da ANP CAP 30/45.

Em relação aos valores encontrados para as amostras modificados após o ensaio de RTFOT, observaram-se resultados satisfatórios às especificações exigidas ANP CAP 50/70 e 30/45, com exceção à da amostra AMF 2.0, cuja composição foi de 2% polímero SBS, 3%, gorura de ucuúba (1%) e maior teor de fibra (3%), o que acarretou maior aderência do material betuminoso às superfícies das partículas da fibra e alteração na microestrutura das amostras, resultanto desta forma, menor valor de penetração retida após RTFOT, porém, com comportamento semelhante ao do ligante puro, e características oxidativas, evidenciadas pelo ganho de massa no processo de oxidação e perda de voláteis da mistura durante o ensaio de Variação em massa após RTFOT.

4.4.3 Ponto de Amolecimento

Este ensaio permite correlacionar a temperatura de amolecimento do asfalto, aquecido sob condições especiais, com uma determinada condição de escoamento, indicando a consistência relativa a níveis de dureza dos asfaltos. Tal metodologia foi aplicada tanto para o CAP 50/70 como para as amostras com ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0), antes e logo em seguida ao ensaio de envelhecimento em RTFOT. A L e o Gráfico 3 ilustram os resultados relativos a este experimento.

De acordo com SILVA (2004), os resultados obtidos neste ensaio permitem avaliar temperatura de referência para a aplicação em pavimentação. Pontos de amolecimento

elevados são favoráveis às condições de uso, uma vez que o CAP não amolecerá em dias quentes, contudo, exigirá temperaturas maiores nas etapas de aplicação, sendo necessário controlar o ponto de fulgor com o intuito de prevenir riscos de explosão.

Condição	Ponto de Amolecimento					
	Especificações		Amostras			
	ANP - CAP 50/70	ANP CAP 30/45	CAP 50/70	AMF 3.0	AMF 2.5	AMF 2.0
Antes (°C)	46 mín	52 mín	49,8	53,0	52,4	53,3
RTFOT- Aumento (°C)	8 máx	8 máx	7,5	7,55	6,33	7,85

Tabela 11. Valores de Ponto de Amolecimento para ligantes puros, modificados e especificações.

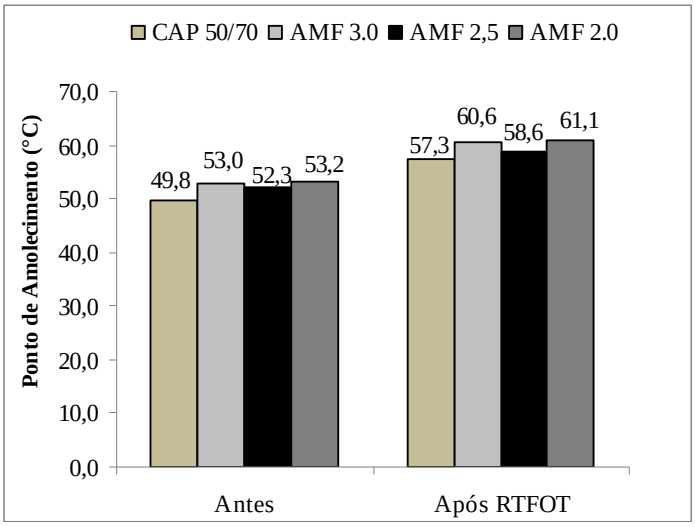

Gráfico 3. Resultados de Penetração para os Ligantes asfálticos, puro e modificado, relativos aos ensaios antes e após RTFOT (penetração retida).

A partir da Tabela 11 e visualização no Gráfico 3, constatou-se que as amostras antes e na condição após RTFOT, não apresentaram problemas quanto ao enquadramento à norma da ANP CAP 30/45 e, assim, poderiam ser especificadas como ligantes mais duros. Observaram-se, de maneira geral, que houve um aumento dos valores do Ponto de Amolecimento, resultantes: a) das interações químicas proporcionadas pelo polímero SBS, cujas características, relatadas por BRINGEL, 2006, conferem a este polímero, em temperaturas elevadas e acima do ponto de amolecimento, de ligante puro, mostrando uma malha que

envolve o ligante fluido e conservando a consistência da mistura, evitando que esta apresente fluxo viscoso; b) bem como da presença da gordura de ucuúba, que permitiu melhor compatibilização entre os modificadores e resistência à oxidação das misturas.

ODA (2000) cita que a elevação do ponto de amolecimento de asfaltos modificados por polímeros, em comparação ao ligante puro, indica aumento da resistência à deformação permanente, redução de problemas de plastificação e deformação das misturas por escoamento. Dessa forma, os resultados mostraram-se satisfatórios, garantindo a adequabilidade às condições de uso do ligante modificado, pois não amolecerá em dias quentes, sendo aplicáveis à Manaus.

4.4.4 Ductilidade

A Ductilidade visa indicar as propriedades elásticas dos materiais betuminosos, assim como, a sua capacidade em suportar grandes deformações, constituindo igualmente como uma avaliação da coesão e da resistência dos cimentos asfálticos, quando submetidos à tração e, segundo JUNIOR (2006), valores altos de ductilidade indicam asfaltos mais suscetíveis às mudanças de temperatura, ou inversamente, valores baixos sugerem pequena susceptibilidade. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 12 e ilustrados no Gráfico 4.

Condição	**Ductilidade (cm)**					
	Especificações		**Amostras**			
	ANP - CAP 50/70	**ANP CAP 30/45**	**CAP 50/70**	**AMF 3.0**	**AMF 2.5**	**AMF 2.0**
Antes (cm)	55 mín	60 mín	>100	30,2	27,7	29,4
RTFOT- Aumento (cm)	20 mín	10 mín	24	16,45	13,35	17,1

Tabela 12. Valores de Ductilidade para ligantes puros, modificados e especificações.

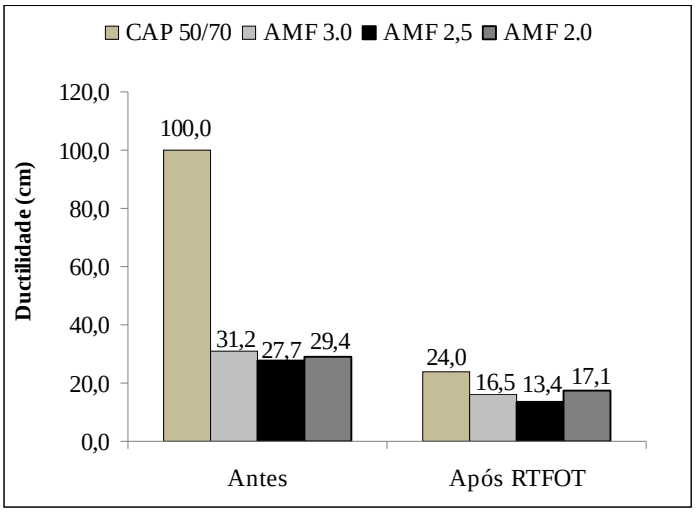

Gráfico 4. Resultados de Penetração para os Ligantes asfálticos, puro e modificado, relativos aos ensaios antes e após RTFOT (penetração retida).

Com base na Tabela 12 e ilustrações dos resultados constantes no Gráfico 4, notou-se que os resultados de Ductilidade do Ligante puro, antes e após RTFOT, enquadraram-se na especificação da Agência Nacional de Petróleo – ANP CAP 50/70. Embora as normas citadas não especifiquem ligantes modificados com materiais provenientes de fontes naturais, tais como a fibra e gordura de ucuúba, pôde-se observar que as amostras modificadas – AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0 apresentaram uma tendência geral de diminuição para esse ensaio nas condições antes e após RTFOT, indicando característica quebradiça;

A adição de materiais particulados tais como o polímero SBS e a Fibra da castanha de cutia (FCC) levam a um aumento do número de pontos concentradores de tensão no ligante asfáltico e como a fibra é um material heterogêneo e não são capazes de sofrer deformações como o CAP, não possui a capacidade de sofrer alongamento da magnitude do ligante asfáltico e assim, contribuem para o rompimento prematuro das amostras modificadas e conseqüentemente, redução acentuada da ductilidade (Junior, 2006).

Segundo LIMA (2008) *apud* FREITAS AMARAL (2007), uma baixa ductilidade pode levar à ruptura por tração do material betuminoso e, no caso das amostras após o RTFOT, a redução discreta dos valores de ductilidade pode ser explicada pelo efeito da oxidação dos

mesmos e, de acordo com as determinações das ANP (Tabela 12), as amostras depois do ensaio RTFOT podem ser enquadradas como CAP 30/45.

Conforme os resultados de ductilidade os materiais pesquisados indicaram características de susceptibilidade às fissuras, contudo, no caso da região Amazônica, a ocorrência destas patologias seria minimizada, tendo em vista que as temperaturas do pavimento são superiores 25°C durante todo o ano.

4.4.5 Ensaio de espuma, Ponto de Fulgor, Densidade relativa e Solubilidade em tricloroetileno

A Tabela 13, apresentada a seguir, mostra os resultados dos ensaios de Aquecimento a 177°C, Densidade Relativa, Ponto de Fulgor e Solubilidade em tricloroetileno para as amostras do ligante asfáltico puro (CAP 50/70) e modificado (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0).

Característica	**Unidade**	**ANP CAP 50/70**	**ANP CAP 30/45**	**CAP 50/70**	**AMF 3.0**	**AMF 2.5**	**AMF 2.0**
Aquecimento 177°C	N/A[1]	NESP[2]	NESP[2]	NESP[2]	NESP[2]	NESP[2]	NESP[2]
Ponto de fulgor	°C	235 min	235 min	300,00	295,00	282,00	281,00
Densidade relativa	N/A[1]	Anotar	Anotar	0,993	0,998	0,999	0,998
Solubilidade $CHCl_3$	N/A[1]	99,5 min	99,5 min	99,90	99,70	99,60	99,65

[1]N/A: não-aplicável; [2]NESP: não espuma.

Tabela 13. Resultados obtidos e especificações para o ligante puro e modificado.

O ensaio de espuma foi realizado com o intuito de verificar as condições de segurança do uso de asfaltos modificados, pois, segundo BERNUCCI *et al* (2006), o ligante não deve apresentar água visto que, com o aquecimento, pode ocasionar formação de espuma e conseqüentemente riscos de explosões decorrente da dificuldade na liberação de bolhas de água aquecidas, que, ao forçarem a expulsão destas, podem lançar gotículas de asfalto a

longas distancias. Nesse sentido, a presença de água no ligante poderia resultar em acidentes nos tanques e no transporte.

Como não existe um ensaio definido para a avaliação de espumas no ligante, realiza-se uma avaliação qualitativa. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 13 e baseados nas especificações vigentes da ANP para o CAP, verificou-se que as amostras, tanto o ligante CAP 50/70 como as amostras modificadas corresponderam ao estabelecido na norma, NESP, ou seja, sem a ocorrência de espuma a 177°C, (e) desta forma, não representando riscos quanto às questões de segurança no uso destas em pavimentação.

Concernente ao Ponto de Fulgor, esta medida define a temperatura na qual o cimento asfáltico apresenta tendência a inflamar com o ar na presença de uma chama sob condições especificadas. Estes resultados de modo possibilitam minimizar riscos de incêndio e explosão, associado ao transporte e manuseio do produto, pois prevêem a temperatura abaixo da qual os materiais asfálticos poderão ser manipulados sem risco de fogo, bem como se afigura como um importante indício para verificação de contaminação com produtos mais leves. Observou-se, no âmbito geral, resultados satisfatórios à pesquisa, com a ocorrência de valores próximos ao do CAP puro.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 13, observou-se, para os ligantes asfálticos modificados, um ligeiro decréscimo no Ponto de Fulgor conforme redução do teor de polímero e aumento da concentração de fibra adicionada e, por conseguinte, evidenciou-se significativa influência desta no ligante, corroborando em uma maior segurança durante a sua aplicação em serviço e usinagem.

A determinação da Densidade Relativa a 25/4°C, medida para a realização da conversão de massas em volumes, necessárias aos cálculos do teor do projeto do ligante numa mistura asfáltica também estão apresentadas na Tabela 13, onde se notou que os mesmos não

obtiveram significativas variações, indicando que os modificadores não alteraram essa propriedade.

Em termos gerais, a densidade dos ligantes da região Amazônica, contam com valores numa faixa limite variando de 0,997 a 1,000 g/cm^3 e, como a norma cita que esta densidade deverá ser apenas anotada com a finalidade de cálculo de determinação de projeto de ligante na mistura asfáltica, demonstrou-se que estes parâmetros não representaram problemas pela adição do polímero (SBS), da fibra da casca da castanha de cutia e gordura de ucuúba.

A medida da solubilidade em tricloroetileno (CH_3CCl_3) representa a atividade dos constituintes cimentantes presentes no ligante asfáltico, verificada por meio da porção insolúvel presentes nas amostras de asfalto, pois, segundo BERNUCCI *et al* (2006), o CAP é constituído, essencialmente, de betume puro, que por definição, é solúvel em bissulfeto de carbono e em tricloroetileno. Os resultados obtidos atenderam às especificações da ANP tanto para o CAP 50/70 como para o CAP 30/45, cujos valores exigem mínimo de 99,5% solúvel em tricloroetileno e, desta forma, a incorporação de material polimérico (SBS) e alternativo (fibra e gordura), não alterou o grau de pureza do ligante.

Realizando-se uma avaliação global do conjunto dos resultados atinentes aos ligantes modificados mostrados na Tabela 13, observou-se que estes não sofreram variações significativas pela incorporação dos modificadores desta pesquisa, e, ao mesmo tempo, verificou-se satisfatório atendimento às especificações exigidas tanto para ANP CAP 50/70, como ANP CAP 30/45, concernente ao ligante convencional.

4.4.6 Índice de susceptibilidade térmica (IST)

Segundo LEITE (1999), o ligante deve apresentar susceptibilidade térmica adequada na faixa de utilização da temperatura do pavimento, alta resistência à fadiga e à deformação

térmica, cujo ensaio, desenvolvido por Pfeiffer Van Doormal, expressa a variação da consistência com a temperatura na faixa de serviço nos pavimentos.

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

AIREY (2003) também cita que a modificação de asfaltos por polímeros tem sido uma solução para suprir algumas deficiências do asfalto e melhorar propriedades como a susceptibilidade térmica, resistência à deformação permanente e trincas térmicas.

Segundo JUNIOR (2006), correlacionando os resultados de Ductilidade com o IST, altos valores de ductilidade indicam asfaltos mais suscetíveis às mudanças de temperatura e, inversamente, ductilidades baixas indicam pequena susceptibilidade às variações de temperatura.

O IST pode ser definido como a expressão que relaciona a variação da consistência com a temperatura na faixa de serviço em pavimentos, onde as especificações da ANP para este ensaio recomendam uma variação de -1,5 a 0,7, indicando o seguinte comportamento para o CAP: a) valores maiores que + 1.0 sugerem asfaltos pouco sensíveis a temperaturas elevadas e tornam-se quebradiços a baixas temperaturas e b) valores abaixo de -1.0 indicam asfaltos muito sensíveis à temperatura, ou seja, amolecem rapidamente. A Tabela 14 e o Gráfico 5, mostrados a seguir, apresentam os resultados alcançados para o IST, calculados a partir dos ensaios de penetração e ponto de amolecimentos dos ligantes asfálticos.

Característica	**Unidade**	**ANP CAP 50/70**	**ANP CAP 30/45**	**CAP 50/70**	**AMF 3.0**	**AMF 2.5**	**AMF 2.0**
IST*	[1]N/A	-1,5 a 0,7	-1,5 a 0,7	-0,90	-0,65	-0,70	-0,55

* Índice de susceptibilidade térmica; [1]N/A: não-aplicável.

Tabela 14. Resultados do Índice de Susceptibilidade térmica (IST) dos ligantes asfálticos e especificações da ANP.

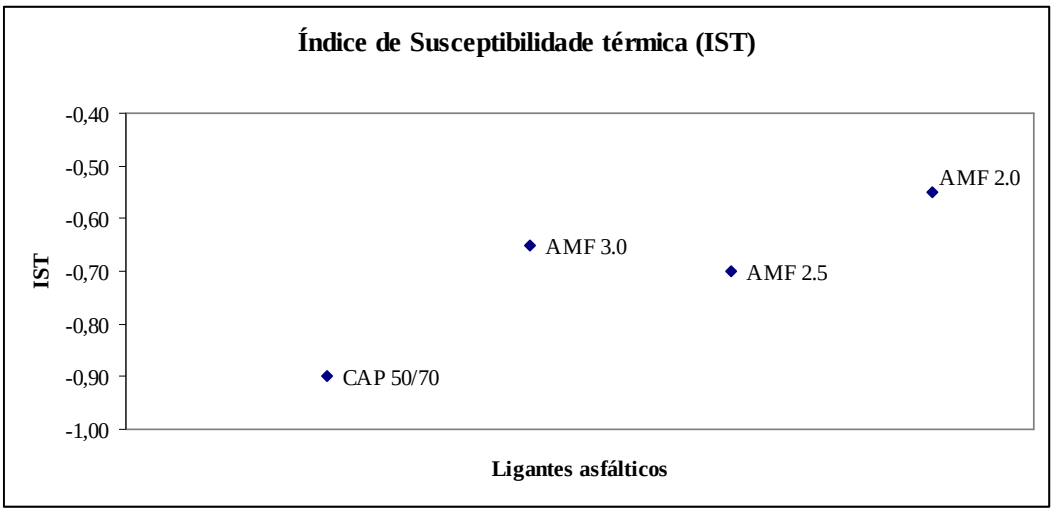

Gráfico 5. Resultados do Índice de Susceptibilidade térmica (IST) dos ligantes asfálticos.

Segundo os resultados da Tabela 14, representados no Gráfico 5, podemos observar que todos os ligantes enquadraram-se nos valores estabelecidos pela ANP, dentro da faixa de -1,5 < IST <1 e, portanto, indicaram que não são amostras susceptíveis a temperatura e poderão ser aplicadas na pavimentação de rodovias. Observou-se que as amostras modificadas apresentaram valores menores, em relação ao CAP 50/70, indicando que o aditivo extensor, com características antioxidantes, teve efeitos relevantes, sugerindo asfaltos pouco sensíveis a temperaturas elevadas.

4.4.7 Viscosidades

A medida da viscosidade tem enorme importância na determinação das consistências indicadas para as operações de mistura com os agregados, na qual deve proporcionar uma perfeita cobertura dos mesmos quando no espalhamento e aplicação em campo (BERNUCCI *et al*, 2006). Tais medidas em termos de viscosidades, ou seja, a medida da resistência ao escoamento de um fluido: pelos métodos: a) pelo viscosímetro Saybolt Furol, sendo a unidade

em segundo (SSF) e b) por meio do viscosímetro capilar ou de placas paralelas, determinando-se a viscosidade cinemática, onde a unidade é o “Poise” (P) ou Stokes.

4.4.7.1 Viscosidade Saybolt Furol nas temperaturas 135 °C, 150 °C e 177 °C

A viscosidade Saybolt Furol foi determinada com o objetivo de avaliar a trabalhabilidade dos ligantes asfálticos sob temperaturas elevadas. A Tabela 15 e o Gráfico 6 apresentam os resultados da viscosidade Saybolt Furol concernentes às amostras modificadas medidas a temperatura de 135°C, 150 °C e 177 °C.

Temperatura (°C)	Unidade	Especificações		Amostras			
		ANP - CAP 50/70	ANP - CAP 30/45	CAP 50/70	AMF 3.0	AMF 2.5	AMF 2.0
135	s	141 mín	192 mín	237,00	716,70	631,05	713,90
150	s	50 mín	90 mín	114,0	433,79	324,59	346,16
177	s	30 a 150	40 a 150	47,0	92,35	60,21	84,50

Tabela 15. Resultados da Viscosidade Saybolt Furol a 135°C, 150 °C e 177 °C das amostras de ligantes asfálticos.

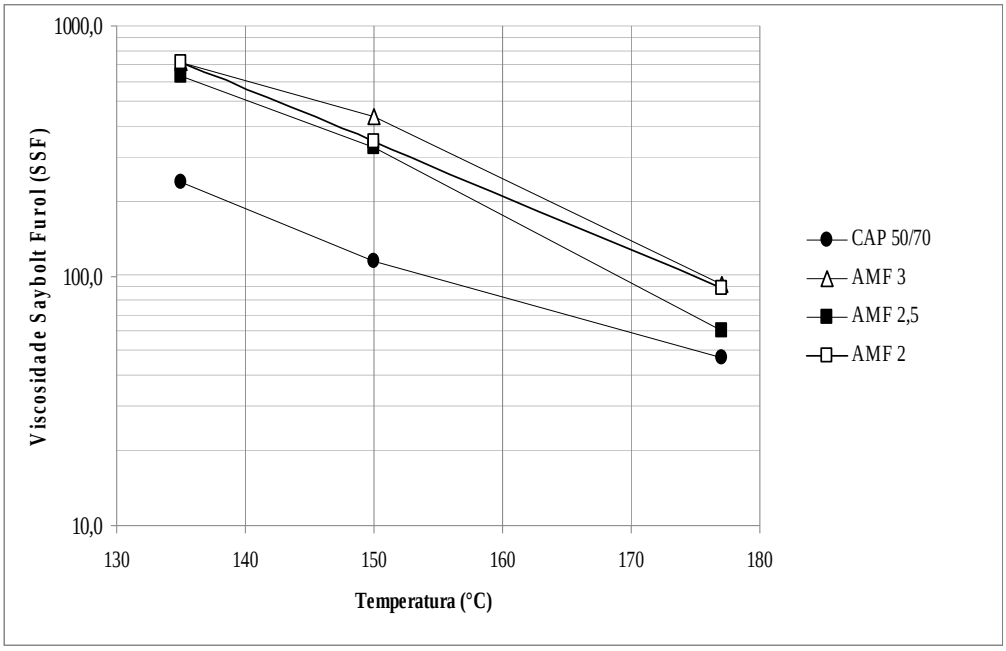

Gráfico 6. Ilustração dos Resultados de Viscosidade Saybolt Furol dos ligantes asfálticos.

A partir dos dados apresentados na Tabela 15 e Gráfico 6, foi possível verificar que as amostras modificadas (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) mostraram valores superiores à viscosidade do CAP 50/70. Tais resultados demonstraram-se compatíveis ao relatado nas literaturas pesquisadas, nas quais, segundo ALENCAR *et al* (2006), ligantes asfálticos modificados por polímeros, proporcionam viscosidades elevadas, comportamento típico de amostras alteradas.

Outro fator a ser considerado na discussão dos resultados foi quanto ao uso da Fibra da castanha de cutia (FCC), que não atuou na modificação química do ligante, mas distribui-se no CAP 50/70, por meio de uma dispersão multifásica, influenciando desta forma, a interação entre essas fases na característica de reforço deste material, pois sua distribuição auxilia na dispersão da carga que o material betuminoso pode ser submetido (WU, 2006).

No que concerne à atuação do aditivo extensor, utilizou-se uma porcentagem fixa (1% de Gordura de ucuúba) para todas as amostras modificadas a fim de verificar a influência dos modificadores asfálticos em vários teores sob efeito das características antioxidantes deste

aditivo, assim como sua atuação na redução da viscosidade, diminuindo a tensão superficial do ligante e permitindo melhor molhabilidade dos agregados pétreos utilizados em pavimentação.

MORILHA (2004) igualmente descreve que viscosidades altas resultam numa película de ligante mais espessa sobre o agregado, contribuindo de tal modo para o aumento da durabilidade da mistura asfáltica, melhoria da adesividade dos mesmos, bem como, melhor resistência à umidade e às intempéries nas misturas em campo.

Evidenciaram-se nos resultados da viscosidade nas temperaturas 135°C, 150°C e 177°C: valores mais pronunciados para a amostra AMF 3.0, cuja explicação se deve pelo maior teor de polímero SBS adicionado (3% de SBS, 2% FCC e 1% GU) e, inversamente, os resultados menores para a amostra AMF 2.0, modificada com teor reduzido de SBS (2%). Dessa forma, baseado nas considerações de LUCENA (2005), esse comportamento já era esperado, visto que os polímeros são constituídos de natureza alifática e, deste modo, tendem a solubilizar-se nas frações saturadas do ligante asfáltico, devido a existência de sequências etilênicas de elevado peso molecular, acarretando mudança nas propriedades de escoamento do material, evidenciada pela elevação da viscosidade.

Concernente aos resultados obtidos para a amostra AMF 2.5, composta de teores de modificadores iguais (2.5 % SBS e 2.5% FCC com 1% GU), notou-se resultados diferenciados em relação às amostras AMF 3.0 e AMF 2.0, principalmente na temperatura de 177°C, o que pode ser atribuído à estabilização dos modificadores na mistura pela melhor distribuição da fibra no ligante e, destarte, reduzindo a eficiência destes na elevação da viscosidade a alta temperatura.

Quanto ao ajuste destas amostras às especificações da ANP, verificou-se restrição de aplicação somente na temperatura de 177°C, cujos valores limites são de 30 a 45 para o CAP 50/70 e 40 a 150 para o CAP 30/45. Nesse sentido e baseado nos resultados apresentados as

amostras modificadas poderiam ser enquadradas na especificação ANP CAP 30/45 e, assim, serem consideradas como um asfalto mais duro.

4.4.7.2 Viscosidade Brookfield nas temperaturas 135 °C, 150 °C e 177 °C

A viscosidade Brookfield foi utilizada para avaliar a trabalhabilidade dos ligantes asfálticos sob altas temperaturas medindo-se as propriedades de consistência relacionadas ao bombeamento e à estocagem. A Tabela 16 e o Gráfico 7 mostram a dependência da viscosidade Brookfield com as temperaturas a 135°C, 150°C e 177°C.

Temperatura (°C)	Unidade	Especificações		Amostras			
		ANP CAP 50/70	ANP CAP 30/45	CAP 50/70	AMF 3.0	AMF 2.5	AMF 2.0
135	cp	274 mín	374 mín	541,2	1800,00	888,75	870,00
150	cp	112 mín	203 mín	283,6	481,95	397,50	385,84
177	cp	57 a 285	76 a 285	101,3	183,15	148,07	139,21

Tabela 16. Resultados de Viscosidade Brookfield para as amostras de ligantes asfálticos e limites das especificações vigentes.

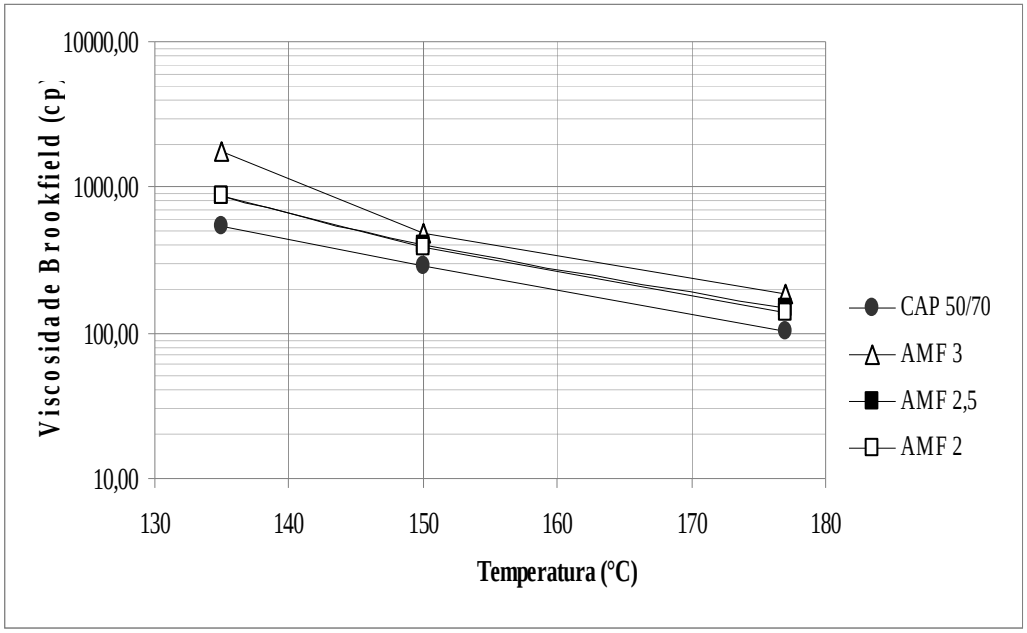

Gráfico 7. Ilustração dos Resultados de Viscosidade Brookfield para as amostras de ligantes asfálticos.

Comparando-se os valores da Tabela 16, ilustrados no Gráfico 7, com os valores estabelecidos pelas especificações propostas pela ANP, verificou-se que as amostras de ligantes asfálticos modificados apresentaram valores especificados acima do valor mínimo exigido pelas duas especificações CAP 50/70 e CAP 30/45. Contudo, como os resultados foram muito superiores aos valores limites da norma, é preferível que as amostras modificadas sejam consideradas na ANP CAP 30/45, mais consistentes, a fim de facilitar a temperatura de trabalhabilidade nas etapas de vida útil dos ligantes, pois implicará em um incremento da espessura da película sobre o agregado.

Em relação às viscosidades para os ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0), observou-se, em comparação ao CAP 50/70, redução dos valores obtidos conforme diminuição do polímero SBS e aumento da temperatura. Neste caso, (Faxina *et al*, 2004) cita que, quanto menor o teor de polímero adicionado, o efeito do aditivo extensor, nessa pesquisa a Gordura de ucuúba, tende a reduzir os valores de viscosidade nas três temperaturas do ensaio, isso porque a incorporação de óleos ou gorduras em ligante asfálticos com altos valores de material polimérico proporciona o inchamento das partículas do polímero, o que reduz a distância entre as partículas, resultado também característicos da utilização da Fibra da castanha de cutia utilizada na mistura, tendo como consequência a elevação da viscosidade das amostras.

Ainda com relação aos efeitos dos modificadores nas propriedades da Viscosidade Brookfield é possível inferir, de acordo com a Tabela 16, que a viscosidade, nas diferentes temperaturas de ensaio, é afetada de forma distinta pela temperatura e combinação destes modificadores no ligante asfáltico e, de acordo com LEITE (1999), tais resultados são esperados, ou seja, (e) a viscosidade Brookfield tende a diminuir com o aumento da taxa de cisalhamento (rotação), mostrando que se trata de materiais pseudoplásticos, como aqueles modificados por polímero SBS.

Segundo o conjunto dos resultados expostos e de acordo com o estabelecido pelas normas vigentes aplicadas na comercialização dos ligantes asfálticos da ANP, o material asfáltico modificado pôde ser aplicado, em sua maioria, na classificação da ANP CAP 30/45, como um asfalto duro e, referente aos resultados que ultrapassaram os limites impostos pela ANP, tanto para o CAP 50/70 como para o CAP 30/45, a solução seria testar um novo óleo extensor com 1,5 e 2,0% com o objetivo de elevar a ductilidade ou mesmo realizar um tratamento superficial da fibra, visto que se verificou durante a realização dos ensaios, relativa sedimentação da fibra na mistura. Entretanto, num contexto geral, os resultados foram bastante satisfatórios para os ligantes modificados, não apresentando mudanças significativas, mas, com evidência de alterações positivas quanto à resistência a deformação permanente, sendo, conseqüentemente aplicáveis como alternativa para uso nos pavimentos da capital do Amazonas.

4.5 Reologia de Ligantes

Os parâmetros obtidos a partir das análises em Reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) possibilitaram realizar um estudo das propriedades reológicas como o módulo complexo (G*) e suas componentes designadas como módulo de armazenamento ou elástico (G') e o módulo de perda ou viscoso (G''). Também foi possível obter o ângulo de fase (δ), compliância (J) e viscosidade dos ligantes: puro (CAP 50/70) e modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0), e o CAPSBS para efeito de comparação.

Tais parâmetros permitiram avaliar o desempenho destes e compreender a influência dos agentes modificadores nas características reológicas em comparação ao ligante puro na condição de análise próxima a da sua aplicação ou uso em pavimentos (60°C), considerada a

temperatura típica em uso dos pavimentos e as freqüências relacionadas às condições de tráfego que os mesmos são submetidos.

Quando se adiciona agentes modificadores ao asfalto, verifica-se o aumento do módulo elástico e a diminuição da tensão superficial, de modo a dificultar a molhabilidade. Entretanto, tais características são reduzidas com a adição do agente extensor gordura de ucuúba (GU) em todas as amostras modificadas.

4.4.5.1 Ensaios reológicos no regime de fluxo oscilatório

As propriedades obtidas por meio da análise das amostras em regime de fluxo oscilatório ou dinâmico de cisalhamento de pequena amplitude foram o módulo de cisalhamento complexo (G*) e seu componente elástico (G') e viscoso (G''), bem como o ângulo de fase, que é um indicador da quantidade relativa de deformação recuperável e não-recuperável.

O valor do módulo de perda, G'', reflete a natureza das ligações químicas que controlam as mudanças conformacionais moleculares e o deslocamento de uma molécula em relação à outra, enquanto que o módulo elástico, G', reflete a rigidez das moléculas e a sua disposição no seio do material.

Nesse contexto, o módulo cisalhante de armazenamento ou elástico, G', determinado por DSR, pode ser comparado com o retorno elástico determinado pelo método do ductilômetro. Quanto maior for o valor de G' a uma dada freqüência, maior a elasticidade do ligante. Considera-se que as freqüências de 10^{-2} a 10^{2} Hz simulam o tráfego normal e freqüências mais elevadas que 10^{2} Hz simulam o tráfego de maior velocidade. Enquanto que o módulo de perda ou componente viscoso, G'', e está associado à contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo. A variação relativa dos módulos G' e G'' em baixas

freqüências fornece informações sobre a compatibilidade das fases dos ligantes asfálticos. Os Gráficos 8, 9 e 10 mostram a relação do comportamento dos módulos elástico G' (ω) e viscoso, G'' (ω), bem como o módulo complexo G*, obtidos em regime de fluxo cisalhante.

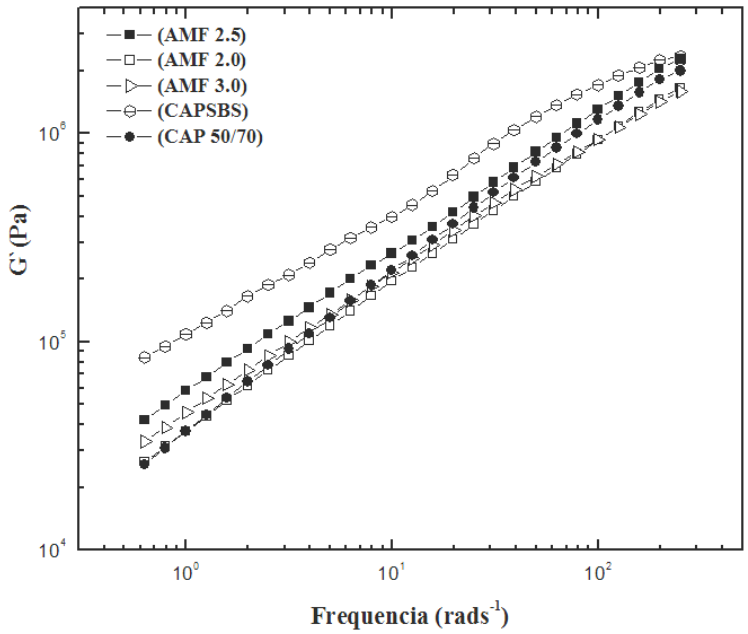

Gráfico 8. Módulo elástico, G' (ω) em função da freqüência para as amostras de CAP 50/70 e dos ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) e o CAPSBS.

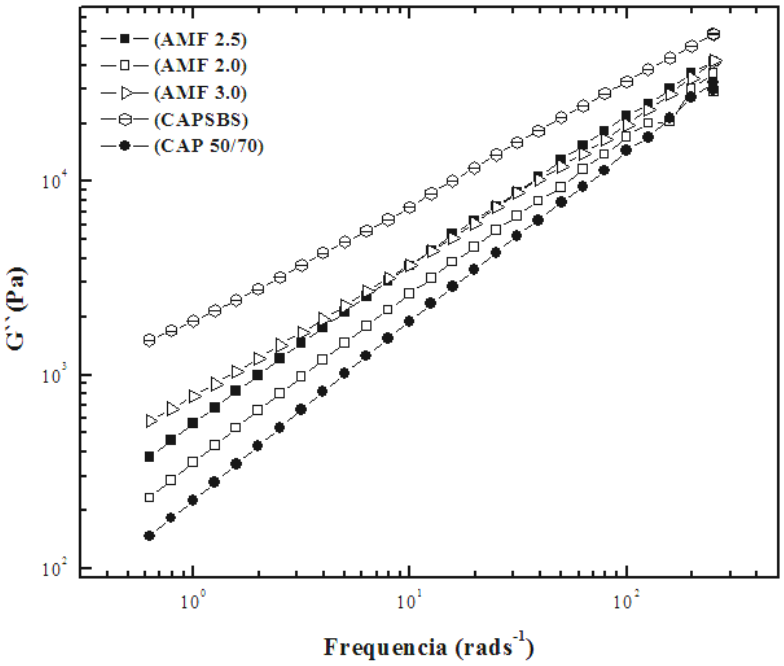

Gráfico 9. Módulo viscoso, G'' (ω) em função da freqüência para as amostras de CAP 50/70, e dos ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) e o CAPSBS.

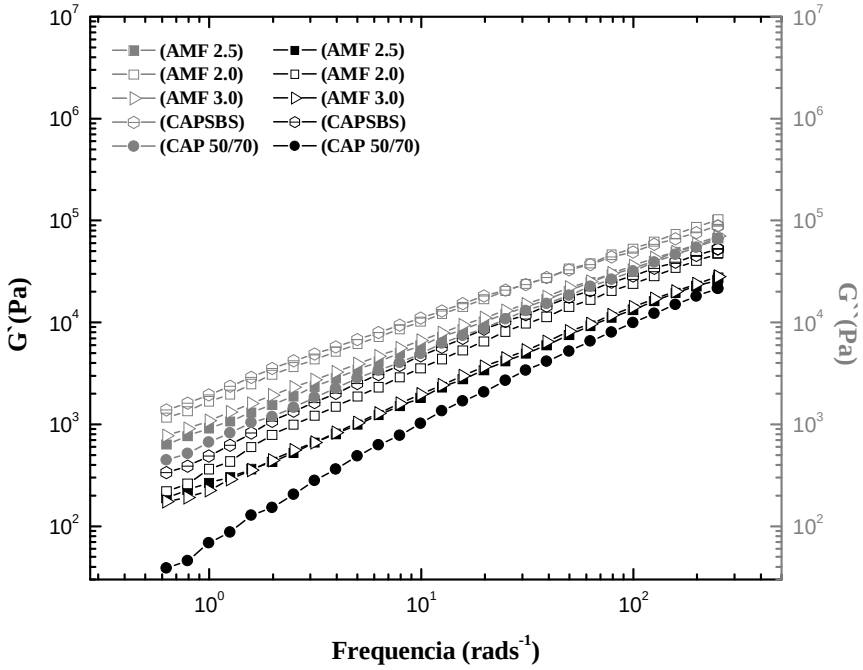

Gráfico 10. Relação entre G'e G'' em função da freqüência para as amostras de CAP 50/70, e dos ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) e o CAPSBS.

De acordo com o Gráfico 8, a análise da evolução do módulo elástico (G') mostrou sensível variação em função da freqüência para as amostras de ligantes modificados, com especial atenção à AMF 2.5, na qual apresentou resultados diferenciados evidenciados por valores superiores ao do CAP 50/70 e portanto, conferiu maior módulo de armazenamento ou elasticidade, cujo parâmetro de comparação foi o CAPSBS, com elevado G' em virtude da maior quantidade do polímero SBS (5%), que possui características elastoméricas e termoplásticas.

Tais resultados evidenciaram maior dispersão dos agentes modificadores na mistura, indicativo de que não houve miscibilidade destes no ligante puro e, ainda, maior quantidade de SBS, devido maior proximidade com o polímero. Com relação à amostra AMF 3.0, observou-se que, em baixa freqüência, adquiriu valores maiores, em relação ao CAP puro,

devido maior quantidade do polímero na amostra (3%) enquanto que a AMF 2.0 teve comportamento semelhante ao do ligante puro.

Atinente ao Gráfico 9, observou-se que os agentes modificadores influenciaram significativamente o comportamento do módulo de perda ou viscoso (G'') dos ligantes modificados conforme o teor de polímero SBS adicionado, evidenciado pelo maior resultado de módulo viscoso para a amostra AMF 3.0, e, conseqüentemente AMF 2.5 e AMF 2.0. Notou-se ainda que, altas freqüências, as amostras tendem a se encontrar, refletindo o comportamento pseudoplástico das mesmas, na qual se aproximam do CAP 50/70.

De modo geral, observou-se que o módulo viscoso foi maior que o módulo elástico (G'' > G') a partir da análise comparativa ilustrada no Gráfico 10. Esses resultados são relativamente negativos, visto que na ocorrência de deformações, estas tendem a ser permanentes, contudo, são minimizadas com a adição do polímero SBS, cujo uso nesta pesquisa foi justificado pela busca uma formulação de melhor ajuste das propriedades e que atenda uma menor viscosidade sem prejudicar a capacidade de aglutinação do CAP assim como elevar o módulo elástico das amostras modificadas com a fibra e a gordura de ucuúba, evidenciado pelo aumento significativamente do módulo elástico em relação ao CAP puro.

A presença do polímero SBS, de alto peso molecular, faz com que o asfalto apresente uma maior elasticidade, sendo assim, a sua componente elástica tende a ser maior, isto é, suporta mais a tensão a qual é aplicado, podendo armazenar mais energia. Essa característica apresentada pelo ligante modificado comprova a eficácia da adição deste agente modificador na resistência à deformação permanente.

O módulo de cisalhamento complexo (G*) é definido como a razão de cisalhamento máximo com a deformação máxima e indica a medida da resistência total e a deformação quando o ligante é sujeito a um dado carregamento. Já o ângulo de fase (δ) é conceituado

como a medida do balanço viscoelástico do comportamento do material. Os resultados para estes parâmetros estão ilustrados nos Gráficos 11 e 12.

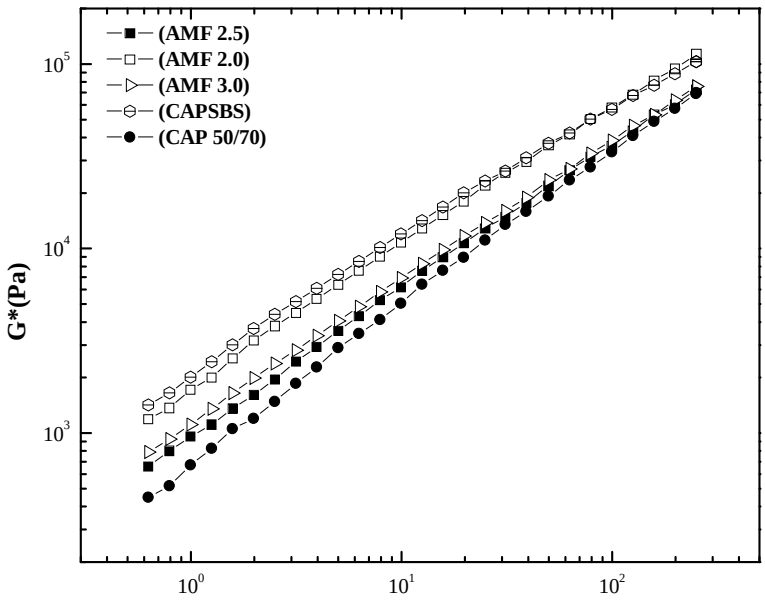

Gráfico 11. Módulo complexo G* em função da freqüência para as amostras de CAP 50/70 e dos ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) e o CAPSBS.

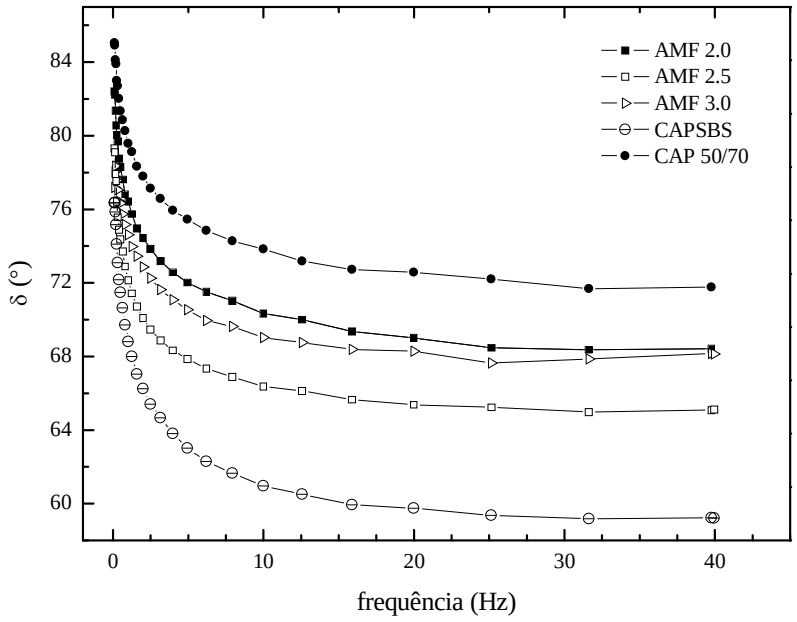

Gráfico 12. Ângulo de fase (δ) em função da freqüência para as amostras de CAP 50/70 e dos ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) e o CAPSBS.

Observando-se os Gráficos 11 e 12, nota-se um comportamento semelhante para as amostras, nos quais verificou-se um aumento linear do G* e uma diminuição, na mesma proporção, do ângulo de fase (δ) com o aumento da freqüência para as amostras de ligantes modificados estudadas na temperatura de referência 60°C.

O Gráfico 11 mostra ainda um aumento nos valores de G* mais acentuado em freqüências mais baixas (altas temperaturas), com maior destaque à amostra AMF 2.0 (com 2% SBS, 3% FCC e 1% GU), na qual o maior teor de Fibra da castanha de cutia provavelmente proporcionou a formação de uma rede constituída por uma camada adsorvida do ligante à superfície da fibra, proporcionando uma mudança na microestrutura do ligante modificado ainda pelo polímero SBS e pela gordura de ucuúba.

Para as demais amostras de ligantes modificados, observou-se comportamento semelhante, porém, tais resultados demonstraram-se linear com a elevação do teor do polímero SBS, cuja explicação para estas amostras baseou-se na formação de uma rede polimérica do ligante asfáltico, resultando maior rigidez do material em temperaturas mais altas para os ligantes modificados em relação ao CAP 50/70, em toda a faixa de frequência estudada (Bringel, 2006; Lu e Isacsson, 2001, 1999; Lewandowski, 1994; Bouldin e col., 1991). Gahvari (1997) e Newman (1998).

Com relação ao Gráfico 12, ressaltou-se uma redução acentuada dos valores do ângulo de fase (δ) na região de baixas e médias freqüências (altas temperaturas), indicando melhoria na resposta elástica, não obstante esse efeito tenha sido menos acentuado em altas freqüências, o que significa que esses polímeros proporcionam elasticidade ao ligante asfáltico (LU e ISACSSON, 2001, 1999). Na região de baixas freqüências, observa-se que não houve uma diminuição significativa dos valores de δ. O ângulo de fase é um parâmetro reológico mais sensível à estrutura física e química do que o módulo complexo, sugerindo que

esses aditivos apresentem interações químicas e/ou estruturais mais complexas com o ligante asfáltico na região de baixas freqüências (altas temperaturas).

Estes resultados conferem uma maior rigidez e elasticidade na presença de agentes modificadores. Dessa forma, em termos de parâmetros reológicos, o melhor desempenho foi apresentado para a amostra com maior teor de fibra (AMF 2.0), que apresentou elevação na elasticidade e melhoria no efeito do fluxo viscoso. O efeito desejado da modificação por polímero é originar uma rede polimérica que proporcione uma estabilidade elástica em temperaturas mais elevadas, e isso é indicado por uma diminuição no δ (RUAN *et al*, 2003).

Correlacionando os resultados de G* com δ, foi possível verificar os comportamentos abaixo (FAXINA, 2006 *apud* BAHIA E ANDERSON, 1993): à medida que a freqüência diminui, ocorre a redução gradativa dos valores de G*, ao passo que δ aumenta continuamente. O primeiro reflete uma diminuição na resistência à deformação (amolecimento), enquanto o segundo reflete uma diminuição na elasticidade ou habilidade em armazenar energia.

4.4.5.2 Ensaios reológicos no regime de flxxo permanente

Um fluxo está em regime permanente ou estacionário quando nenhuma das propriedades reológicas é dependente do tempo e dessa forma, as medidas foram obtidas em fluxo de cisalhamento simples, com apenas a componente de direção do fluxo, sendo a viscosidade a propriedade mais importante no processamento de diversos materiais como o polímero. A viscosidade do CAP 50/70 e das amostras modificadas foi examinada a partir dos Gráficos 13 em função da taxa de cisalhamento.

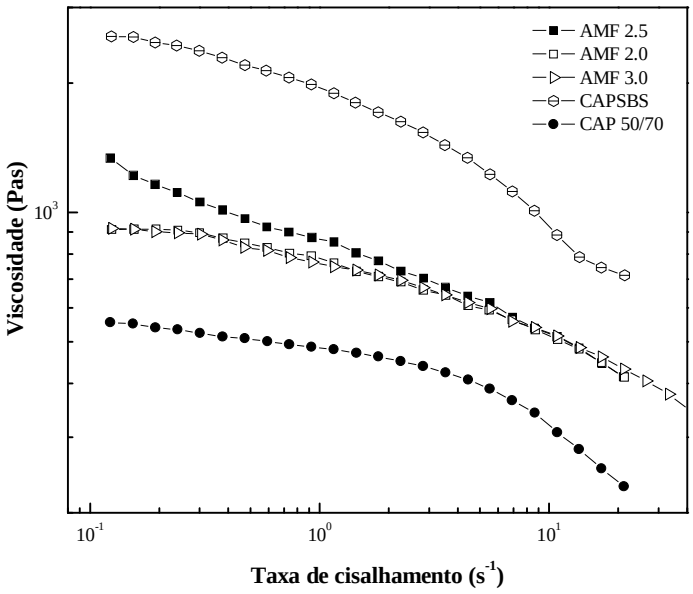

Gráfico 13. Viscosidade em função da freqüência para as amostras de CAP 50/70, CAPSBS e ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0).

De acordo com o Gráfico 16, observou-se para CAP 50/70, comportamento pseudoplástico (quando a viscosidade diminui com a taxa de cisalhamento), cujo resultado não foi satisfatório, pois, neste caso, a viscosidade tende a diminuir com o aumento da taxa de cisalhamento e dessa forma, quanto mais viscoso o material, maior será a deformação, resultante da redução dos valores da viscosidade.

Observou-se um aumento da viscosidade e o comportamento não-Newtoniano para os CAPs modificados, principalmente quando foram aplicadas taxas de cisalhamentos mais baixas, revelando-se, portanto, uma dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento. Tais resultados foram mais pronunciados para a amostra AMF 2.5, quando aplicadas taxas de cisalhamento mais baixas, o que pode ser explicado pela presença de camadas adsorvidas do ligante na superfície das partículas da fibra.

Verificou-se ainda, resultados análogos para as amostras AMF 3.0 e AMF 2.0 e, nestes casos, a adição do polímero provocou a maior elevação da viscosidade, característica típica quando da adição de um elastômero termoplástico ao ligante.

A viscosidade mais elevada dos ligantes modificados pode influenciar na resistência à deformação permanente dos revestimentos, visto que estes podem suportar temperaturas mais elevadas. A presença do óleo extensor, adicionado para corrigir os altos valores de viscosidade, e, nesse sentido, observou-se que a presença de aditivo (GU) reduziu a viscosidade das misturas quando realizada a comparação com o CAPSBS (amostra com 5% de SBS, sem a presença da fibra e do polímero), cujo resultado foi bastante pronunciado e desta forma, evidenciou-se efeito positivos da adição de GU na viscosidade dos ligantes modificados.

4.4.5.3 Ensaio reológico no Regime de Fluxo Transiente

A propriedade reológica medida em materiais quando sujeitos a um ensaio de fluência é denominada Compliância em cisalhamento (J), cujo ensaio é realizado a uma tensão de cisalhamento constante. Os Gráficos 14 e 15 apresentam os resultados obtidos para as amostras em estudo.

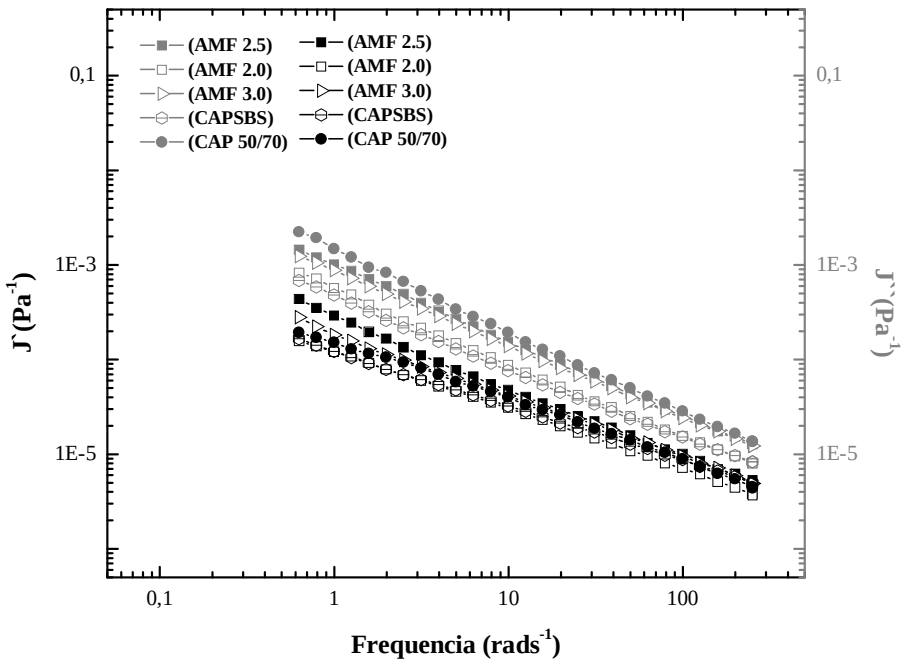

Gráfico 14. J’ e J’’ em função da freqüência para as amostras de CAP 50/70, CAPSBS e ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0).

Verificou-se a partir do Gráfico 14 que os valores das curvas apresentaram tendências comportamentais diferenciadas para as amostras de ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0), nas quais o J’ representa a flexibilidade ou a capacidade de deformação do material e o J’’ o enrijecimento das amostras modificadas, sendo possível verificar a influência dos modificadores quando relacionados a estes parâmetros, visto que o polímero SBS atuou nas características de flexibilidade, a fibra da castanha de cutia (FCC) na maior dureza e, a fim de manter o equilíbrio destas relações adicionou-se o agente extensor GU.

O mais significativo efeito da incorporação de polímero ao asfalto é a melhoria da elasticidade das amostras modificadas e, exceto para os resultados em baixas taxas de cisalhamento, nas quais se verificou maior flexibilidade para AMF 2.5 e AMF 3.0, os valores de J’ foram menos pronunciados em relação ao maior caráter enrijecido das mesmas,

proporcional ao teor de fibra, resultando em comportamento diferenciado, mesmo em altas taxas de cisalhamento para AMF 2.0, constituída de 3% de FCC.

A relação desses parâmetros corresponde à Compliância J*, cujos resultados estão apresentados no Gráfico 15.

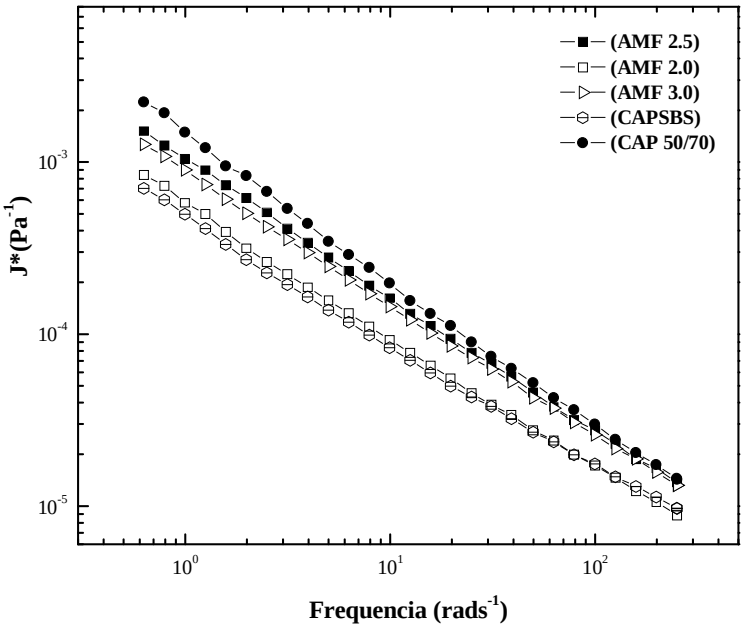

Gráfico 15. Compliância ou Fluência (J*) em função da freqüência para as amostras de CAP 50/70, CAPSBS e ligantes modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0).

De acordo com o Gráfico 15, foi possível observar para os valores de Compliância, medidos em ensaios sob regime transiente, a diminuição dos valores, em relação ao CAP 50/70, para as amostras de ligantes modificados na seqüência (AMF 2.5, AMF 2.0 e AMF 3.0), bem como para o CAPSBS à medida que se elevava a taxa de cisalhamento aplicada, característico da adição de polímero que proporcionam maior elasticidade às misturas. Desta forma, tais materiais forma caracterizados como uma maior capacidade de deformação elástica presente, possibilitando aplicar uma carga de tensão mais elevada sem que isso comprometa a estrutura do CAP em condições normais de uso.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As principais conclusões sobre o estudo realizado, bem como as sugestões visando a continuação do presente trabalho são apresentados a seguir.

5.1 Caracterização dos materiais

- O copolímero SBS apresentou: boa resistência térmica em atmosfera inerte, com a ocorrência de apenas um evento de decomposição, nas temperaturas inicial e final de 403°C e 486°C, respectivamente; teor de resíduos de 4,2 % massa; em relação às curvas de DSC dois eventos atribuídos à transição vítrea (Tg) do SBS e à reorganização das moléculas do mesmo. Portanto, demonstrou viabilidade na sua utilização como modificador de ligantes asfálticos.

- A Fibra da Castanha de cutia exibiu boa estabilidade térmica até cerca de 260 °C, sendo respeitadas apenas as características de umidade, visto que isso seria um inconveniente para a sua utilização na modificação de ligantes, cuja solução proposta seria a realização de uma pré-secagem das mesmas. Referente aos resultados de DSC, não foram observadas transições resultantes de temperatura de transição vítrea ou de frações cristalizáveis.

Observou-se ainda significativa sedimentação da fibra na mistura, mas, com aprimoramento desta por meio de um pré-tratamento superficial na fibra e posteriormente a medição da dispersão desta fibra, tornaria o uso desta matéria-prima promissora no que tange a novas perspectivas tecnológicas para utilização na área industrial, em especial no desenvolvimento de novos materiais provenientes de fonte renovável, reciclável, biodegradável e de baixo custo.

- Atinente ao aditivo antioxidante, Gordura de Ucuúba, não foi observado grande degradação da amostra e os resultados do ensaio de DSC demonstraram fusão dos seus componentes, porém, relativo à miscibilidade com o CAP 50/70, notou-se que a gordura não conseguiu recristalizar no CAP devido às características amorfas deste. Entretanto, ao ser adicionada ao CAP, auxiliou na correção da viscosidade, impedindo o seu aumento exacerbado, assim como corroborou na diminuição dos efeitos do envelhecimento por oxidação nos ligantes asfálticos.

5.2 Caracterização dos ligantes modificados

- Os ligantes modificados, na janela de processabilidade (0 a 220°C), indicaram comportamento semelhante ao CAP 50/70 e, portanto, boa estabilidade térmica, o que garante o uso dos modificadores em condições de temperatura agressiva as quais os ligantes serão submetidos — etapas de usinagem, armazenamento e transporte.

- A análise pelo DSC mostrou, igualmente, que na temperatura do ensaio os ligantes modificados não foram influenciados significativamente em relação ao CAP 50/70. Os asfaltos modificados (AMF 3.0, AMF 2.5 e AMF 2.0) apresentaram curvas com comportamento semelhantes ao ligante puro, sugerindo miscibilidade dos modificadores (SBS, FCC e GU) com o ligante CAP 50/70.

- Relativo aos ensaios de especificação ANP, os ligantes modificados apresentaram: redução nos valores de Penetração e aumento no Ponto de Amolecimento, proporcionando maior resistência ao envelhecimento, comparados ao cimento asfáltico (CAP 50/70), bem como, melhorias evidenciadas pelo aumento da rigidez e consistência, constatado nos ensaios de Penetração e Viscosidade, propiciando um acréscimo significativo da recuperação elástica e,

portanto, minimizando a parcela plástica e dominante nas patologias das vias públicas manauaras.

- Em relação aos ensaios reológicos, a análise da evolução do módulo elástico (G') apontou sensível variação para as amostras de ligantes modificados, com especial atenção à AMF 2.5.

Os agentes modificadores influenciaram significativamente o comportamento do módulo de perda ou viscoso (G'') dos ligantes modificados conforme o teor de polímero SBS adicionado, com módulo viscoso maior para as amostras: AMF 3.0 > AMF 2.5 > AMF 2.0 e, de modo geral, observou-se que este parâmetro foi maior que o módulo elástico (G'' > G'), cujos resultados mostraram-se relativamente negativos, o que proporcionaria a ocorrência de deformações, contudo, mostraram-se minimizadas com a adição do polímero SBS. Houve um aumento nos valores de G* em freqüências mais baixas, com maior destaque à amostra AMF 2.0, constatado pelo maior teor de Fibra da castanha de cutia e a ocorrência da formação de uma rede constituída por uma camada adsorvida do ligante à superfície da fibra, acarretando uma mudança na microestrutura do ligante modificado também pelo polímero SBS e pela gordura de ucuúba.

Verificou-se uma redução acentuada dos valores do ângulo de fase (δ), conferindo maior rigidez e elasticidade na presença de agentes modificadores, com melhor desempenho apresentado para a amostra com maior teor de fibra (AMF 2.0).

Observou-se um aumento da viscosidade e o comportamento não-Newtoniano para os CAPs modificados, principalmente quando foram aplicadas taxas de cisalhamentos mais baixas, com resultados mais pronunciados para a amostra AMF 2.5, explicado pela presença de camadas adsorvidas do ligante na superfície das partículas da fibra.

Evidenciaram-se ainda, efeitos positivos da adição da Gordura de Ucuúba como óleo extensor pela redução nos valores de viscosidade dos asfaltos modificados quando comparados ao CAPSBS (amostra com 5% de SBS, sem a presença da fibra e do polímero).

5.3 Sugestões para continuação da pesquisa

- Analisar as características estruturais do ligante, puro e modificado, utilizando-se métodos espectrométricos (RMN e FTIR) e microscópico (AFM);
- Fazer um tratamento superficial na fibra, bem como medir a dispersão desta no ligante;
- Estudar novas técnicas de mistura prevendo a otimização do tempo de reação e temperatura;
- Utilizar novos aditivos antioxidantes provenientes da ampla Biodiversidade Amazônica;
- Avaliar a estabilidade frente à estocagem dos asfaltos modificados;
- Pesquisar o comportamento mecânico (deformação permanente e vida de fadiga) de misturas asfálticas confeccionadas com ligantes asfálticos convencionais e adicionadas aos modificadores aqui estudados (SBS, Gordura de Ucuúba e Fibra da Castanha de cutia).

6. REFERÊNCIAS

AIREY, G. D. Rheological Properties of Styrene Butadiene Styrene Polymer ModifiedRoad Bitumens. Fuel, vol. 82, p.1709-1719, 2003.

ALENCAR, A. E. V.; Bringel, R. M.; Lucena, M. C. C.; Soares, J. B.; Soares, S. A. Efeito da Presença de Aditivos nas Propriedades Reológicas do Ligante Asfáltico Modificado por EVA. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP. 18° Encontro de Asfalto, Rio de Janeiro/RJ, 2006.

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

BAHIA, H. U.; HISLOP, W. P.; ZHAI, H.; RANGEL, A. Classification of Asphalt Binders Into Simple and Complex Binders. Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, vol. 67, p. 1-41, 1998.

BAHIA, H.U.; ANDERSON, D.A. Glass transition behavior and physical hardening of asphalt binders. Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, White Bear Lake, v.62, p.93-130, 1993.

BENBOUZID, M. & HAFSI, S. Thermal and kinetic analyses of pure and oxidized bitumens. Fuel, vol. 87, p. 1585-1590, 2008.

BERNUCCI, L.B.; MOTTA, L.G.; CERATTI, J.A.P.; SOARES, J. B.; Pavimentação Asfáltica: Formação básica para engenheiros. PETROBRAS: Abeda, 504p., 2006.

BORGES, F.C. et al . Potencial alelopático de duas neolignanas isoladas de folhas de Virola surinamensis (Myristicaceae). Planta daninha, Viçosa, v. 25, n. 1, 2007.

BOULDIN, M. G.; Collins, J. H.; Berker, A. Rheology and Microstruture of Polymer/Asphalt Blends. Rubber Chemistry And Technology, vol. 64, n. 4, p. 577- 600, 1991.

BRETAS, R. E. S.; D'Ávila, M. A. Reologia de Polímeros Fundidos. EdUFSCar, São Carlos, 2000.

BRINGEL, R. M.; Alencar, A. E. V.; Lucena, M. C. C.; Soares, J. B.; Soares, S. A. Comportamento Reológico do Ligante Asfáltico Modificado por SBS e Diluente Aromático como Compatibilizante. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás –IBP. 18° Encontro de Asfalto, Rio de Janeiro/RJ, 2006.

BRINGEL, R.M. Estudo químico e reológico de ligantes asfálticos modificados por polímeros e aditivos. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, 2007.

CANAVEROLO JUNIOR, S.V., Técnicas de Caracterização de Polímeros. Ed. Artliber Ltda, SP, 2003.

CASTRO, J. ; FIGLIUOLO, R. ; NUNOMURA, S. M. ; SILVA, L. P.; MENDES, N. B.; COSTA, M.S.T ; BARRETO, A. C. ; CUNHA, T. M. F.; KOOLEN, H. H. F. . Produção Sustentável de Biodiesel a partir de Oleaginosas Amazônicas em Comunidades Isoladas. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Brasília. Biodiesel o novo combustível do Brasil, v. 2. p. 285-289. 2006.

CASTRO, J.C. Dados obtidos em entrevista, realizada em 03/08/2010, sobre a comunidade do Roque, Manaus, Amazonas, 2010.

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

CHAND, N.; SOOD, S.; SINGH, D. K.; ROHATGI, P. K. Structural and thermal studies on sisal fibre, Journal of Thermal Analysis, London, v.. 32, p. 595-599, 1987.

CHEN, J.S., LIN, K. Mechanism and behavior of bitumen strength reinforcement using fibers. Journal of materials science 40, 87–95, 2005.

CHEN, Z., WU, S., ZHU, Z., LIU, J., Experimental evaluation on high temperature rheological properties of various fiber modified asphalt binders. J. Cent. South Univ. Technol. 15(s1): 135−139, 2008.

CORBETT L.W. Composition of asphalt based on generic fractionation using solvent deasphalting, elution – adsorption chromatography and densimetric characterization. An. Chem., v. 41, p.576, 1969.

CORTIZO, M. S.; Larsen, D. O.; Bianchetto, H.; Alessandrini, J. L. Effect of the Thermal Degradation of SBS Copolymers During the Ageing of Modified Asphalts. Polymer Degradation and Stability, vol. 86, p. 275-282, 2004.

FAGURY, R.V.G.; Avaliação de fibras naturais para a fabricação de compósitos: açaí, coco e juta. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, Brasil, 2005.

FÁVARO, S.L; LOPES, F. de Oliveira, RADOVANOVIC, E. Preparação de compósitos de polietileno pós-consumo com Fibras de sisal e estudo de suas propriedades físico-químicas e Morfológicas. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

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

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood Chemistry, ultrastruture and reactions. Berlin: Walter de Gruyter, p 615, 1989.

GAESTEL C., SMADJA R., LAMMINAN K.A. Contribution à la connaissance des proprietés des bitumes routiers. Bull. Laboratoire des Ponts e Chausées. V.466, p.85-97, 1971.

GAHVARI, F. Effects of Thermoplastic Block Copolymers on Rheology of Asphalt. Journal of Materials in Civil Engineering, vol. 9, p. 110-116, 1997.

GURGEL, E.S. Virola surinamensis aspectos morfológicos do fruto morfológicos do fruto morfológicos do fruto, semente, germinação e plântula. Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi. Ciências Naturais, Belém, v. 1, n. 2, p. 37-46, 2006.

HALWARD, A.; SANCHEZ, C. Métodos de Ensaios nas Indústrias de Celulose e Papel. Editora Brusco, São Paulo/SP, 458p, 1975.

INSTITUTO DE ASFALTO. Manual de Asfalto - Série do manual n° 4(MS-4). Lexington (EUA), 2002.

JIN, H.; Gao, G.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Sun, K.; Fan, Y. Improved Properties of Polystyrene-Modified Asphalt Through Dynamic Vulcanization. Polymer Testing, vol. 21, p. 633-640, 2002.

JOSHI, S.V; Drzal, L.T; Mohant, A.K; Arora,S.; Composites Part A: Applied Science and Manucfaturing, 2004, 35, 371.

JUNIOR, O.L.J. Gordura de ucuúba: caracterização (físico-química), preparação de biodiesel e metabólitos secundários. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Amazonas, 2008.

LEANDRO, R. C. Produção de mudas de castanha de cutia (*Couepia edulis* Prance), utilizando diferentes tipos de estacas e concentrações de AIB. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Amazonas. Manaus, 2006.

LEITE, L. F. M. Estudos de Preparo e Caracterização de Asfaltos Modificados por Polímeros. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 1999.

LEWANDOWSKI, L. H. Polymer Modification of Paving Asphalt Binders. Rubber Chemistry and Technology, vol. 67, p. 448–480, 1994.

LIMA, C.K.M.; Estudo da incorporação de Resíduo Industrial polimérico ao CAP. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Natal, Brasil, 2008.

LORENZI, H., Souza, H. M., Cerqueira; L. S. C.; *et al*. Palmeiras Brasileiras e exóticas cultivadas. Instituto Plantarum, Nova Odessa, SP, p. 44, 2004.

LU X.; Isacsson, U. Chemical and Rheological Characteristics of Styrene-Butadiene Styrene Polymer-Modified Bitumens. Transportation Research Record, vol. 1661, p. 83-92, 1999.

LU, X.; Isacsson, U. Modification of Road Bitumens With Thermoplastic Polymers. Polymer Testing, vol. 20, p. 77-86, 2001.

LUCENA, M. C. C.; Soares, S. A.; Soares, J. B. Efeito da Adição de SBS nas Propriedades Químicas e Reológicas de Asfalto Oriundo de Petróleo Brasileiro. 2° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro/RJ, p. 160-160, 2003.

MACHADO, J. C. V. Reologia e Escoamento de Fluidos: Ênfase na Indústria do Petróleo. 1° ed., Interciência, Rio de Janeiro, 2002.

MANO, E. B; MENDES, L.C. Introdução a polímeros. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2ª edição, 1999.

MARIANO, J. B. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. Dissertação de mestrado. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2001.

MARTIN, A.R.; Martins, M. A.; Mattoso, L.H.C.; Silva, O. R. R. F.; Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. Polímeros, vol.19, n.1, 2009.

MASSON, J. F.; Polomark, G.; Collins, P. Glass Transitions and Amorphous Phases in SBS–Bitumen Blends. Thermochimica Acta, vol. 436, p. 96–100, 2005.

MORALES, M. G.; Partal, P.; Navarro, F. J. Viscous Properties and Microstructure of Recycled EVA Modified Bitumen. Fuel, vol. 83, p. 31-38, 2004.

MORILHA, A. J. Estudo sobre a Ação de Modificadores no Envelhecimento dos Ligantes Asfálticos e nas Propriedades Mecânicas e de Fadiga das Misturas Asfálticas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2004.

MOTHÉ, C.G. & AZEVEDO, A.D.; Análise Térmica de Materiais. I-editora, São Paulo – SP, 300p., 2002.

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

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

MOTTA, L. M. G.; Tonial, I.; Leite, L. F. M.; Constantino, R. S. Princípios do Projeto e Análise Superpave de Misturas Asfálticas. Tradução comentada: Background of Superpave Asphalt Misture Design and Analysis. IBP, n. FHWA-SA-95-003, Petrobras, Rio de Janeiro/RJ, Brasil, 1996.

NEGRÃO. D.P. Estudo de asfaltos modificados por polímeros do tipo RET para aplicações em pavimentos. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 2006.

NEWMAN, J. K. Dinamic Shear Rheological Properties of Polymer-Modified Asphalt Binders. Journal of Elastomers and Plastics, vol. 30, p. 245-263, 1998.

NOGUEIRA, C.M.D.; MORAIS, N.M.T.; LOPES, M.F.G.; SÁ, M.J.H.C. Análises químicas em plantas medicinais. Revista Brasileira de Farmácia, Rio de Janeiro, v.77, n. 1, p. 5-6, 1996.

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

PEREIRA, A.F. O design e uso dos materiais sob uma visão ecológica. Anais P&D Design, cap IV, pg. 13-21, 1996.

PESSOA, J.D.C. LEEUWEN. O.B.G.A. BRAZ. D.C. GOMES, J.I. SILVA, S.E. KANNO,S.S. Contribuições da Pesquisa para o Beneficiamento da Castanha-de-Cutia (*Couepia eduli*s Prance) e Aproveitamento de seus Resíduos -- Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2005.

PILATI, F. Análise dos efeitos de borracha moída de pneu e do resíduo do óleo de xisto sobre algumas propriedades mecânicas de misturas asfálticas densas. Dissertação de mestrado. Universidade de São Carlos, 2008.

PINHEIRO, J.H.M., Incorporação de Borracha de Pneu em misturas asfálticas de diferentes granulometrias. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, 2004.

PINTO, S. Materiais Betuminosos (Conceituação, especificações e utilização). Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 1998.

PLANCHE, J. P.; Claudy, P. M.; Létoffé, J. M.; Martin, D. Using Thermal Analysis Methods to Better Understand Asphalt Rheology. Thermochimica Acta, vol. 324, p. 223-227, 1998.

RABÊLO, A. N. Contribuição ao Estudo da Imprimação Betuminosa das Bases Rodoviárias do Estado do Ceará. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE, 2006.

RAZERA, I.A.T.; Fibras Lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2006.

REIS, R. M. Revestimento Asfáltico Tipo SMA para Alto Desempenho em Vias e Tráfego Pesado. Dissertação de Mestrado, EPUSP, São Paulo/SP, 2002.

RIBEIRO, J.E.L.S. Flora da Reserva Ducke: Guia de Identificação da Plantas de Uma Floresta de Terra-Firme Na Amazônia Central, Manaus, INPA/DFID. p.799, 1999.

ROWELL, R.M; SANADI, A.R.; CAULFIED, D.F.; JACOBSON, R.E. Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities. In. Lignocellulosic - Plastic composites. São Paulo, USP/UNESP, p 23-51, 1997.

RUAN, Y.; Davison, R. R.; Glover, C. J. The Effect of Long-Term Oxidation on the Rheological Properties of Polymer Modified Asphalts. Fuel, vol. 82, p. 1763-1773, 2003.

SAMANOS, J. - Le rôle du bitume dans la route - Pétrole et techniques, nº 318, p. 42-47, 1985.

SANTOS, S.J. Caracterização reológica, térmica e morfológica de asfalto modificado com borracha. Trabalho de Conclusão de curso em Química Industrial. Universidade Federal de Sergipe, 2008.

SHENOY, A. Prediction of High Temperature Rheological Properties of Aged Asphalts From the Flow Data of the Original Unaged Samples. Construction and Building Materials, vol. 16, p. 509–517, 2002.

SHRP - Strategic Highway Research Program A-410. Superior Performing Asphalt Pavements (Superpave): The Product of SHRP Asphalt Research Program.National Research Council. Washington/DC, 1994.

SILVA, L.P. o emprego de óleos vegetais de espécies nativas da Amazônia na geração de energia – um estudo de caso na comunidade do Roque. Dissertação de mestrado, 2008.

SOCAL, L.S. Contribuição ao estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos, influência da adição de polímeros e comportamento frente a radiação UV. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 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.

VAN SOEST, P. J.; The Nutritional Ecology of the Ruminant. 2nd ed. Ithaca: Cornell, University Press, 1994.

VARMA, D. S.; VARMA, M.; VARMA, I. K. Thermal behaviour of coir fibres, Thermochimica Acta, Amsterdam, v. 108, p. 199-210, 1986.

VIEIRA, P. F. & WEBER, J. (Orgs.). Gestão de recursos naturais renováveis e desenvolvimento: novos desafios para a pesquisa ambiental. São Paulo: Cortez, 2002.

WEN, G.; Zhang, Y.; Sun, K.; Fan, Y. Rheological Characterization of Storage-Stable SBS Modified Asphalts. Polymer Testing, vol. 21, p. 295-302, 2002.

WHITEOAK, D. The SHELL Bitumen Handbook. 1ª ed. Reprinted, Inglaterra, SHELL, 1991.

WU, S.; ZHU, G.; LIU, G. Laboratory research on thermal behavior and characterization of the ultraviolet aged asphalt. CATS, 9252, 1-11, 2008.

YEN T F, EDERMAN J G, POLLACK S S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction. Analytical Chemistry, v.33, p.1587-1594, 1961.

YILDIRIM, Y. Polymer Modified Asphalt Binders. Construction and Building Materials, vol. 21, p. 66-72, 2007.

ZANZOTTO, L.; KENNEPOHL, G.J. Development of rubber and asphalt binders by depolymerization and devulcanization of scrap tires in asphalt. Transportation Research Record, Washington, n.1530, p.51-58, 1996.