

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
CENTRO DE CIENCIAS DO AMBIENTE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIENCIAS DO  
AMBIENTE E SUSTENTABILIDADE NA AMAZÔNIA**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E REOLÓGICA DO  
CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO UTILIZADO NA  
CIDADE DE MANAUS MODIFICADO POR BORRACHA  
MOÍDA DE PNEUS INSERVÍVEIS E POLÍMEROS**

**ANDRÉA RIBEIRO DA SILVA RODRIGUES**

**MANAUS  
2006**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
CENTRO DE CIÊNCIAS DO AMBIENTE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DO AMBIENTE  
E SUSTENTABILIDADE NA AMAZÔNIA**

**ANDRÉA RIBEIRO DA SILVA RODRIGUES**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E REOLÓGICA DO CIMENTO  
ASFÁLTICO DE PETRÓLEO UTILIZADO NA CIDADE DE MANAUS  
MODIFICADO POR BORRACHA MOÍDA DE PNEUS INSERVÍVEIS  
E POLÍMEROS**

**Dissertação apresentada ao Centro de  
Ciências do Ambiente, da Universidade  
Federal do Amazonas, como parte do  
requisito para a obtenção do título de  
Mestre em Ciências Ambientais, área de  
concentração Política e Gestão Ambiental.**

**ORIENTADORA: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Consuelo Alves da Frota**

**MANAUS  
2006**

Ao meu pai e minha mãe (in memoriam), pela oportunidade da vida; ao meu marido Miguel Rodrigues pelo apoio e incentivo, dedico.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela vida.

A profa Dra Consuelo Alves da Frota pelo incentivo e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Dra Leni Leite pela amizade e grande apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao CENPES/Petrobras pelo treinamento e realização dos ensaios no Laboratório de Asfalto.

Ao Engenheiro Adalberto Faxina e Adriana Tinoco, pelo apoio na realização dos ensaios no CENPES.

A REMAN pela doação da amostra de asfalto e realização dos ensaios.

A Universidade Federal do Amazonas pela oportunidade.

“Ó profundidade das riquezas, tanto da sabedoria, como da ciência de Deus! Quão insondáveis são os seus juízos, e quão inescrutáveis, os seus caminhos!”

Romanos 2.3

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo das propriedades reológicas e químicas do ligante asfáltico, usualmente utilizado na cidade de Manaus, e o mesmo ligante modificado pela adição de borracha moída de pneus inservíveis e polímeros, como forma de melhorar as características e desempenho dos revestimentos asfálticos locais, além de proporcionar a redução de custos de manutenção dos pavimentos. A utilização de borracha moída de pneus inservíveis tem se mostrado uma alternativa valiosa, ambientalmente e socialmente adequada podendo apresentar redução desse resíduo no meio ambiente, onde se encontram propícios ao acúmulo de água ocasionando a proliferação de vetores de doenças. Também foram estudados ligantes modificados por copolímeros SBS, SBR e EVA. A metodologia adotada foi dirigida, principalmente, para a caracterização destes ligantes em situações a que são submetidos no processo de usinagem e vida de serviço, dando ênfase a problemas usualmente encontrados na pavimentação, tais como deformação permanente, trincas por fadiga e envelhecimento oxidativo. Os ensaios experimentais foram baseados em ensaios empíricos e nas especificações Superpave. O efeito da oxidação foi verificado por equipamentos que simulam o envelhecimento sofrido pelo ligante durante a usinagem e durante sua vida de serviço, considerando no máximo dez anos de uso como pavimento. Com base nos resultados dos ensaios, constatou-se que a utilização de ligantes asfálticos modificados por polímeros e borracha moída de pneus apresenta melhoras nas propriedades reológicas e químicas dos ligantes asfálticos contribuindo para o aumento da resistência do revestimento betuminoso.

Palavras chave: Ligante asfáltico, borracha de pneus, deformação permanente, pavimento.

## ABSTRACT

In this research was made the study of the rheological and chemical properties of the conventional asphalt cements usually used in the city of Manaus and the same modified by addition with scrap tire rubber and polymers, as form to improve the characteristics and performance of local asphalt coverings. The scrap tire rubber has shown a valuable environmental and socially alternative adjusted being able to present great reductions of volume of this residue in the environment, added to the reduction maintenance costs of the pavements. Also they had been studied modified asphalts for copolymers SBS, SBR and EVA. The adopted methodology was directed, mainly, for the characterization of these asphalts in situations that are submitted in the process of mixes and life of service, have given emphasis the usually found problems in the pavement, such as permanent deformation, fatigue cracking and aging process. The adopted methodology was based on empirical tests and the Superpave specifications. The effect of the oxidation was verified by equipment that simulates the oxidative aging suffered for the asphalt during the mixes and its life of service, considering in the maximum ten years of use as floor. The results, evidenced that the use of modified asphalt by polymers and tire rubber presents improvements in the rheological and chemical properties of the asphalt contributing for the increase of the resistance of the bituminous covering.

Keywords: asphalt cement, tire rubber, permanent deformation, pavement.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> Frações derivadas do petróleo.....	15
<b>Tabela 2.2</b> Mudanças na composição química dos ligantes asfálticos após ensaios de envelhecimento.....	29
<b>Tabela 3.1</b> Características do CAP 20 segundo especificação ANP.....	57
<b>Tabela 4.1</b> Resultados dos ensaios empíricos realizados nos CAPs da REMAN e REDUC.....	69
<b>Tabela 4.2</b> Resultados dos ensaios empíricos realizados nos ligantes modificados.....	69
<b>Tabela 4.3</b> Resultados do ponto de amolecimento para ligantes antes e após envelhecimento no PAV.....	70
<b>Tabela 4.4</b> Resultados do fracionamento SARA para CAPs da REMAN e REDUC.....	71
<b>Tabela 4.5</b> Percentual de carbono aromático e saturado obtido a partir de $^{13}\text{C}$ – RMN.....	74
<b>Tabela 4.6</b> Percentual de carbono aromático antes e após envelhecimento obtido a partir de $^{13}\text{C}$ – RMN.....	75
<b>Tabela 4.7</b> Viscosidade para ligantes modificados e ligante asfáltico original.....	77
<b>Tabela 4.8</b> Resultados da temperatura em que $G^*\text{sen}\delta < 5000\text{KPa}$ .....	82
<b>Tabela 4.9</b> Classificação dos ligantes por grau de desempenho a altas temperaturas.....	83
<b>Tabela 4.10</b> Classificação dos ligantes por grau de desempenho a baixas temperaturas...	84



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Mapa de localização dos pontos de borracharias e Distribuidoras na Zona Leste da cidade de Manaus.....	3
<b>Figura 2.1</b> Estrutura típica de um pavimento.....	9
<b>Figura 2.2</b> Seção típica de um pavimento com afundamento na trilha de roda.....	12
<b>Figura 2.3</b> Processo de produção de CAP em dois estágios de destilação.....	17
<b>Figura 2.4</b> Modelo das micelas para o ligante asfáltico.....	19
<b>Figura 2.5</b> Estruturas representativas das quatro frações betuminosas: asfaltenos, saturados, aromáticos e as resinas.....	21
<b>Figura 2.6</b> Fracionamento SARA.....	24
<b>Figura 2.7</b> Representação esquemática da análise de composição química de um ligante.....	25
<b>Figura 2.8</b> Esquemas das possíveis reações que podem ocorrer durante a oxidação dos ligantes asfálticos.....	26
<b>Figura 2.9</b> Envelhecimento do ligante asfáltico nas etapas de construção e de utilização do pavimento.....	28
<b>Figura 2.10</b> Alterações na composição química do CAP após usinagem, aplicação e durante sua vida útil.....	30
<b>Figura 2.11</b> Funções químicas presentes ou formadas durante o processo de envelhecimento oxidativo de ligante asfáltico.....	33
<b>Figura 2.12</b> Resposta visco-elástica típica de um ligante asfáltico sob carregamento.....	35
<b>Figura 2.13</b> Relação entre tensão cisalhante e taxa de deformação para líquidos viscosos newtonianos e não newtonianos.....	36
<b>Figura 2.14</b> Variação do módulo de rigidez com o tempo de carga e temperatura para materiais betuminosos.....	37
<b>Figura 2.15</b> Relação entre viscosidade e temperatura para ligantes asfálticos.....	37
<b>Figura 2.16</b> Comportamento visco-elástico de materiais asfálticos a partir de ensaios dinâmicos.....	38
<b>Figura 2.17</b> Relação entre temperatura e viscosidade.....	40

<b>Figura 2.18</b>	Esquema do reômetro de cisalhamento dinâmico.....	46
<b>Figura 2.19</b>	Representação esquemática do BBR.....	48
<b>Figura 2.20</b>	Esquema da fabricação do ligante asfalto-borracha pelo processo úmido....	49
<b>Figura 2.21</b>	Representação da molécula de EVA.....	53
<b>Figura 2.22</b>	Configuração espacial do copolímero SBS.....	54
<b>Figura 3.1</b>	Frascos utilizados no ensaio RTFOT.....	59
<b>Figura 3.2</b>	Detalhe da estufa de filme fino rotativo – RTFOT.....	60
<b>Figura 3.3</b>	Esquema do vaso de envelhecimento pressurizado.....	61
<b>Figura 3.4</b>	Equipamento utilizado na determinação do ponto de amolecimento de ligantes asfálticos – Método Anel e Bola.....	62
<b>Figura 3.5</b>	Equipamento utilizado na determinação da penetração de ligantes asfálticos.....	63
<b>Figura 3.6</b>	Detalhe do spindle e do equipamento viscosímetro rotacional de Brookfield do CENPES.....	64
<b>Figura 3.7</b>	Esquema do reômetro de fluência em viga.....	66
<b>Figura 3.8</b>	Detalhe do reômetro de cisalhamento dinâmico do CENPES.....	67
<b>Figura 4.1</b>	Fracionamento SARA para os ligantes asfálticos modificados.....	72
<b>Figura 4.2</b>	Fracionamento SARA para os ligantes asfálticos modificados após envelhecimento no RTFOT.....	72
<b>Figura 4.3</b>	Fracionamento SARA para os ligantes asfálticos modificados após envelhecimento no PAV.....	73
<b>Figura 4.4</b>	Gráfico da tensão em função da taxa de cisalhamento para o CAP 20 proveniente da REMAN.....	76
<b>Figura 4.5</b>	$G^*$ em função da temperatura para CAP 20 e ligante modificado por polímeros e borracha moída de pneus.....	79
<b>Figura 4.6</b>	$\delta$ em função da temperatura para CAP 20 e ligante modificado por polímeros e borracha moída de pneus antes do envelhecimento.....	80
<b>Figura 4.7</b>	$\delta$ em função da temperatura para CAP 20 e ligante modificado por polímeros e borracha moída de pneus após envelhecimento no RTFOT.....	81
<b>Figura 4.8</b>	Parâmetro $G^* \cdot \sin \delta$ em função da temperatura.....	82

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	IDENTIFICAÇÃO DO PROBLEMA .....	2
1.2	DESTINAÇÃO DE PNEUS INSERVÍVEIS E O MEIO AMBIENTE .....	4
1.3	ASFALTO MODIFICADO POR BORRACHA MOÍDA DE PNEUS.....	5
1.4	ASFALTOS MODIFICADOS POR POLÍMEROS .....	6
1.5	OS OBJETIVOS DESTA PESQUISA .....	6
1.6	A ESTRUTURA DESTA DISSERTAÇÃO .....	7
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>9</b>
2.1	ASPECTOS GERAIS SOBRE PAVIMENTAÇÃO .....	9
2.1.1	<i>Estrutura do pavimento</i> .....	9
2.2	PRINCIPAIS DEFEITOS NA PAVIMENTAÇÃO .....	11
2.3	CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO – CAP .....	13
2.3.1	<i>Definições</i> .....	13
2.3.2	<i>Produção e estocagem</i> .....	14
2.3.3	<i>Propriedades químicas dos ligantes asfálticos</i> .....	18
2.3.4	<i>Caracterização química dos ligantes asfálticos</i> .....	23
2.3.5	<i>Processo de envelhecimento dos ligantes asfálticos</i> .....	27
2.3.6	<i>Reologia dos ligantes asfálticos</i> .....	34
2.3.7	<i>Especificações para Avaliação dos ligantes asfálticos</i> .....	40
2.4	LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS POR BORRACHA MOÍDA DE PNEUS.....	48
2.5	LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS POR POLÍMEROS.....	51
2.5.1	<i>Copolímero EVA</i> .....	52
2.5.2	<i>Copolímero SBS</i> .....	53
2.5.3	<i>Copolímeros SBR</i> .....	54
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>56</b>
3.1	MATERIAIS EMPREGADOS .....	56
3.2	MÉTODOS .....	58
3.2.1	<i>Ensaio de compatibilidade</i> .....	58
3.2.2	<i>Envelhecimento dos ligantes asfálticos</i> .....	59
3.2.3	<i>Caracterização química</i> .....	61
3.2.4	<i>Ensaio empíricos</i> .....	62
3.2.5	<i>Ensaio dinâmico-mecânicos</i> .....	65
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>68</b>
4.1	ENSAIOS DE COMPATIBILIDADE .....	68
4.2	ENSAIOS EMPÍRICOS.....	68
4.3	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA .....	71
4.3.1	<i>Fracionamento SARA</i> .....	71
4.3.2	<i>Ressonância Magnética Nuclear</i> .....	74

4.4	DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE .....	76
4.5	ENSAIOS DINÂMICO-MECÂNICOS .....	78
4.5.1	<i>Determinação do grau de desempenho</i> .....	83
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>85</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>87</b>

# *1 INTRODUÇÃO*

---

Dentro da rede de cidades brasileiras, Manaus comparece como o 12º maior centro urbano, sendo considerada uma metrópole regional. Desde a implantação da Zona Franca, em 1967, iniciou-se em Manaus um novo ciclo econômico, com a instalação do Distrito Industrial e a consolidação de um setor terciário baseado na comercialização de produtos importados. Estas atividades aqueceram a economia local e geraram milhares de empregos e postos de trabalho. Nos últimos trinta anos, a Zona Franca foi responsável pela atração de um grande fluxo migratório do interior do Estado e de outras regiões do país, o que proporcionou um crescimento rápido e desordenado. Entretanto, a ausência de planejamento urbano continuado e a perda do controle do crescimento da cidade acabaram por determinar a ocorrência de vários problemas ambientais em Manaus e necessidade de infra-estrutura, dando como exemplo, a demanda por obras de pavimentação.

Com o advento do parque industrial, houve um crescimento na circulação de transportes pesados e de grande porte na cidade, o que acaba por promover a deterioração precoce do revestimento asfáltico e aumento na manutenção dos pavimentos. Neste caso, o ideal seria a utilização de pavimentos mais resistentes para suportar toda a carga gerada pelo tráfego de transportes pesados e corredores de ônibus. O aproveitamento de pneus inservíveis em pavimentação asfáltica tem sido uma solução valiosa e associa ganhos em termos tecnológicos e ambientais. A incorporação de borracha moída de pneus às misturas asfálticas proporciona melhor desempenho dos pavimentos e contribuiu para a redução do passivo ambiental, o que conduz à redução dos problemas ambientais gerados pela disposição inadequada deste material no meio ambiente.

Nos últimos anos, as rodovias de alto volume de tráfego apresentam aumento no VDM (número de veículos médio diário), maior peso nos caminhões, aumento da carga por eixo e aumento da pressão dos pneus, requerendo revestimentos betuminosos mais resistentes e técnicas construtivas mais modernas. Entretanto, a opção pela utilização de cimentos asfálticos modificados por borracha de pneus e também por polímeros, tais como SBS, SBR, EVA, etc. tem sido uma solução para suprir algumas deficiências do ligante asfáltico e melhorar as suas propriedades.

Nos países do chamado primeiro mundo há uma preocupação efetiva com a melhoria da qualidade do pavimento rodoviário e com o aumento da vida útil das estradas. Há mais de 50 anos se empregam aditivos para melhoria das propriedades dos ligantes asfálticos, aditivos tais como enxofre, asfaltos naturais e nos últimos trinta anos foi verificada que a adição de polímeros melhora consideravelmente a resistência do pavimento ao escoamento sob condições de aquecimento elevado. (LEITE, 1999).

Um fator relevante que altera de modo significativo a camada de revestimento do pavimento são as intempéries porque o ligante asfáltico é sensível a variações climáticas. As baixas temperaturas facilitam o surgimento de trincas, enquanto que em climas quentes, como no caso do Brasil e em especial a Região Amazônica, onde a temperatura se mantém alta o ano inteiro, os pavimentos asfálticos estão sujeitos a maiores deformações permanentes devido ao amolecimento do ligante asfáltico, o que contribui também para o envelhecimento precoce da pavimentação.

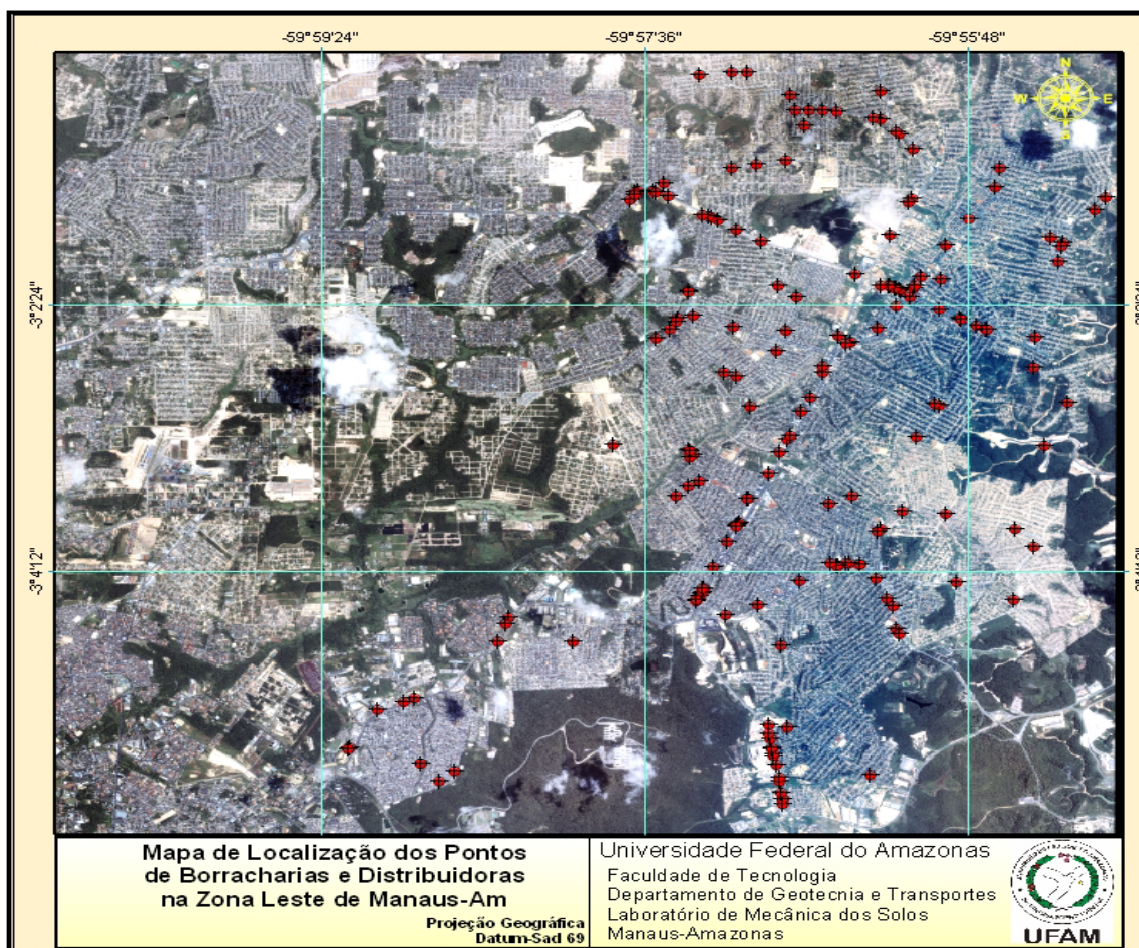
Há muitos anos tem-se estudado técnicas para proporcionar o melhoramento do desempenho dos pavimentos asfálticos. Estes são de extrema importância, pois são responsáveis por suportar toda a carga de tráfego sem que cause transtornos aos usuários.

## **1.1 Identificação do problema**

O problema do descarte de pneus inservíveis no meio ambiente vem ganhando destaque das políticas ambientais. No Brasil, estimativas apontam para um passivo ambiental de cerca de 100 milhões de pneus inservíveis e um descarte de mais de 46 milhões por ano (LEITE et al, 2000). Segundo dados da SEMOSB (Secretaria Municipal de Obras e Saneamento Básico) da cidade de Manaus, estima-se que há um passivo de 35 mil pneus inservíveis descartados no perímetro urbano.

Um estudo realizado pelo Laboratório de Solos da UFAM em conjunto com a Prefeitura Municipal de Manaus (PMM), no período de julho a outubro de 2004, na Zona Leste da cidade, compreendendo os bairros do Mauzinho, Distrito Industrial da Avenida Grande Circular até o seu limite, Coroado, Armando Mendes, Zumbi dos Palmares, São José, Tancredo Neves, Colônia Antônio Aleixo, Puraquequara e Jorge Teixeira, com uma população de população de 228.133 habitantes e área de 7.727,11 ha, mostrou que há um descarte mensal de cerca de 9850 pneus

inservíveis. Este levantamento foi direcionado ao mapeamento e descrição dos pontos de descarte (se borracharias ou distribuidoras), consistindo em adquirir um par de coordenadas através de GPS, e a quantidade de pneus descartados por mês. A Figura 1.1 mostra o resultado deste levantamento onde os pontos em vermelho significam o local de descarte dos pneumáticos. Como forma de obedecer a Resolução CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) nº 258, estes pneus eram coletados e levados para um galpão da Prefeitura, denominado de Ecoponto, como forma de atender o Artigo 10º que diz que os fabricantes e os importadores devem criar centrais de recepção de pneus inservíveis, a serem localizadas e instaladas de acordo com as normas ambientais de demais normas vigentes, para armazenamento temporário e posterior destinação final ambientalmente segura e adequada. Entretanto, com a mudança de administração da PMM em 2005, este local e também a coleta dos pneus foram extintos.



**FIGURA 1.1 – Mapa de localização dos pontos de borracharias e Distribuidoras na Zona Leste da cidade de Manaus.**

O pneu não se decompõe naturalmente. Quando são abandonados de forma inadequada servem de local para a procriação de mosquitos e outros vetores de doenças e, representam um risco constante de incêndio que pode proporcionar a contaminação do solo, do lençol freático e do ar com um tipo de fumaça altamente tóxica. Além disso, a disposição em aterros sanitários de forma inadequada dificulta a sua compactação, o que reduz substancialmente a vida útil desses aterros.

Na região de Manaus, as misturas asfálticas, denominadas de CBUQ (concreto betuminoso usinado a quente) são confeccionadas a partir de seixo rolado como agregado graúdo, areia comumente encontrada na região como agregado miúdo e o cimento *Portland* como *filer* (material empregado no preenchimento de vazios da mistura) e também as AAUQ (areia asfáltica usinada a quente) são comumente utilizadas em obras de pavimentação. Porém, perante a escassez de material pétreo na região e a grande exigência de proteção ambiental na região da cidade de Manaus, advindo do processo de extração do seixo rolado de rio, faz-se imprescindível à busca de novas técnicas e materiais alternativos. A extração de tal agregado provoca um grande impacto ambiental, além de acarretar uma diminuição da resistência ao cisalhamento interno da mistura asfáltica pela sua forma arredondada. Tal opção pelo seixo deve-se a carência de material pétreo na região (FROTA *et al*, 2004). Entretanto, não há registros de estudos que quantifiquem essa exploração bem como dos impactos ambientais associados. A utilização de ligantes modificados proporciona maior resistência ao revestimento asfáltico, diminuição na manutenção da pavimentação local e, conseqüentemente, reduz o consumo de seixo rolado e areia proveniente do leito do rio.

## **1.2 Destinação de pneus inservíveis e o meio ambiente**

Conforme dados da Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP), o Brasil produziu cerca de 49,2 milhões de pneus em 2003. A produção de pneumáticos no primeiro semestre de 2004 chegou a atingir 27,2 milhões de unidades, o que corresponde a um aumento de 5% em relação ao mesmo período em 2003. Anualmente, são descartados cerca de 30 milhões de pneus, onde 65% dessa produção é descartada clandestinamente ou incinerada ilegalmente. Esses números mostram a gravidade do problema e revelam a necessidade de se buscar técnicas para a reciclagem de pneus. Segundo a ANIP, cerca de 70 mil toneladas de pneus foram destinadas à



reciclagem em 2002 (CEMPRE, 2004). Existem outras formas de reutilização de pneus inservíveis. Quando descartados inteiros, podem ser utilizados em obras de contenção como proteção de encostas e taludes (solução de baixo custo em áreas sujeitas a desmoronamentos), nas margens de rios, na construção de quebra-mares, na drenagem de gases em aterros, na construção de parques infantis, como proteção antichoque em cais de atracação de embarcações, etc.

Na década de 80, nos Estados Unidos, grandes incêndios de pneus causaram a contaminação do ar, da água e do solo. Desde então, surgiu o interesse para o desenvolvimento de pesquisas com o propósito de reutilizar a borracha de pneus em obras de pavimentação. A Lei sobre a Eficiência do Transporte Intermodal de Superfície (*Public Law 102-240*), de 1991, estabeleceu o uso mínimo de borracha de pneu a ser empregado pelas agências rodoviárias e obrigou os Departamentos de Transportes (DOTs) e a Agência de Proteção Ambiental (EPA), em cooperação com os estados americanos, a desenvolver estudos para utilizar borracha de pneus na construção de pavimentos asfálticos.

No Brasil, ainda não há uma lei semelhante que obrigue a utilização mínima de borracha moída de pneus na pavimentação. Entretanto, ocorreram avanços, a exemplo da Resolução nº 258 do CONAMA aprovada em 26 de agosto de 1999, a qual estabelece que as empresas fabricantes e importadoras são responsáveis pela destinação ambientalmente adequada dos pneus inservíveis. Assim, a reciclagem de pneus inservíveis passou a ser obrigatória e, em 2005, a proporção de reciclagem deve ser de 120%, ou seja, a cada quatro pneus produzidos ou importados, cinco terão que ser reciclados, contribuindo, assim, para a eliminação do passivo ambiental existente. Vale salientar que a mesma não estabelece a forma de destinação ambientalmente adequada, apenas proíbe a disposição deste material em aterros sanitários, terrenos baldios, rios, lagos e queima a céu aberto. Neste caso, o emprego da borracha moída de pneus em obras de pavimentação torna-se uma alternativa valiosa.

### **1.3 Asfalto modificado por borracha moída de pneus**

A utilização de pneus descartados em pavimentação não é um conceito novo. Em 1963, Charles H. McDonald, iniciou as pesquisas com asfalto modificado com borracha com o intuito de desenvolver um material com as propriedades melhoradas para ser aplicado na manutenção da superfície de pavimentos asfálticos.

A geração de energia pela queima e a recauchutagem foram as primeiras formas de reutilização de pneus. Entretanto, com o avanço tecnológico, surgiram novas aplicações, como a mistura com asfalto, considerada nos Estados Unidos como uma das melhores soluções para a disposição dos milhões de pneus descartados anualmente.

O asfalto modificado por borracha moída proveniente de pneus, além de ser uma forma nobre de dar destino aos pneus inservíveis, resolvendo um grande problema ecológico, melhora em muito as propriedades e o desempenho do revestimento asfáltico.

#### ***1.4 Asfaltos modificados por polímeros***

A adição de polímeros em revestimentos asfálticos começou aproximadamente 40 anos depois do início da pavimentação asfáltica. No Brasil, a primeira experiência com polímeros aconteceu em 1968 na Bahia com a adição de látex de SBR (estireno-butadieno-estireno) aniônico em misturas de concreto asfáltico.

Os polímeros são utilizados como aditivos para modificar as características elásticas das misturas asfálticas com o objetivo de produzir pavimentos mais flexíveis, menos sensíveis às variações climáticas e resistentes à ação do tráfego. A literatura é farta em pesquisas sobre misturas asfálticas modificadas por polímeros. No Brasil, pode-se considerar a tese de doutorado de Leite (1999), como um dos trabalhos mais representativos nesta área.

A adição de polímeros aos ligantes asfálticos permite que, pela adição em pequenas quantidades ao ligante original, possam ser alcançadas algumas características diferenciadas e fundamentais, como por exemplo, melhoria da suscetibilidade térmica, em que a consistência do ligante asfáltico modificado tende a permanecer inalterada sob uma larga faixa de temperatura, melhora nas características das misturas com relação à deformação permanente e vida de fadiga.

#### ***1.5 Os objetivos desta pesquisa***

O objetivo geral deste trabalho é analisar, através de ensaios de laboratório, a caracterização reológica e química do ligante produzido na Refinaria Isaac Sabbá (REMAN) e utilizado na cidade de Manaus e dos ligantes asfálticos modificados por borracha moída de pneus

inservíveis e por ligantes modificados por polímeros. Esta caracterização será correlacionada com os problemas observados nos ligantes asfálticos quando em serviço, como, por exemplo, o aparecimento de trincas por fadiga, deformação permanente e envelhecimento por oxidação.

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- Avaliar a utilização dos pneus inservíveis descartados no perímetro urbano de Manaus em obras de pavimentação de forma a minimizar o problema da disposição deste material em aterros sanitários e, conseqüentemente, reduzir problemas ambientais e de saúde pública por facilitar a procriação de vetores de doença;
- Avaliar as propriedades mecânicas dos ligantes asfálticos modificados por borracha moída de pneu e polímeros, de forma a contribuir com a redução do consumo de agregados extraídos do leito do rio;
- Caracterizar as propriedades químicas e reológicas dos ligantes asfálticos modificados pela mistura de EVA e borracha moída de pneus e pela mistura de SBS e EVA, confeccionados pela BR Distribuidora;
- Avaliar o efeito do envelhecimento sobre ligantes asfálticos modificados por borracha moída de pneus inservíveis e por polímeros, em conformidade com os métodos adotados pela especificação Superpave;
- Avaliar o efeito do processo de oxidação sobre as propriedades químicas dos ligantes asfálticos modificados por borracha moída e polímeros utilizando-se da técnica de fracionamento SARA e Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

## **1.6 A estrutura desta dissertação**

Esta dissertação foi organizada nos seguintes capítulos:

O Capítulo 1 apresenta as considerações iniciais desta pesquisa, a importância do tema e os objetivos a serem alcançados neste estudo.

O Capítulo 2 trata de uma revisão bibliográfica e envolve aspectos gerais sobre pavimentação e seus principais defeitos, o processo de produção do ligante asfáltico e suas características reológicas e químicas, bem como do processo de envelhecimento. Aborda ainda os

vários tipos de ligantes modificados por polímeros existentes e borracha moída de pneus e suas características.

O Capítulo 3 traz a descrição dos materiais, equipamentos e procedimentos experimentais adotados na efetivação dos objetivos desta pesquisa.

O Capítulo 4 traz a apresentação dos resultados obtidos em nos ensaios. No Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões obtidas nesta pesquisa bem como sugestões para pesquisas futuras.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

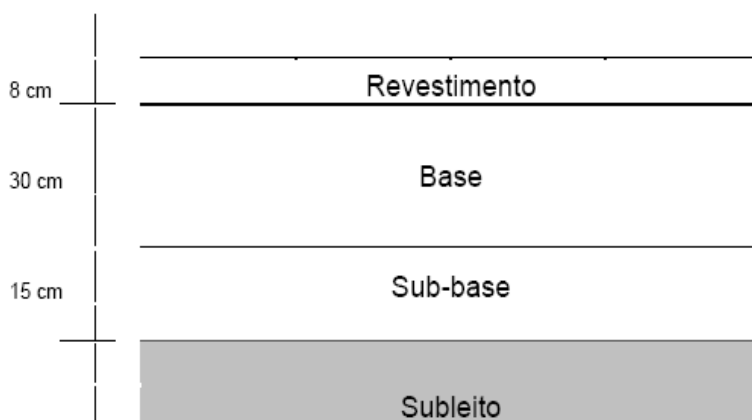
---

### 2.1 Aspectos gerais sobre pavimentação

#### 2.1.1 Estrutura do pavimento

O pavimento é uma estrutura formada por camadas construída sobre uma fundação denominada de subleito. O subleito é o terreno de fundação do pavimento e, é quem, em última análise, suporta todas as cargas do tráfego. A sub-base é a camada corretiva do subleito, ou complementar à base. Portanto, a função estrutural do pavimento é resistir à ação das cargas das rodas que atuam na superfície, transferir e distribuir a carga ao subleito sem exceder, tanto a resistência do subleito como a resistência interna do próprio pavimento (Manual do Asfalto, 1989).

A estrutura típica de um pavimento asfáltico pode ser visto na Figura 1.



**FIGURA 2.1 – Estrutura típica de um pavimento.**

A camada mais próxima à superfície é a base, que do ponto de vista estrutural é a mais importante, pois aumenta a capacidade de suporte dos solos locais. Sobre esta base está a camada de revestimento que deve ser firme o bastante para suportar os efeitos destrutivos do tráfego e das intempéries, deve ser tanto quanto possível impermeável. De uma forma funcional, o pavimento

tem a tarefa de suportar o tráfego e fornecer aos usuários segurança, conforto e economia. No entanto, esta função está intimamente relacionada ao estado da pavimentação (ODA, 2000).

O termo pavimento asfáltico é aplicado genericamente a todo pavimento cuja superfície seja construída com asfalto. Normalmente, consiste numa camada superficial de agregado mineral revestido e cimentado pelo asfalto e de uma ou mais camadas de apoio tais como bases asfálticas: brita, escória e cascalho (Manual do Asfalto, 1989).

As principais características exigidas das misturas asfálticas para fins de pavimentação são:

- Estabilidade: característica relacionada à resistência da mistura asfáltica à formação de deformações permanentes excessivas, quando submetida à ação de cargas repetitivas.
- Flexibilidade: propriedade da mistura em resistir à flexão sob a ação de cargas repetida, sem que haja a ocorrência de fissuras e de se conformar às deformações permanentes.
- Durabilidade: característica da mistura asfáltica em resistir à degradação provocada pelo tráfego e do intemperismo, ao longo do tempo.
- Resistência à derrapagem: corresponde à propriedade da camada de revestimento asfáltico conferir resistência ao deslizamento dos pneus dos veículos.

O pavimento pode ser classificado em rígidos e flexíveis. O pavimento rígido é formado por concreto de Cimento *Portland*. No caso de pavimentos flexíveis, o revestimento é formado pela combinação de ligante asfáltico e agregado mineral. Este ligante pode ser um cimento asfáltico ou um cimento asfáltico modificado e suas principais funções são atuar como agente impermeabilizante e como elemento de ligação, colando as partículas pétreas. Um pavimento flexível está sujeito a degradações ao longo do seu período de vida que reduzem a capacidade estrutural e a funcionalidade para o que foi projetado.

## **2.2 Principais defeitos na pavimentação**

A deterioração causada por aumento no volume diário médio de veículos de carga, das cargas de eixo e da pressão dos pneus é um dos principais fatores que afetam a qualidade destes revestimentos.

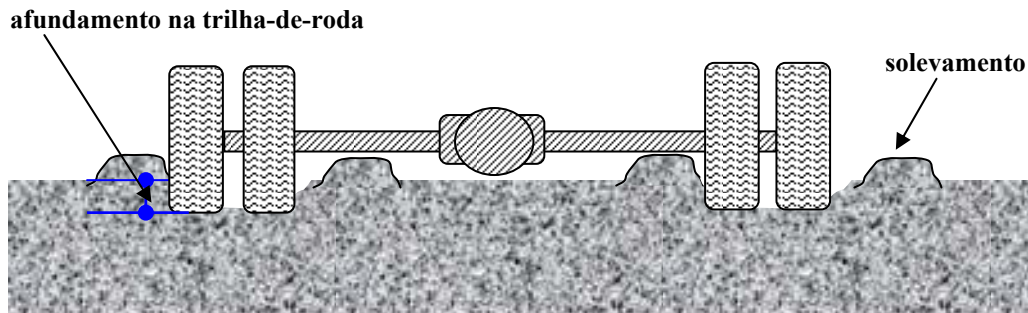
O pavimento é uma estrutura composta por diversas camadas que estão sujeitas ao tráfego e às condições climáticas. Uma vez que o asfalto apresenta características termoplásticas, a temperatura de serviço altera a resposta mecânica do revestimento asfáltico submetido à ação das cargas do tráfego.

No Brasil, mais especificamente na cidade de Manaus – Amazonas, a predominância de clima quente torna os revestimentos asfálticos mais suscetíveis a deformações permanentes significativas, que podem ser visualizadas nas formações de depressões longitudinais ao longo das trilhas de rodagens, como por exemplo, nos chamados corredores urbanos de ônibus. Esse tipo de defeito também se acentua em vias onde existe tráfego pesado de caminhões desenvolvendo baixas velocidades. Vale lembrar que uma característica inerente ao ligante asfáltico utilizado no revestimento de pavimentos apresenta propriedades elásticas de um sólido e o comportamento viscoso dos líquidos, ou seja, é um material com propriedades visco-elásticas que tem seu estado de deformação dependente do tempo de aplicação da carga.

A norma americana ASTM (American Society for Testing and Materials) D 5340 define esse defeito como uma depressão superficial na trilha de roda, podendo ocorrer o levantamento das bordas ao longo da trilha, onde um aumento excessivo da deformação permanente pode provocar a ruptura da estrutura do pavimento. As deformações nas trilhas de roda se desenvolvem gradualmente com o aumento do número de solicitações dos veículos pesados e normalmente aparecem sob a forma de depressões longitudinais nas linhas principais de rodagem, acompanhadas de elevações laterais ao longo dessas linhas. Essas deformações são ocasionadas pela ação combinada da densificação da camada de revestimento e deformação por cisalhamento (FAXINA, 2002).

A Figura 2.2 apresenta um esquema de deformação permanente em trilha de roda. Observa-se claramente o sulco existente no pavimento definido como deformação permanente propriamente dita e a região sujeita à fluência por cisalhamento, denominado como afundamento na trilha de roda.

Dentre os fatores que influenciam na ocorrência da deformação permanente destacam-se as características do agregado (textura superficial, granulometria, forma e tamanho), a rigidez da mistura asfáltica na temperatura em que a propensão a deformação permanente está sendo avaliada, a quantidade de ligante asfáltico, o volume de vazios na mistura, o método de compactação, a temperatura de serviço e as condições de tráfego.



**FIGURA 2.2 – Seção típica de um pavimento com afundamento na trilha de roda.**

As deformações permanentes causam principalmente desconforto e insegurança na circulação por este trajeto.

O afundamento da trilha de roda é resultante das deformações permanentes que ocorrem a cada passagem de um veículo, sendo acumulativo, podendo-se ter dois tipos de afundamento: um seria resultante da contribuição de todas as camadas do subleito, e outro resultante da deformação da própria mistura asfáltica (AMARAL, 2000).

Segundo Faxina (2002), a temperatura ambiente e a duração da exposição ao sol afetam o desempenho do pavimento, pois os materiais asfálticos são escuros e absorvem facilmente o calor, apresentando também um baixo coeficiente de condutividade térmica. Segundo alguns estudos realizados no Kuwait, a temperatura da camada superior do pavimento chega a 68°C quando a temperatura média diária é da ordem de 35°C. Já medidas realizadas na Arábia Saudita, sob viadutos, onde o pavimento não recebe a incidência direta dos raios solares, indicaram que as deformações permanentes são pequenas e em alguns pontos não existem.



## **2.3 Cimento asfáltico de Petróleo – CAP**

### **2.3.1 Definições**

O petróleo bruto é uma mistura de compostos com diferentes pontos de ebulição e que podem ser separados em várias frações pelo processo de destilação ou por fracionamento (YEN et al, 1994).

Na origem orgânica do petróleo, é comprovada a existência de materiais de origem vegetal e animal, bem como de produtos específicos do metabolismo de seres vivos (GUARÇONI, 1994). A decomposição desses seres na ausência de oxigênio forma os hidrocarbonetos que fazem parte da constituição química do petróleo. Assim, o petróleo é constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos com os mais diferentes pontos de ebulição contendo ainda pequenas quantidades de compostos orgânicos oxigenados, nitrogenados, sulfurados, organo metálicos, água, sais minerais e areia, que é considerada como impureza.

De acordo com GUARÇONI (1994), o petróleo é composto basicamente das seguintes frações mediante o número de carbonos (C) na sua estrutura:

- C1 e C2 - gás natural
- C3 e C4 - gás liquefeito de petróleo (GLP)
- C4 a C10 - nafta (solventes e gasolina)
- C11 a C12 - querosene
- C13 a C18 - óleo diesel
- C18 a C25 - gasóleo e óleo combustível
- C25 a C38 - óleos lubrificantes
- > C38 – asfalto

Os asfaltos são materiais derivados do petróleo, normalmente de cor escura, sendo que o elemento predominante é o betume, com cerca de 99,5% em sua composição. O betume, muitas vezes usado como sinônimo de asfalto, é uma substância aglutinante escura composta principalmente por hidrocarbonetos de alto peso molecular, totalmente solúvel em dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>). Podem ser utilizados em várias aplicações, como por exemplo, em impermeabilização de construções civis e, principalmente, em obras de pavimentação (Manual do

Asfalto, 1989). É também classificado como um material termoplástico, ou seja, é semi-sólido em temperatura ambiente e quando aquecido apresenta características de um líquido viscoso.

Segundo Airey e Brown (1998), citados por Morilha (2004), o asfalto pode ser considerado como um material termoplástico, semi-sólido à temperatura ambiente, viscoelástico, que se comporta como um sólido vítreo a baixas temperaturas e/ou durante carregamento rápido (pequeno tempo de aplicação de carga) e como um fluido viscoso a altas temperaturas e/ou durante carregamento lento (longo tempo de aplicação de carga).

### **2.3.2 Produção e estocagem**

A obtenção do asfalto é realizada através do processo de destilação do óleo bruto. A destilação é um dos processos utilizados na refinação do petróleo. Dentre outros processos pode-se destacar: o craqueamento térmico, a alquilação e o craqueamento catalítico. Todos estes processos têm a função de transformar o óleo bruto em componentes de maior valor agregado que serão utilizados nas mais diversas aplicações, tais como: combustíveis, lubrificantes, plásticos, tintas, tecidos, fertilizantes, etc.

O petróleo bruto é inicialmente submetido à destilação fracionada a qual consiste na separação da mistura betuminosa em diversas frações de acordo com suas propriedades físico-químicas, mas precisamente o ponto de ebulição de cada fração. Este processo consiste em uma separação puramente física das diferentes frações encontradas no petróleo em sua forma bruta. Deste modo, a destilação não altera a estrutura molecular das frações que mantêm conservadas as suas propriedades químicas.

A destilação fracionada é realizada em uma torre de destilação, cujo interior dispõe de uma série de pratos colocados em diferentes alturas. Quando o petróleo é aquecido até à sua temperatura de ebulição, este liberta vapores que sobem pela coluna através de tubos soldados aos pratos e cobertos por campânulas, de maneira que os vapores são forçados a borbulhar através do líquido que há nos pratos. O nível de líquido de cada prato é determinado pela altura de um tubo de retorno que conduz o excesso de líquido ao prato imediatamente inferior. Os componentes mais voláteis, ou seja, os mais leves, de baixo ponto de ebulição ascendem continuamente pela coluna de destilação em direção ao topo desta onde a temperatura é mais baixa, até condensarem. Os componentes de elevado ponto de ebulição condensam-se em

diferentes alturas da coluna e refluem para baixo. Desta maneira consegue-se que, a uma determinada altura da coluna, a temperatura seja sempre a mesma, e que o líquido condensado em cada prato tenha sempre a mesma composição química. Esses produtos de composição química definida chamam-se frações e são formadas, principalmente, por gás metano, gasolina, e gásóleo. Na base da coluna de destilação, onde a temperatura é mais elevada, fica um resíduo que ainda contém frações voláteis. Se, para estas frações serem recuperadas, o resíduo for aquecido a temperaturas ainda mais elevadas, ele se decompõe. Para tanto, em continuidade ao processo, o resíduo é transladado por meio de bombas para outra coluna, denominada de torre de vácuo, onde, sob uma pressão reduzida próxima do vácuo (diminuindo a pressão diminui a temperatura de ebulição), continua em ebulição a uma temperatura mais baixa, não destrutiva, e as frações vaporizam-se. Esta destilação adicional decompõe o resíduo em asfalto, óleo diesel, óleo lubrificante e cera parafínica.

Na tabela 2.1 é mostrado o percentual das frações por barril de petróleo.

**TABELA 2.1** – Frações derivadas do petróleo (Petrobras, 2002).

Derivados do Petróleo, % por barril	
GLP (gás liquefeito do petróleo)	7,5%
Gasolina	16,2 %
Diesel	33,9%
Querosene	5%
Óleo combustível	16,5%
Asfalto	1,8%
Lubrificantes	1,2%
Naftas	11,2%
Diversos	6,7%

O produto obtido no fundo da torre de destilação à vácuo, após a separação dos demais componentes, é denominado de Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) . O CAP é um material complexo em sua estrutura molecular, termossensível, apresenta um comportamento viscoso e é utilizado principalmente para aplicação em trabalhos de pavimentação, pois, além de suas

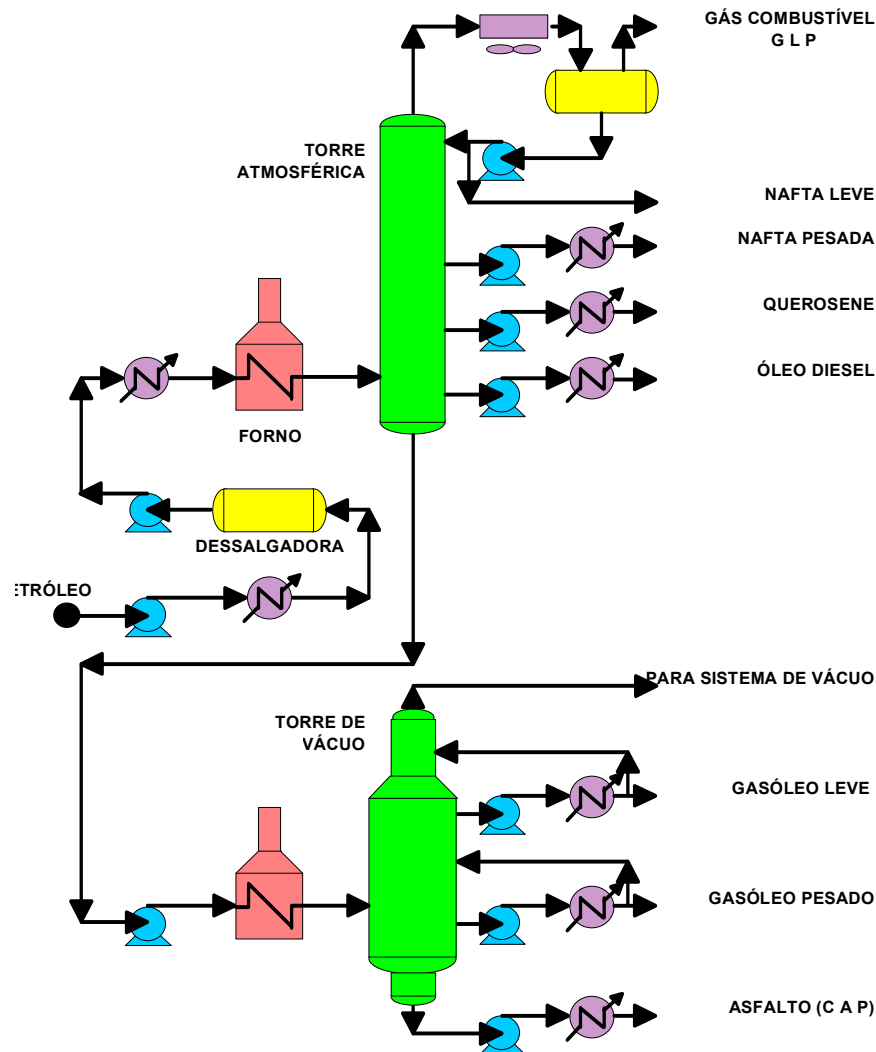
propriedades aglutinantes e impermeabilizantes, possui características de flexibilidade e alta resistência à ação da maioria dos ácidos inorgânicos, sais e álcalis.

Os petróleos mais adequados para produção de CAP são os de base naftênica e os intermediários. Os de base naftênica, tais como os venezuelanos Boscan e Bachaquero e o brasileiro da Fazenda Belém contêm alto teor de resíduos (>45% em volume) e sofrem destilação em apenas um estágio. Os petróleos do Oriente Médio, Árabe Médio, Árabe Pesado e Khajfi, e o brasileiro de Cabiúnas (RJ) são petróleos intermediários e requerem destilação à pressão atmosférica e a vácuo. Os petróleos mais leves podem gerar CAP desde que submetidos a processos especiais, como no caso da desasfaltação a propano realizada, por exemplo, no petróleo Árabe Leve (CASTRO, 2003).

Quando acondicionado de maneira apropriada, os asfaltos podem ser mantidos a elevadas temperaturas por um tempo considerável sem que seja afetado adversamente, o que acontece de uma forma geral nos tanques das refinarias (TONIAL, 2001). Porém um superaquecimento ou uma exposição acentuada à presença do ar que promove a oxidação do asfalto pode afetar de forma grave o desempenho de longo prazo do CAP, dependendo de inúmeros parâmetros tais como a temperatura, a presença do ar, a superfície exposta em relação ao volume total de CAP, o método de aquecimento e a duração da exposição a estas condições.

O CAP deve sempre ser estocado e manuseado à temperatura mais baixa possível em relação à fluidez suficiente ao uso, considerando a viscosidade adequada para a operacionalidade das ações necessárias aos processos de mistura em linha ou transferência para os sistemas de transportes (SHELL, 2003).

A seguir tem-se um esquema que mostra o processo de refino do petróleo bruto bem como os produtos resultantes, tendo em destaque a produção de CAP em dois estágios de destilação.



**FIGURA 2.3 – Processo de produção de CAP em dois estágios de destilação.**

O ligante asfáltico proveniente da Refinaria Isaac Sabbá - Manaus (REMAN) é originado do petróleo de Cabiúnas (Bacia de Campos – RJ) e processado em dois estágios de destilação (ver Figura 2.3), uma vez que o petróleo de Urucu, proveniente da Bacia do Solimões (Coari–AM), é um petróleo leve e não produz resíduo de vácuo que dá origem ao CAP por este ser de base parafínica com teor de asfaltenos  $< 0,5\%$  m/m (Petrobras, 2002).

### 2.3.3 Propriedades químicas dos ligantes asfálticos

O conhecimento da química do cimento asfáltico é vital para o esclarecimento de processos que ocorrem na pavimentação.

O CAP é constituído de 90 a 95% de hidrocarbonetos e 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e os metais vanádio, níquel e ferro) através de ligações covalentes.

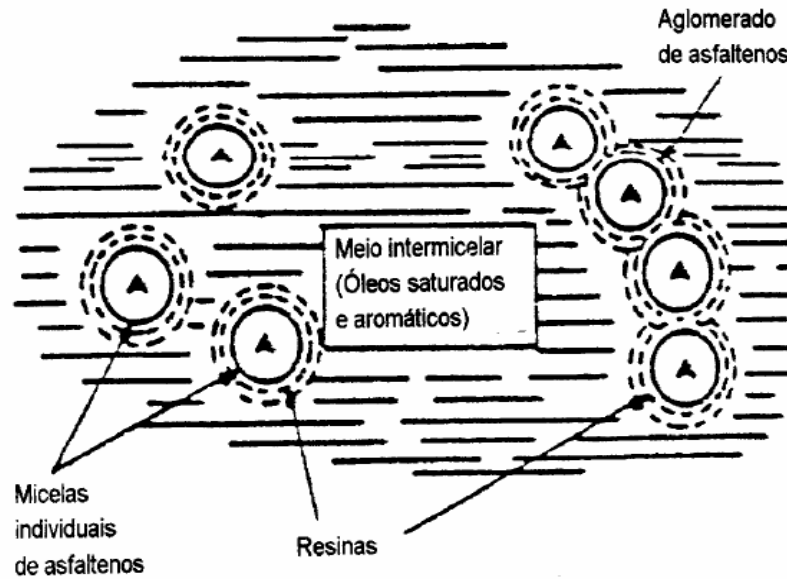
Todo ligante asfáltico apresenta uma composição química que pode ser fracionada em compostos aromáticos, saturados, asfaltenos e resinas.

Os asfaltenos são aglomerados de compostos polares e polarizáveis, formados em consequência de associações intermoleculares, constituídos de hidrocarbonetos naftênicos condensados e de cadeias curtas de saturados. Resinas são compostos polares e polarizáveis poliaromáticos, com alto teor de heteroátomos e peso molecular inferior aos dos asfaltenos.

Segundo o modelo de Yen (1991), o cimento asfáltico pode ser considerado como uma dispersão coloidal constituído por micelas de asfaltenos de alto peso molecular em um meio intermicelar oleoso de peso molecular menor, composto por uma mistura de óleos saturados e aromáticos, e circundados por resinas que agem como agentes peptizantes.

A estabilidade de uma micela é dada pela camada de agente peptizante ou por camadas de solvatação, bastando eliminar a proteção, que a micela sedimenta. Tal procedimento é feito através da adição de um solvente que seja afim ao meio de dispersão e à camada de proteção e que não tenha nenhuma afinidade pela micela.

As micelas são constituídas fundamentalmente por aromáticos devido a sua alta relação C/H Sua separação se dá pela adição de um alcano leve e uma vez separada a fase micelar (asfaltenos), a fase intermicelar (maltenos) fica solúvel no solvente usado e pode ser então dividida em sub-grupos.



**FIGURA 2.4 – Modelo de micelas para o ligante asfáltico segundo Whiteoak, 1990.**

De uma forma resumida, no modelo de micelas não considera o ligante asfáltico como uma solução verdadeira, mas é considerado como um sistema coloidal que consiste em micelas (asfaltenos) de grande peso molecular dispersas em um meio oleoso (maltenos). Os são responsáveis pela viscosidade do CAP, considerados os componentes mais complexos e com maior polaridade. As resinas funcionam como agentes que dispersam os asfaltenos nos óleos formando um líquido homogêneo. No processo de oxidação, as resinas transformam-se em asfaltenos. Os óleos possuem estrutura parafínica ou naftênica sem a presença de nitrogênio ou oxigênio. Durante o processo de oxidação, estes óleos transformam-se em moléculas de asfalto ou resinas.

A estrutura molecular do asfalto é extremamente complexa e tanto o tamanho como o tipo de ligação química variam de acordo com cada mistura por se tratar de um resíduo do processo de refino do petróleo e também por depender do tipo de petróleo disponível no momento do refino. No asfalto, existem três tipos básicos de moléculas: as alifáticas, cíclicas e aromáticas. As moléculas alifáticas ou parafinas são lineares e tridimensionais, as moléculas cíclicas ou naftênicas são anéis de carbono saturados e tridimensionais com vários átomos unidos enquanto que as moléculas aromáticas são anéis estáveis de átomos de carbono. Todos estes tipos de moléculas interagem umas com as outras de várias maneiras e afetam diretamente o comportamento físico e químico do asfalto (ASPHALT INSTITUTE, 1995).

Segundo Whiteoak (1990), as análises elementares de diversas amostras de ligantes asfálticos provenientes de vários tipos de petróleo mostram que a maior parte dos ligantes contém em sua estrutura:

- 82 – 88% de carbono
- 8 – 11% de hidrogênio
- 0 – 6% de enxofre
- 0 – 15% de oxigênio
- 0 – 1% de nitrogênio.

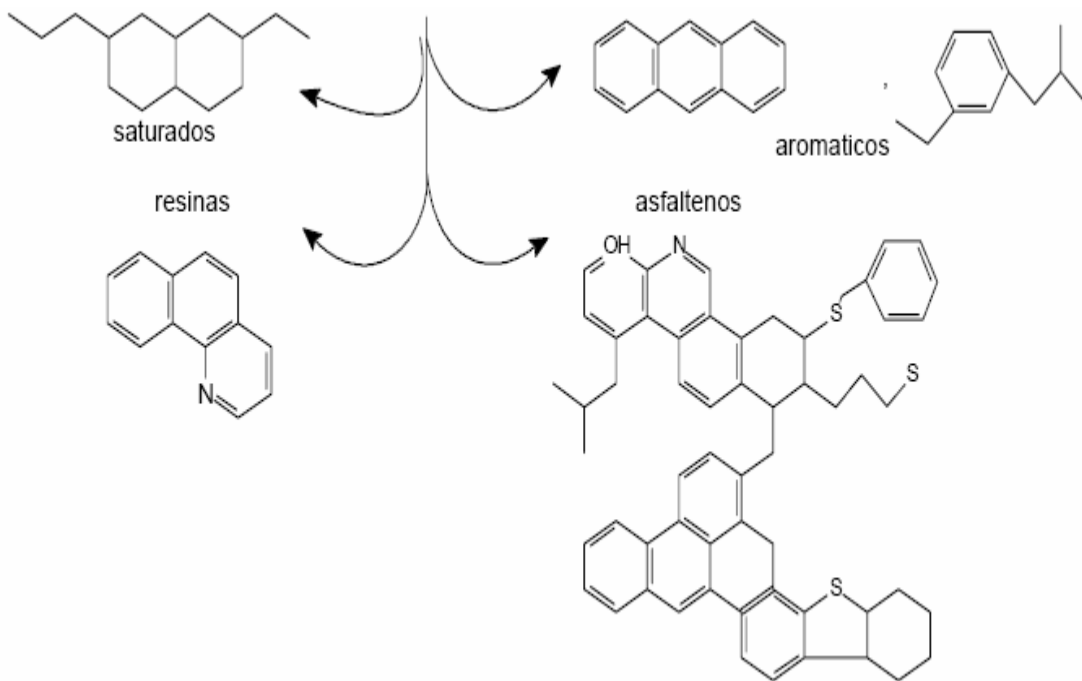
Todas as moléculas contidas no asfalto estão inseridas nas seguintes categorias funcionais: as moléculas polares que são responsáveis pelas propriedades elásticas e as não-polares que contribuem para as propriedades viscosas do asfalto (ASPHALT INSTITUTE, 1995).

Os asfaltenos são hidrocarbonetos de peso molecular elevado, contendo maior teor de heteroátomos (N, S, O, V, Ni, Fe), apresentando-se, quando isolado, na forma sólida, quebradiça, preta, de alta viscosidade e quimicamente semelhante às resinas.

Os asfaltenos são considerados os componentes de maior responsabilidade pelo comportamento reológico do ligante asfáltico. Sua estrutura tem sido objeto de inúmeros estudos, sendo constituídos de aromáticos policondensados com encadeamento de hidrocarbonetos naftênicos condensados e cadeias curtas de saturados (AMARAL, 2000).

Os maltenos ou resinas formam um grupo de compostos heterorgânicos de menor peso molecular e correspondem ao maior percentual na composição dos cimentos asfálticos. São constituídos de 80 a 95% de carbono e hidrogênio. Enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais normalmente se apresentam na estrutura. São semilíquidos ou quase sólidos em temperatura ambiente, apresentando coloração variando do marrom escuro ao preto.





**FIGURA 2.5– Estruturas representativas das quatro frações betuminosas: asfaltenos, saturados, aromáticos e as resinas (Masson *et al*, 2001).**

O papel do malteno é muito importante porque contém os óleos e as resinas que seriam os agentes que mantêm as moléculas do asfaleno dispersadas no sistema do asfalto para fornecer um líquido homogêneo. São menos viscosos do que os asfaltenos e são sensíveis à oxidação.

Segundo Corbett (1978), citado por Lucena (2005), as propriedades do ligante asfáltico podem ser relacionadas com as frações de aromáticos, saturados, resinas e asfaltenos. Os saturados agem no sentido de influenciar negativamente a susceptibilidade térmica, os aromáticos contribuem para a melhoria de algumas propriedades físicas, as resinas melhoram a ductilidade e dispersão dos asfaltenos e contribuem para o aumento da viscosidade e torna o CAP menos susceptível a variações de temperatura.

Entretanto, o modelo estrutural do CAP do programa SHRP (Strategic Highway Research Program) não considera válido o conceito de asfaltenos e maltenos de Yen (1991) e assume que os constituintes do CAP são moléculas polares e apolares ligadas por fortes ligações covalentes e ligações fracas. Neste modelo se propõe que forças intra e intermoleculares (Van der Waals, pontes de hidrogênio e ligações  $\pi$ - $\pi$ ) são responsáveis pela formação de redes tridimensionais que resultam em características elásticas e viscosas. Por aumento da temperatura ou por ação de

forças cisalhantes, ocorre destruição de aglomerados, com conseqüente redução da elasticidade e aumento das características viscosas (LUCENA, 2005). Neste novo modelo as frações do asfalto não são consideradas como um modelo de micelas.

A evolução da química, através de técnicas desenvolvidas na última década de determinação de pesos moleculares e raios X, demonstrou que o peso molecular médio do CAP é de 700 a 900, bem menor do que se imaginava anteriormente e evidenciou a existência de estruturas formadas por associações moleculares, fracamente ligadas, denominadas microestruturas (LEITE, 1999).

A compatibilidade dos grupos polares e apolares, ou o grau no qual um pode se dissolver no outro, é controlado pela aromaticidade relativa das duas frações, ou seja, uma medida do número de aromáticos *versus* moléculas alifáticas e cíclicas.

Os grupos polares interagem uns com os outros formando ligações fracas que estão constantemente sendo quebradas e reformuladas, tornando-se um modelo dinâmico. De acordo com este modelo, a natureza tridimensional formada por moléculas polares dentro de moléculas neutras (apolares), torna o asfalto elástico, porém aplicando-se uma tensão mecânica ou térmica, as ligações fracas se rearranjam e o asfalto sofre deformação permanente (LUCENA, 2005).

Por aumento da temperatura ou por ação de forças cisalhantes, ocorre destruição de aglomerados, com conseqüente redução da elasticidade e aumento das características viscosas do ligante (LEITE, 1999).

Guarçoni (1994), citado por Amaral (2000), ilustra os métodos analíticos existentes para a determinação da composição química do asfalto. São usados quatro tipos de análise por separação em frações, que são definidas em função do procedimento utilizado:

- Fracionamento por solvente;
- Precipitação química;
- Técnicas cromatográficas: procedimento com sílica gel e *attapulgus* e procedimento com alumina;
- Cromatografia por exclusão de tamanho.

As substâncias orgânicas, de uma forma geral, oxidam lentamente quando em contato com o ar. O mesmo acontece com o ligante asfáltico. Elas são diretamente afetadas pela presença de oxigênio, pela radiação ultravioleta e por variações de temperatura.

O CAP ao longo de sua vida útil sofre o processo de envelhecimento o qual se dá pelo fato das moléculas polarizáveis dos maltenos sofrerem oxidação. Estes se tornam polares e passam a fazer parte da outra fração, os asfaltenos. Este fato leva o CAP a aumentar gradativamente a quantidade de asfaltenos e na mesma proporção, diminuir a quantidade de maltenos. Como consequência, o ligante asfáltico vai ficando cada vez mais endurecido e a susceptibilidade térmica cada vez menor. Entretanto, é no processo da usinagem que ocorre o maior grau de envelhecimento do ligante asfáltico (AMARAL, 2000). Sendo assim, é importante simular o envelhecimento dos ligantes asfálticos durante as fases de produção e aplicação e também durante a vida em serviço.

A temperatura tem uma grande influência na consistência do asfalto. Como o asfalto é formado por hidrocarbonetos de cadeias complexas, a temperatura muda gradualmente a sua composição química. Assim, a oxidação ou o envelhecimento do asfalto é um dos parâmetros-chaves usadas para a caracterização das propriedades do asfalto (SIDDIQUI *et al*, 1999).

O endurecimento devido à oxidação há algum tempo vem sendo considerado a principal causa de envelhecimento do ligante asfáltico.

## **2.3.4 Caracterização química dos ligantes asfálticos**

### **2.3.4.1 Fracionamento SARA**

Devido à dificuldade de se obter uma separação individual dos componentes do asfalto, vários pesquisadores desenvolveram metodologias de fracionamento químico baseadas no princípio da solubilidade, reatividade química e adsorção com a finalidade de separar conjuntos de substâncias semelhantes entre si.

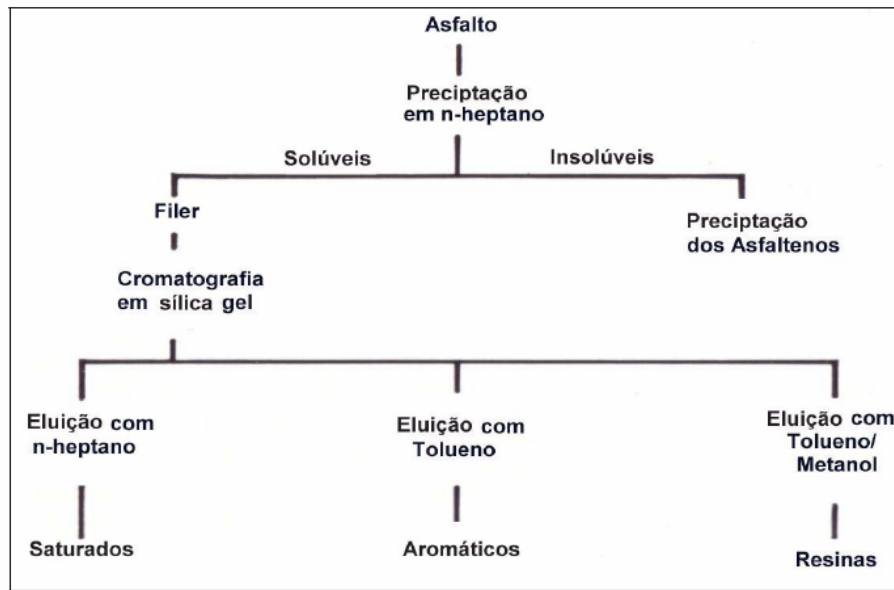
O fracionamento químico, muito empregado em Centros de Pesquisas na Europa e Estados Unidos, separa o cimento asfáltico em compostos saturados (s), aromáticos (a), resinas (R) e asfaltenos (A), sendo este método conhecido como SARA (Figura 2.6). Seguindo-se o modelo de Pfeiffer e Saul, e com base em dados de dispersão de raio X e de nêutrons, as milhões de diferentes moléculas do petróleo foram agrupadas em apenas quatro classes, que são os saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.

<i>a s a</i>	A – asfaltenos (soluto)
<i>a s a s s</i>	
<i>a a R R R a s</i>	R – resinas (dispersante)
<i>s s R A A R a s</i>	
<i>a s R A A R s a</i>	a – aromáticos (solvente)
<i>s a a R R a s</i>	
<i>a s a s s</i>	s – saturados (não-solvente)
<i>a s a</i>	

**FIGURA 2. 6 – Fracionamento SARA.**

Os asfaltenos são as moléculas representadas pela letra A e, de fato, são sólidos submicroscópicos dispersos no óleo pelas resinas (letra R). Esta dispersão asfalteno-resina é dissolvida no petróleo por pequenos anéis aromáticos (letra a), que são solventes, mas opostos pelos saturados, que são não-solventes. Assim, os asfaltenos são mantidos no petróleo num balanço delicado, e este balanço pode ser facilmente perturbado pela adição de saturados ou pela remoção de resinas ou aromáticos. Mistura de óleos também podem mudar muito as concentrações globais destes tipos moleculares, perturbando este balanço e precipitando asfaltenos. (ZILIO *et al*, 2003).

Os asfaltenos separam-se, primeiramente por precipitação, com a adição de n-heptano. Os outros constituintes denominados de maltenos, solúveis em n-heptano, são separados por cromatografia de adsorção, ilustrado no esquema a seguir.



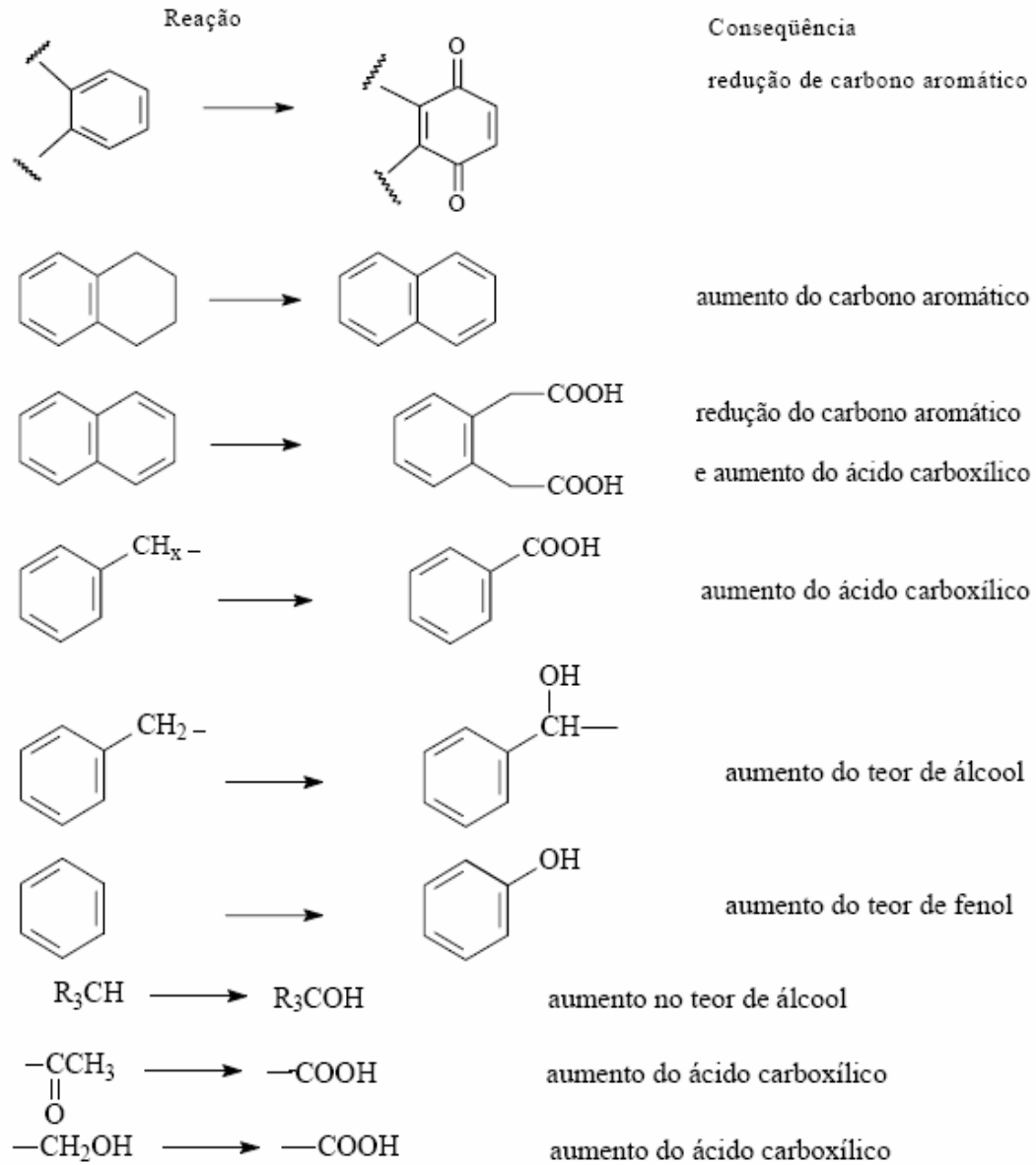
**FIGURA 2.7 – Representação esquemática da análise de composição química de um ligante asfáltico (Whiteoak, 1991).**

#### 2.3.4.2 Ressonância Magnética Nuclear

A técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear, especialmente como os modernos instrumentos de alta resolução, tem se tornado uma ferramenta indispensável na elucidação de compostos orgânicos. Quando aplicada a ligantes asfálticos, considerados misturas complexas, embora não sendo capaz de definir compostos específicos exatamente, pode fornecer informações valiosas acerca da natureza química do material (JENNINGS, 1991).

A técnica utilizada nos aparelhos de RMN  $^{13}\text{C}$  consiste em irradiar um pulso curto e potente de radiofrequência, que excita todos os núcleos de  $^{13}\text{C}$  existentes na amostra. Quando se coloca um composto contendo átomos de  $^{13}\text{C}$  num campo magnético muito forte e simultaneamente se irradia o composto com energia eletromagnética, os núcleos podem absorver energia num processo de ressonância magnética. A absorção desta radiação pelos núcleos desses elementos é quantizada e produz um espectro característico, servindo assim para determinadas análises químicas.

As reações mais prováveis que podem ocorrer durante a oxidação de ligantes asfálticos estão mostrados na Figura 2.8.



**FIGURA 2.8 – Esquema das possíveis reações que podem ocorrer durante a oxidação dos ligantes asfálticos (Jennings, 1991).**

### 2.3.5 Processo de envelhecimento dos ligantes asfálticos

O ligante asfáltico apresenta algumas características físicas e químicas que são alteradas quando sujeitas a processos termo-oxidativos. Quando exposto às condições do ambiente, sofre algumas modificações em suas propriedades, proporcionando misturas mais rígidas, mais frágeis e apresenta maior suscetibilidade à degradação e conseqüentemente aos efeitos da umidade. Como o ligante asfáltico envelhece, isto resulta em um aumento da rigidez do ligante e, conseqüentemente, da mistura asfáltica. Este envelhecimento pode resultar no desenvolvimento e/ou aceleração de vários tipos de problemas, tais como trincamento e fratura por fadiga, trinca térmica e deterioração devido ao desgaste e à umidade, esforços que podem levar a falência do pavimento (MORILHA, 2004).

Segundo Tonial (2001), o envelhecimento de um CAP, é o processo pelo qual o ligante durante a estocagem, manuseio, aplicação e serviço altera suas características químicas e reológicas resultando em aumento da consistência, com perda de suas características aglutinantes. O aumento de sua consistência reflete diretamente no comportamento químico, reológico e físico do ligante, deixando-o mais duro e, por conseqüência, mais quebradiço, menos dúctil e menos elástico. A caracterização do envelhecimento do ligante asfáltico pode ser constatada tanto química quanto reologicamente.

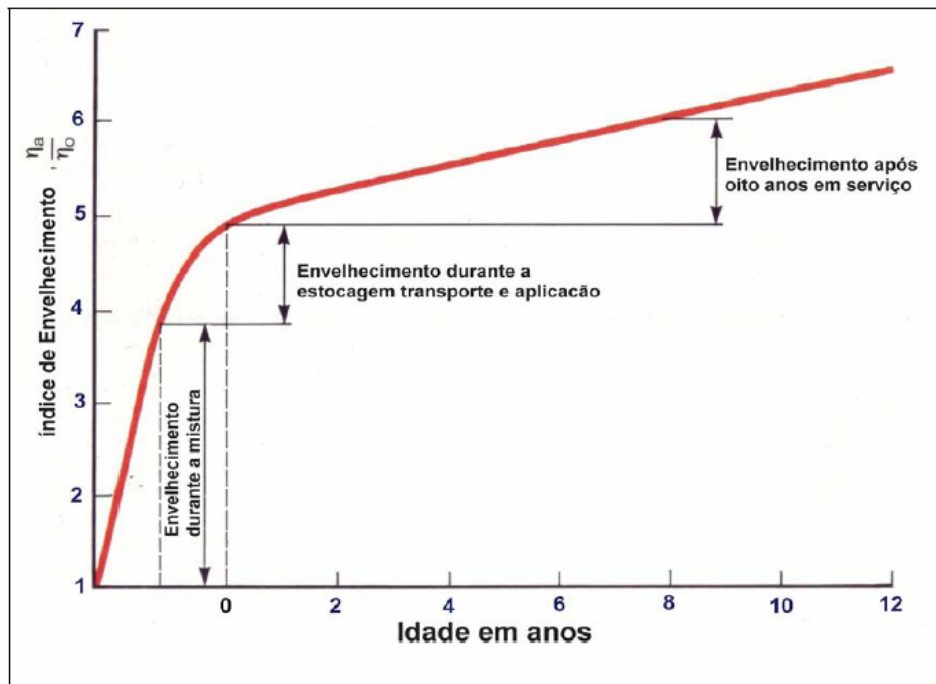
O ligante asfáltico é utilizado como material de pavimentação na Europa desde a metade do século XIX e nos Estados Unidos, desde o fim do mesmo século. No ano de 1903 A.W. Dow realizou o primeiro estudo sobre envelhecimento do ligante asfáltico denominado de *Asphalt Experiments at Washington*, onde relatou que o aquecimento do ligante asfáltico reduzia o peso e a penetração do ligante asfáltico recuperado de misturas (MORILHA, 2004).

Os principais fatores que influenciam no envelhecimento de um CAP a curto prazo, considerando o tempo de estocagem, manuseio e aplicação são a temperatura e o grau de exposição do ligante ao oxigênio do ar.

Segundo Whiteoak (1991), o índice de envelhecimento é expresso pela relação entre viscosidade após o envelhecimento em cada instante ( $\eta_a$ ) e a viscosidade do ligante ( $\eta_o$ ).

A Figura 2.9 mostra valores típicos de envelhecimento do ligante nas diversas etapas de construção e utilização de um pavimento. De acordo com este gráfico, o envelhecimento do ligante pode ocorrer em três etapas: a primeira seria a de maior impacto e acontece durante o processo de usinagem e representa cerca de 60% do envelhecimento total sofrido pelo ligante; a

segunda acontece durante o período de transporte, espalhamento e compactação em obras de pavimentação, representando cerca de 20% do envelhecimento total sofrido pelo ligante; em terceiro lugar está o envelhecimento a longo prazo, ou seja, durante a vida útil do pavimento acontecendo devido às ações do meio ambiente e representa cerca de 20% do envelhecimento total do CAP. Deste modo, verifica-se que cerca de 80% do envelhecimento total sofrido pelo CAP durante toda a vida útil do pavimento ocorre durante a usinagem e aplicação da mistura asfáltica.



**FIGURA 2.9 – Envelhecimento do ligante asfáltico nas etapas de construção e de utilização do pavimento. (Whiteoak, 1991).**

Como outras substâncias orgânicas, o ligante asfáltico oxida lentamente quando em contato com o ar. A sensibilidade de um ligante asfáltico sofrer o processo de oxidação varia de acordo com a fonte de petróleo que o originou (LUCENA, 2005). O grau de oxidação é altamente dependente da temperatura, superfície e tempo de exposição e da espessura da película de ligante utilizado. Segundo Whiteoak (1990), a taxa de oxidação dobra a cada 10°C de aumento na temperatura do ligante acima dos 100°C.

O envelhecimento de misturas asfálticas durante sua vida útil ocorre em duas etapas distintas. O processo inicial de envelhecimento, denominado de envelhecimento a curto prazo,



ocorre durante a fase de mistura dos materiais em usina e posterior construção do pavimento, ocasionando a perda de compostos voláteis e a oxidação do ligante enquanto a mistura ainda está quente. Durante a vida de serviço do pavimento, essa mistura asfáltica ficará exposta às condições climáticas locais proporcionando outro tipo de envelhecimento denominado de envelhecimento a longo prazo.

No processo de envelhecimento a curto e longo prazo, ocorre normalmente uma diminuição do teor de aromático, que se transforma em resina que por sua vez se transforma parte em asfaltenos, resultando ao final do processo pequena ou nenhuma variação de saturados e resinas, diminuição do teor de aromáticos e aumento do teor de asfaltenos.

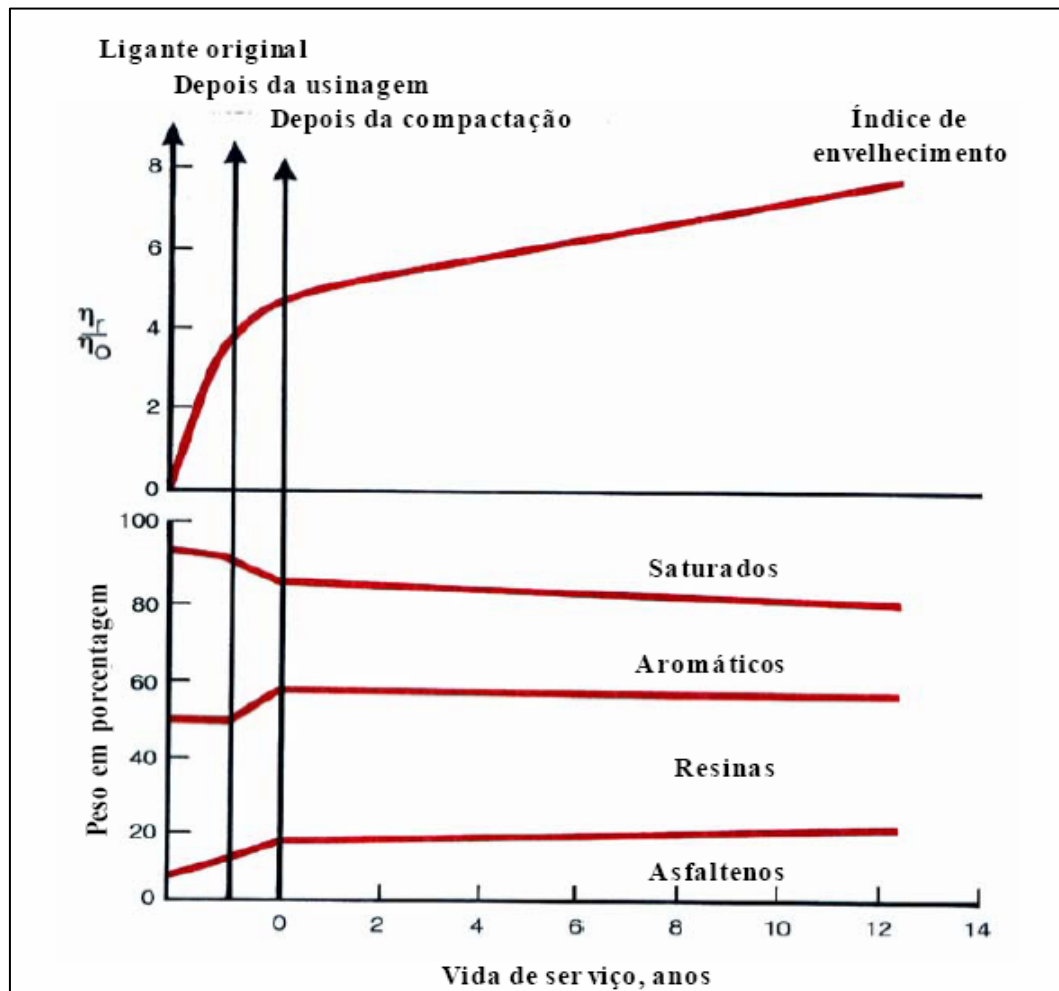
Como forma de ilustrar a mudança na composição química do ligante asfáltico durante o processo de envelhecimento, Airey e Brown (1998) obtiveram resultados das frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos através de ensaios realizados no cromatógrafo de película fina Iatroscan, de três ligantes asfálticos originais depois de ensaios de envelhecimento no RTFOT e PAV. Os resultados estão representados na Tabela 2.2.

**TABELA 2.2 – Mudanças na composição química dos ligantes asfálticos após ensaios de envelhecimento (AIREY & BROWN, 1998).**

Ligante Asfáltico	Condição	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas (%)	Asfaltenos (%)
Oriente Médio	Original	5	69	15	11
	Após RTFOT	6	61	20	13
	Após PAV	6	52	24	18
Rússia	Original	4	68	19	9
	Após RTFOT	4	64	21	11
	Após PAV	5	52	28	15
Venezuela	Original	11	58	17	14
	Após RTFOT	13	54	17	16
	Após PAV	12	47	21	20

Ao que se refere às propriedades reológicas, à medida que o ligante vai envelhecendo, há um aumento da consistência e esta alteração pode ser verificada através de ensaios laboratoriais que serão apresentados mais adiante.

Whiteoak (1990) apresenta, na Figura 2.10, os resultados de seus estudos em termos de Índice de Envelhecimento (relação entre a viscosidade do ligante asfáltico recuperado,  $\eta_r$ , e a viscosidade inicial do ligante,  $\eta_o$ , a 25°C) e em termos de componentes químicos. O teor de asfaltenos aumenta significativamente durante a usinagem e depois, gradativamente ao longo dos anos. Já o teor de resinas e aromáticos decresce com o tempo. Como observado, as maiores mudanças na viscosidade são associadas à usinagem e à aplicação da mistura asfáltica na pista.



**FIGURA 2.10 – Alteração na composição química do CAP após usinagem, aplicação e durante sua vida útil ( WHITEOAK, 1990).**

De acordo com Whiteoak (1990), os principais mecanismos responsáveis pelo envelhecimento do ligante asfáltico são: a oxidação, a perda de componentes voláteis, dependendo da temperatura e tempo de exposição; endurecimento físico que ocorre à temperatura ambiente e é atribuído à reordenação de moléculas e a cristalização das parafinas; endurecimento exudativo o qual resulta do movimento dos componentes oleosos que exsudam do ligante para dentro do mineral e depende da porosidade do agregado.

Segundo Traxler (1961), citado por Morilha (2004), as causas do envelhecimento do ligante asfáltico são:

- Oxidação;
- Volatilização;
- Tempo (conduz a estruturação ou endurecimento);
- Polimerização induzida pela radiação solar;
- Polimerização por aquecimento;
- Deterioração microbiológica;

Já para Morilha (2004), dentre as causas de envelhecimento das misturas asfálticas destacam-se a oxidação do asfalto pela reação com o oxigênio do ar já citada anteriormente; a ação da luz, principalmente da faixa de ultravioleta de radiação; e a perda de componentes oleosos do asfalto por absorção pelo agregado poroso. O processo de envelhecimento é afetado por fatores como a temperatura, radiação solar, umidade, a precipitação pluviométrica, tipo de ligante, tipo de agregado, pela susceptibilidade do ligante à temperatura e da espessura da película de asfalto, bem como da sua compactação.

### **2.3.5.1 Envelhecimento do asfalto por oxidação**

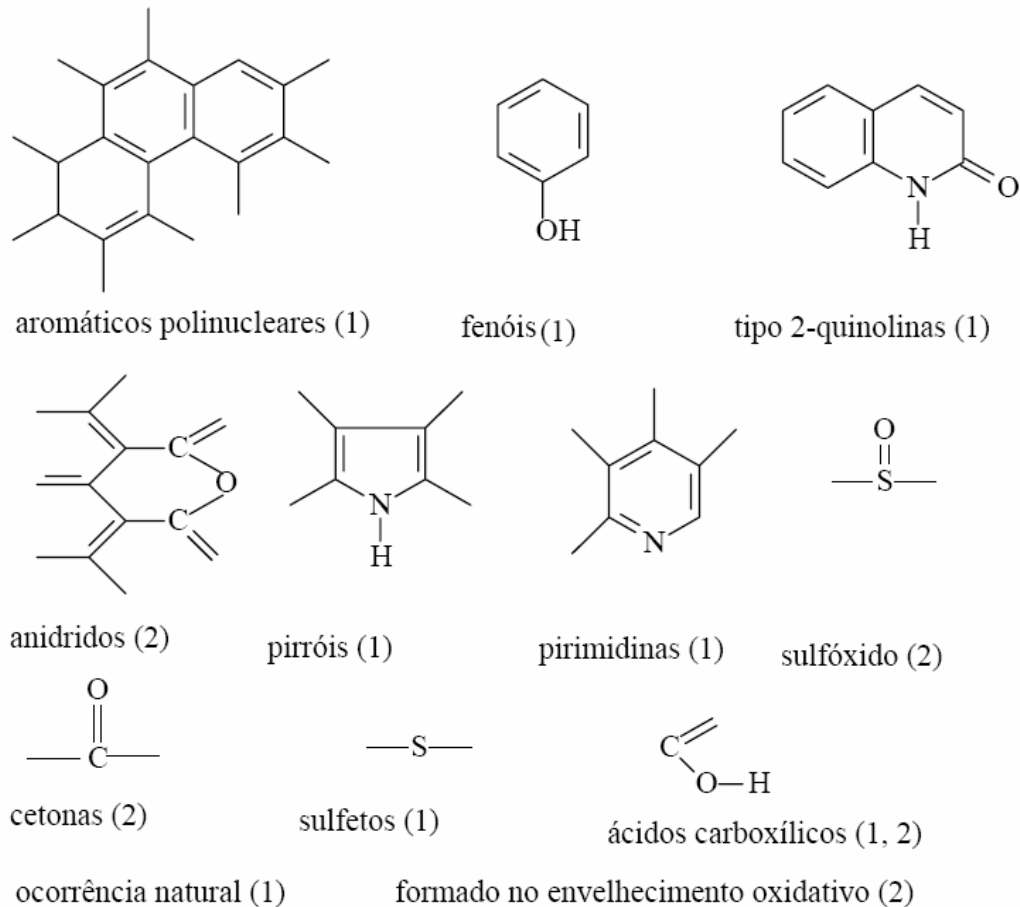
Pelo processo de oxidação, as moléculas do ligante asfáltico reagem com o oxigênio presente na atmosfera. Como consequência, ocorre um aumento da viscosidade desse ligante devido ao aumento das forças de interação molecular, resultante da introdução de oxigênio, uma vez que possui natureza polar. Mesmo que o aumento da consistência esteja relacionado com a quantidade de oxidação ocorrida, a resposta do ligante em termos de mudança de viscosidade não depende apenas da quantidade de produtos de oxidação formados, mas também da origem ou composição do ligante em questão (LUCENA, 2005).

Petersen (1990), como forma de explicar o mecanismo do processo de oxidação, propõe um modelo microestrutural de envelhecimento, mostrando que a cinética do envelhecimento é governada em grande parte por fatores físico-químicos e não simplesmente por reações químicas. De acordo com este modelo, as moléculas polares se associam para formar microestruturas sob influência da temperatura. Então, quanto maior o grau de associação, menor a mobilidade dos componentes moleculares e, conseqüentemente menor a capacidade de reação com o oxigênio disponível. No processo de envelhecimento ocorrido a baixas temperaturas, a taxa de aumento da consistência diminui significativamente conforme aumenta o tempo de envelhecimento, o que não acontece nas temperaturas elevadas dos testes acelerados de envelhecimento. Em altas temperaturas, as moléculas mais reativas (aromáticas polares e asfaltenos), mesmo oxidadas, não ficam significativamente imobilizadas em virtude da alta energia térmica do sistema. Estando desassociadas, essas moléculas continuam produzindo oxidação.

Petersen (1984) identificou as diferentes funções químicas presentes ou formadas no envelhecimento oxidativo do ligante mostradas a seguir. As cetonas e os sulfóxidos são considerados os maiores produtos de oxidação formados durante o processo de envelhecimento oxidativo. Quando combinados com o oxigênio do ar, os grupos funcionais transformam-se em frações ainda mais polares e susceptíveis a associações moleculares que contribuem para o seu endurecimento.

Segundo Mill (1998) citado por Quitete *et al* (2005), existe evidência que o passo inicial do envelhecimento em todos os tipos de ligantes asfálticos é o seguinte: o oxigênio reage com hidroaromáticos (HAH) formando hidroperóxidos (ROOH), grupos aromáticos e  $H_2O_2$ . Estes subseqüentemente reagem com as ligações CH benzílicas e sulfídicas do asfalto, formando os sulfóxidos e carbonilas.

As moléculas aromáticas contidas no ligante asfáltico podem possuir grupos benzílicos primários (três átomos de hidrogênio, exemplo:  $-CH_3$ , ligado ao anel aromático), secundários (dois átomos de hidrogênio, exemplo:  $-CH_2CH_2CH_3$  ligado ao anel aromático) e terciários (um átomo de hidrogênio). Durante o processo de oxidação, o grupo primário pode se transformar em ácido carboxílico, o grupo secundário em cetona ou ácido carboxílico com quebra da cadeia, e o terciário provavelmente contribuirá para o processo de aromatização (QUITETE *et al*, 2005).



**FIGURA 2.11 – Funções químicas presentes ou formadas durante o processo de envelhecimento oxidativo do ligante asfáltico (Petersen *et al*, 1984).**

### 2.3.5.2 Envelhecimento do asfalto pela ação da luz

A radiação solar também contribui para o envelhecimento das misturas asfálticas. Apenas uma fina camada do ligante no pavimento é afetada pela componente ultravioleta. A componente infravermelha da radiação aumenta a temperatura média do pavimento, conforme é absorvida. A ação da radiação ultravioleta sobre o asfalto provoca a formação de compostos solúveis em água. Desta forma, o ciclo natural das condições climáticas, com chuvas alternadas por sol, pode ter um efeito erosivo sobre o topo da camada de revestimento asfáltico exposta diretamente à luz solar (GRECO, 2004).

O efeito da ação dos raios ultravioletas sobre o revestimento asfáltico pode dar início a formação de trincas térmicas, que em conjunto com a foto-oxidação do ligante e com a conseqüente formação dos compostos solúveis em água, geram um processo de revestimento.

### **2.3.5.3 Envelhecimento do ligante por perda de compostos oleosos**

Kemp e Sherman (1989) verificaram que a porosidade do agregado tem efeito significativo na taxa de oxidação sofrida pelo ligante asfáltico em regiões de clima quente, onde os agregados mais porosos podem absorver os componentes oleosos de asfalto, resultando no envelhecimento da película asfáltica que permanece na superfície.

Segundo Whiteoak (1990), agregados porosos com alta absorção podem vir a absorver componentes oleosos de ligantes asfálticos desbalanceados (em função da quantidade de componentes parafínicos de baixo peso molecular presentes no ligante em relação à quantidade e tipo de asfaltenos) causando um envelhecimento de filme de ligante asfáltico remanescente.

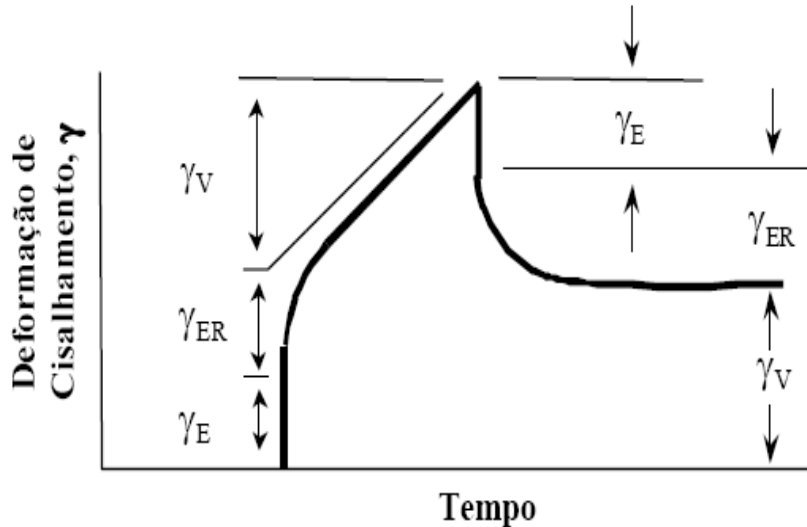
### **2.3.6 Reologia dos ligantes asfálticos**

Reologia é definida como o estudo da deformabilidade dos materiais quando submetidos a um carregamento qualquer, levando em consideração o tempo de aplicação do carregamento (PINTO, 1991). No caso específico do asfalto, a consideração da temperatura é importante, tendo em vista ser um material termosensível, ou seja, sua consistência varia consideravelmente com a temperatura. Portanto, o comportamento elástico, viscoelástico e viscoso do ligante asfáltico é função da temperatura e do tempo de aplicação do carregamento.

O estudo do comportamento reológico dos ligantes asfálticos tem por objetivo principal encontrar a relação entre deformação, tensão, tempo de aplicação da carga e temperatura. A investigação dessas propriedades é essencial para compreensão do desempenho do ligante asfáltico, quando submetido a tensões provenientes do tráfego e a tensões térmicas devido a variações da temperatura ambiente (PINTO, 1991).

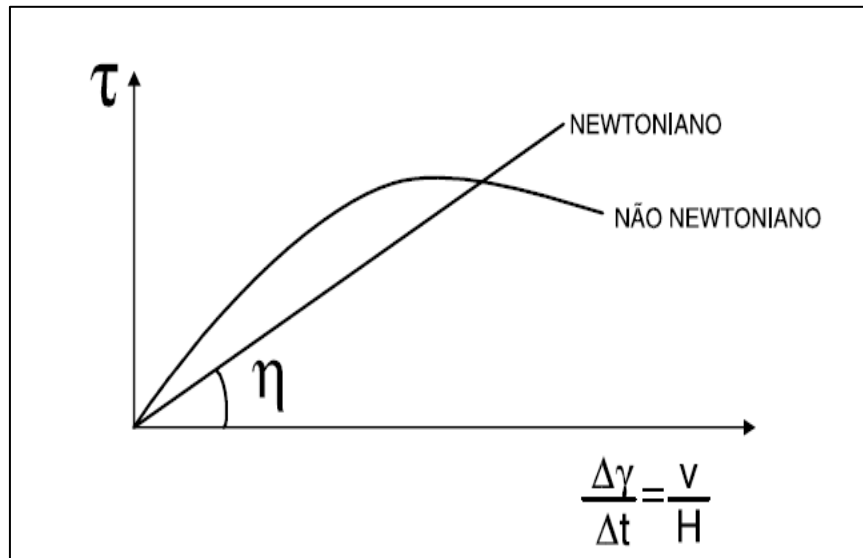
A relação entre tensão e deformação em função do tempo de carregamento e da temperatura pode ser empregada para explicar o conceito de rigidez de um cimento asfáltico (ODA, 2000). A resposta típica de um material visco-elástico submetido a um carregamento

durante um determinado tempo de aplicação de carga é apresentada na Figura 2.12. No instante da aplicação de carga, há uma deformação elástica ( $\gamma_E$ ), a que são somadas, durante o tempo de aplicação de carga, uma componente elástica retardada ( $\gamma_{ER}$ ) e uma componente viscosa ( $\gamma_V$ ). Imediatamente após o descarregamento, ocorre a recuperação da deformação elástica, sendo necessário um período de tempo para a recuperação da deformação elástica retardada. A componente viscosa constitui a deformação permanente.



**FIGURA 2.12 – Resposta visco-elástica típica de um ligante asfáltico sob carregamento.**

O líquido viscoso ideal, segundo a lei de Newton é aquele que quando submetido a uma tensão cisalhante ( $\tau$ ) escoar, sofrendo deformação irreversível a uma taxa de deformação ( $d\gamma/dt$ ), através de uma relação linear e constante denominada de coeficiente de viscosidade ou simplesmente viscosidade (Figura 2.13). Os líquidos que obedecem essa lei são denominados líquidos newtonianos. Para tempos de carregamentos muito longos e temperaturas elevadas, em torno de  $100^{\circ}\text{C}$  (LEITE, 1999), os cimentos asfálticos apresentam comportamento de líquido viscoso newtoniano.



**FIGURA 2.13– Relação entre tensão cisalhante e taxa de deformação para líquidos viscosos newtonianos e não newtonianos.**

Para temperaturas baixas ( $T \leq 0^\circ C$ ) e carregamentos de curta duração ( $t \leq 10^{-2} s$ ), os asfaltos puros têm um comportamento elástico, ou seja, as tensões são proporcionais às deformações e o módulo de rigidez ( $S$ ) é aproximadamente igual ao módulo de elasticidade ( $E$ ), atingindo valores da ordem de  $S = E = 3.000MPa$  (PINTO, 1991).

Para temperaturas intermediárias, entre  $0$  e  $100^\circ C$ , o comportamento é viscoelástico, sendo de fundamental importância o registro da velocidade de deformação, temperatura e tempo de aplicação da carga para os quais a viscosidade é determinada. A Figura 2.14 resume segundo Van der Poel (Pinto, 1991) os três comportamentos apresentados pelo CAP para uma dada temperatura. O CAP apresenta um comportamento viscoso, caracterizado pela diminuição da rigidez para longos períodos de aplicação de carga, e susceptibilidade térmica (Figura 2.15), caracterizada pela alteração da consistência em função da temperatura.



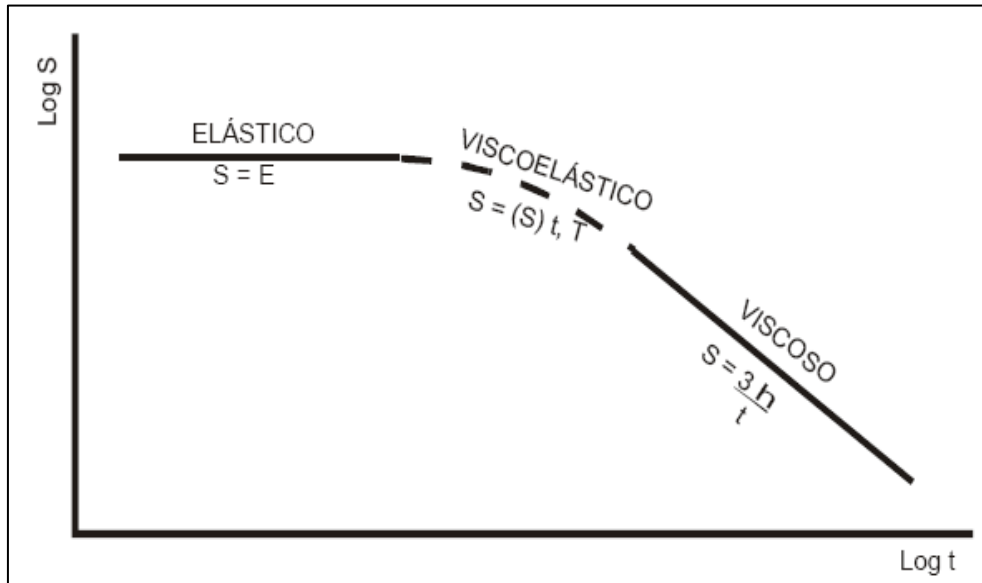


FIGURA 2.14 – Variação do módulo de rigidez com tempo de carga e temperatura para materiais betuminosos (PINTO, 1991).

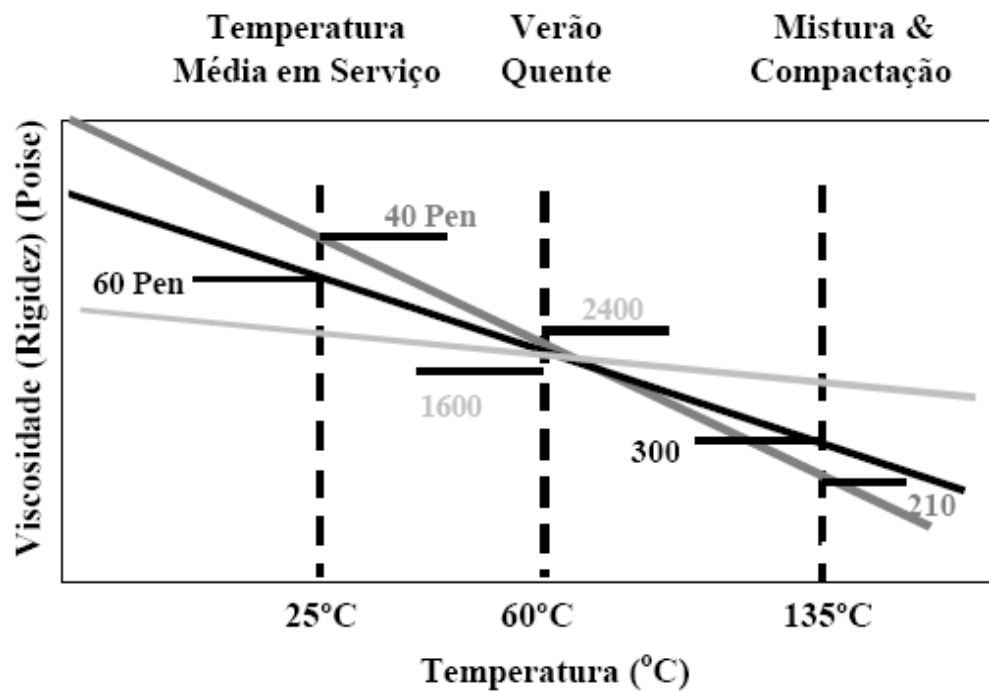


FIGURA 2.15 – Relação entre viscosidade e temperatura para ligantes asfálticos (ODA, 2000).

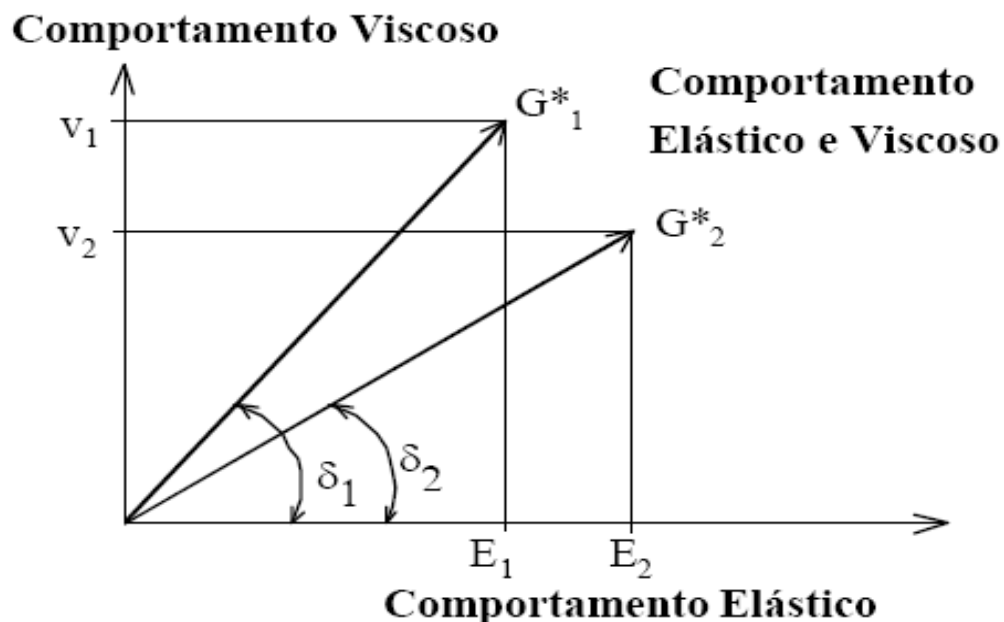
A caracterização de um ligante asfáltico geralmente é feita através de ensaios dinâmicos. Num ensaio dinâmico, a amostra de asfalto atinge uma condição estável após um número limitado de ciclos. Nessa condição são determinados o pico de tensão e o pico de deformação, cuja razão é o valor absoluto do módulo de cisalhamento dinâmico ou módulo complexo,  $G^*$  (Asphalt Institute, 1995).

O  $G^*$  é, portanto, a medida da resistência total do material à deformação, quando exposto a pulsos repetidos de tensões de cisalhamento, e consiste de dois componentes: um elástico  $G_1^*$  (recuperável) e um viscoso  $G_2^*$  (não-recuperável) podendo ser calculados utilizando-se as expressões 1 e 2.

$$G_1^* = |G^*| \cos\delta \quad (\text{equação 1})$$

$$G_2^* = |G^*| \sin\delta \quad (\text{equação 2})$$

Na Figura 2.16 tem a representação do comportamento elástico e viscoso do ligante asfáltico a partir de ensaios dinâmicos.



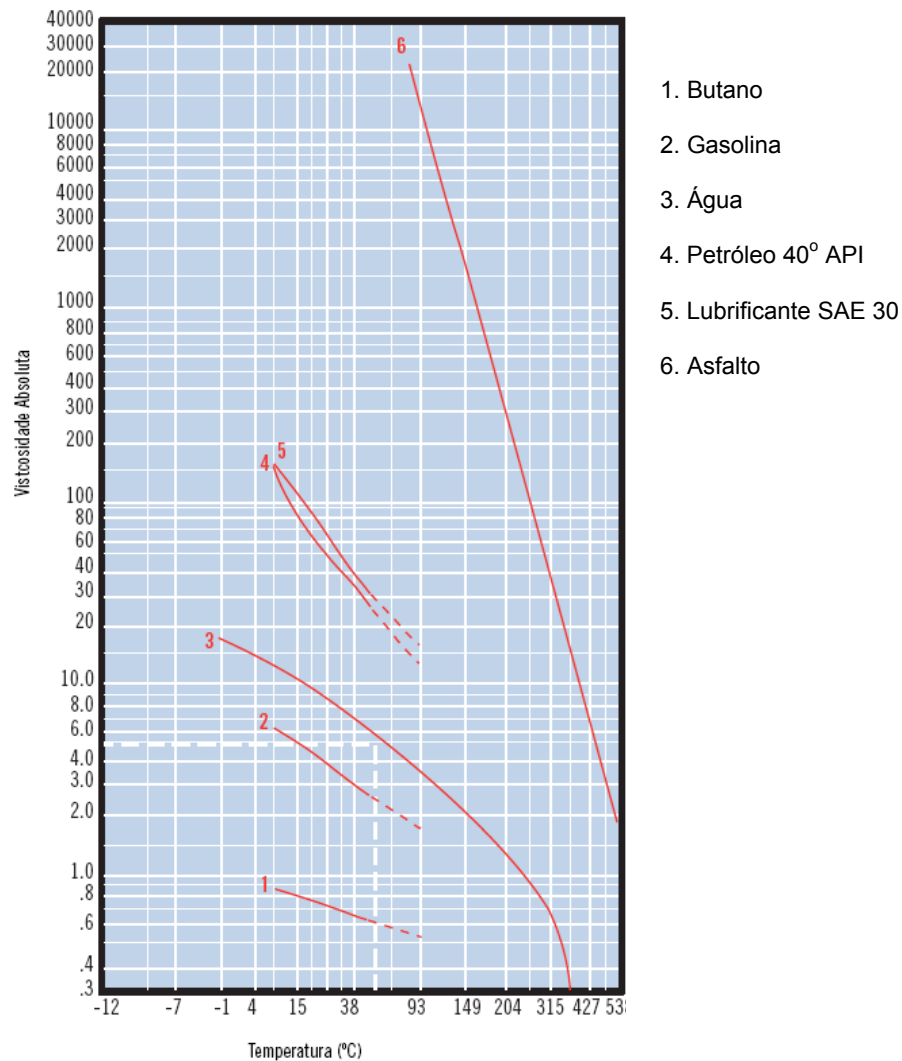
**FIGURA 2.16 – Comportamento visco-elástico de materiais asfálticos a partir de ensaios dinâmicos (Asphalt Institute, 1995).**

O ângulo de fase,  $\delta$ , é um indicador da quantidade de deformação recuperável e não-recuperável e corresponde ao intervalo de tempo entre a tensão aplicada (aplicação da carga) e a deformação (resposta obtida).

Os valores de  $G^*$  e  $\delta$  dos asfaltos dependem da temperatura e da frequência de carregamento. Em temperaturas altas, os asfaltos comportam-se como fluidos viscosos, sem nenhuma capacidade de recuperação ou restauração. Analisando o gráfico da Figura 2.16, o componente viscoso do asfalto é representada pelo eixo vertical (apenas o componente viscoso), sem nenhum componente elástico de  $G^*$ , já que  $\delta = 90^\circ$ . A baixas temperaturas (menores que  $-20^\circ\text{C}$ ), os asfaltos comportam-se como sólidos elásticos e esta condição é representada pelo eixo horizontal (apenas o componente elástico). Para este caso, não existe o componente viscoso de  $G^*$ ; a resposta entre a tensão aplicada e a deformação resultante é instantânea, e, portanto, o ângulo de fase  $\delta = 0^\circ$ .

Antes de ser colocado em serviço, um pavimento asfáltico passa pelas etapas de mistura (normalmente em usina), lançamento e compactação. Nessas etapas, o ligante asfáltico deve apresentar o comportamento de um fluido, facilitando sua mistura com os agregados minerais e aumentando a eficiência da compactação. A propriedade utilizada para caracterizar o comportamento dos ligantes asfálticos a altas temperaturas é a viscosidade, definida como a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação de cisalhamento aplicada (ODA, 2000).

O gráfico da Figura 2.17 mostra a mudança na viscosidade de alguns derivados de petróleo em uma faixa grande de temperatura. Percebe-se o efeito do aumento e da redução de temperatura em diferentes produtos. Para o butano a linha permanece quase horizontal, indicando que a sua viscosidade muda muito pouco com a temperatura, mas o asfalto muda drasticamente com a temperatura. Claramente observa-se que a temperatura tem um efeito muito maior em uns líquidos do que em outros.



**FIGURA 2.17 – Relação entre temperatura e viscosidade (Petrobras, 1995).**

### 2.3.7 Especificações para Avaliação dos ligantes asfálticos

#### 2.3.7.1 Especificações empíricas

Historicamente, o parâmetro mais utilizado para a classificação de ligantes está baseado em sua consistência, podendo ser determinada através dos ensaios de penetração definida como sendo a distância em décimos de milímetros que uma agulha padrão penetra verticalmente uma amostra de ligante em condições específicas; viscosidade absoluta a 60°C, viscosidade cinemática a 135°C e ponto de amolecimento definido como sendo a temperatura na qual a consistência de

um ligante passa do estado semi-sólido para líquido. Estes ensaios são classificados como tradicionais para avaliação laboratorial e certificação de ligantes asfálticos.

Os ligantes asfálticos são oferecidos comercialmente em varias faixas padronizadas de consistência, sendo classificados por penetração e viscosidade. A graduação dos asfaltos por penetração fornece os seguintes CAPs: 40-50, 50-70, 60-70, 85-100, 120-150 e 200-300 dmm, estes números indicam a faixa de penetração para cada tipo.

Em meados da década de 60, o *Federal Highway Administration* (FHWA), a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e alguns departamentos de estradas e rodagem mudaram o sistema de classificação com base na penetração a 25°C para a viscosidade a 60°C. o objetivo dessa mudança seria a substituição da classificação por penetração, considerado empírico, por um método mais científico baseado na viscosidade do ligante a 60°C, que é a temperatura próxima da temperatura máxima que o pavimento atinge na época do verão (ODA, 2000). Por esta classificação os CAPs pertencem as seguintes classes: CAP 5, CAP 7, CAP20 (ligante mais utilizado), CAP 40 e às vezes, CAP 30. A unidade de viscosidade no sistema SI é o poise (P).

Além do ensaio de viscosidade a 60°C, também se especifica um valor mínimo de viscosidade a 135°C, temperatura escolhida por estar próxima das temperaturas de usinagem e espalhamento da mistura no pavimento com a finalidade de prescrever valores limites de consistência nesta faixa de temperatura.

Ao deixar a refinaria, o cimento asfáltico é, normalmente isento de água ou de umidade. Contudo, os veículos de transporte de CAP podem ter um pouco de umidade nos tanques, o que pode ocasionar espuma do asfalto quando este for aquecido acima de 100°C (Manual do Asfalto, 1995). Visando a segurança durante o manuseio dos ligantes, as especificações recomendam limites para o ponto de fulgor, que é a temperatura acima da qual o asfalto pode ser considerado como um material inflamável. Esta análise é importante, pois quando aquecido a temperaturas elevadas, pode favorecer a liberação de vapores, suficientes para, em mistura com o ar e na presença de uma chama, provocar uma centelha.

Outros ensaios estão associados à pureza do ligante, como por exemplo, a solubilidade em tricloroetileno e o ensaio por aquecimento a 175°C. Como o ligante asfáltico compõem-se quase que inteiramente de betume, este ensaio apresenta um grau de solubilidade de 99,5% em tricloroetileno. As impurezas, quando existentes, compõem uma fração inerte. O ensaio por

aquecimento verifica a presença de água como impureza pela visualização da formação de espuma quando a amostra de ligante é aquecida até atingir uma temperatura de 175°C.

Um outro ensaio também utilizado nas especificações é a ductilidade que é definido como sendo a distância em cm que um fio de asfalto se rompe após ser esticado a uma determinada temperatura e velocidade.

O índice de susceptibilidade (IST) seria outro parâmetro analisado que expressa a variação da consistência do ligante com a temperatura na faixa de serviço em pavimentos. O IST é calculado a partir dos valores de penetração e ponto de amolecimento por uma correlação desenvolvida por Pfeiffer Van Doormaal de acordo com a seguinte equação:

$$IST = (500 (\log PEN) + 20 (tC) - 1951) / (120 - (50) (\log PEN) + (tC)) \quad \text{equação (3)}$$

Onde:

(t° C) = ponto de amolecimento

PEN = penetração.

A especificação ANP (Agência Nacional de Petróleo) estabelece, para este parâmetro, como limites inferior e superior, respectivamente, os valores de 1,5 e 0,7 e nessa ordem identifica o CAP de uso rodoviário.

### 2.3.7.2 Especificações Superpave

A caracterização da consistência de ligantes asfálticos através de ensaios de penetração e viscosidade apresenta limitações quando utilizada para a seleção de ligantes e para a estimativa do desempenho do revestimento asfáltico ao longo da sua vida em serviço. Apesar da viscosidade ser um parâmetro fundamental, ela apenas fornece informações sobre o comportamento viscoso a alta temperatura, sem nenhuma outra informação sobre o desempenho do ligante a média e baixa temperatura. O ensaio de penetração, por sua vez, apenas descreve a consistência a uma temperatura intermediária, 25°C (ODA, 2000).

Em 1987 foi estabelecido por um conjunto de órgãos governamentais e universidades americanas o programa SHRP (*Strategic Highway Research Program*), tendo como objetivo principal o desenvolvimento de um novo sistema de especificações de materiais asfálticos

relacionadas na classificação com base no grau de desempenho PG (*Performance Grade*), sob condições climáticas e de tráfego específicas. As especificações resultantes foram denominadas de Superpave (*Superior Performance Pevements*), as quais podem controlar ou determinar três tipos de falha em pavimentos: deformações permanentes, trincamento por fadiga, trincamento térmico, envelhecimento, levando em conta tanto ligantes convencionais como modificados.

No início do programa, os pesquisadores consideravam que a nova especificação americana de cimentos asfálticos deveria se basear em ensaios químicos, uma vez que o tipo de petróleo utilizado e sua composição química determinam o desempenho do CAP em pavimentações. No entanto, após cinco anos de investigação, verificou-se que os parâmetros reológicos obtidos por cisalhamento dinâmico são os determinantes do desempenho e passaram a ser ensaios constantes da nova especificação (LEITE & CONSTANTINO, 1997).

As especificações americanas da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) para os cimentos asfálticos, assim como as brasileiras, são baseadas nos ensaios de penetração a 25°C e viscosidade a 60°C. Entretanto, os pesquisadores do SHRP não concordaram com o empirismo das especificações ASTM e desenvolveram novos requisitos baseados em ensaios reológicos com critérios relacionados ao desempenho do pavimento em serviço (LEITE, 1999).

A seleção do ligante pelo método Superpave começa pela determinação das temperaturas máxima e mínima do pavimento local. A temperatura máxima do projeto do pavimento é determinada a 20mm de profundidade da camada de revestimento asfáltico. Pode ser usada a seguinte equação:

$$T_{20\text{mm}} = 0,9545(T_{\text{ar}} - 0,0061\text{Lat}^2 + 0,2289\text{Lat} + 42,2) - 17,78 \quad \text{equação (4)}$$

Onde:

$T_{20\text{mm}}$  = temperatura máxima do pavimento a 20 mm de profundidade, em °C;

$T_{\text{ar}}$  = máxima média das temperaturas máximas de sete dias consecutivos, em °C;

Lat = latitude da região de projeto, em graus.

A temperatura mínima de projeto pode ser determinada utilizando-se a seguinte fórmula:

$$T_{\text{min}} = 0,859 T_{\text{ar}} + 1,7^\circ \quad \text{equação (5)}$$

Onde:

$T_{\min}$  = temperatura mínima do pavimento, em °C;

$T_{\text{ar}}$  = temperatura mínima do ar em um ano típico, em °C.

O grau de desempenho (PG) dos ligantes é representado, por exemplo, por PG 64-22. O primeiro número, freqüentemente, é chamado de “grau à alta temperatura”, isto significa que o ligante possui propriedades físicas adequadas até 64°C no máximo. Esta deve ser a temperatura mais elevada esperada no pavimento, correspondente ao clima da região onde o ligante será utilizado. Da mesma forma, o segundo número é, freqüentemente, chamado de “grau à baixa temperatura” e significa que o ligante possui propriedades físicas adequadas no pavimento até a temperatura mínima de -22°C. Além disso, devem ser feitas considerações adicionais em termos de volume de tráfego e tempo de aplicação de carga, para se especificar adequadamente o ligante em cada caso.

Os ensaios Superpave são realizados com os equipamentos descritos a seguir.

### **Estufa RTFOT e Vaso de Pressão (PAV)**

Existem dois métodos de ensaios que simulam o envelhecimento dos asfaltos: durante a mistura e ao longo da sua vida útil. O primeiro, chamado de *Rolling Thin Film Oven Test - RTFOT* (ASTM D2872) simula o envelhecimento por oxidação e evaporação durante a produção e execução da mistura asfáltica. O ensaio é feito colocando-se uma quantidade específica de cimento asfáltico numa jarra, que gira dentro de uma estufa a 163°C. Por intermédio de um orifício aberto na jarra, uma corrente de ar atinge a mistura a cada rotação da placa rotativa com as jarras. O ensaio tem uma duração de 75 minutos. Este ensaio tem duas finalidades: fornecer amostra de ligante envelhecida para a realização de outros ensaios e proporcionar a quantidade de substâncias voláteis perdida durante o processo de envelhecimento. Após este ensaio, é possível submeter o ligante residual a vários outros ensaios, como penetração, ponto de amolecimento, ductilidade, viscosidade, etc. A especificação Superpave estipula a perda de massa máxima de 1,00 % no ensaio de RTFOT.

A perda de massa é calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Perda de Massa, \%} = ((\text{Massa Original} - \text{Massa Envelhecida}) / \text{Massa Original}) * 100$$



Para a simulação do endurecimento oxidativo que ocorre no ligante asfáltico ao longo da vida útil de um pavimento, tem-se o ensaio pelo vaso de pressão (PAV). Este ensaio é realizado após o ensaio no RTFOT, onde já foi simulado o envelhecimento ocorrido no primeiro instante de uma mistura asfáltica. As amostras envelhecidas no PAV serão utilizadas para os seguintes testes nos seguintes equipamentos: Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) e no Reômetro de Fluência de Viga (BBR) descritos a seguir.

Deve-se destacar que o envelhecimento dos ligantes durante a vida em serviço também é afetado por variáveis associadas à mistura, tais como a dosagem, a permeabilidade e propriedade dos agregados, dentre outras. O ensaio de envelhecimento acelerado em vaso pressurizado permite uma avaliação da resistência relativa de diferentes ligantes à oxidação, sob temperaturas selecionadas, não levando em conta, porém, os fatores associados à mistura (ODA,2000).

### **Viscosímetro de Brookfield**

Este ensaio caracteriza a rigidez do ligante a 105, 135, 150 e 175° C, temperatura em que o ligante se comporta quase que inteiramente como um fluido viscoso a diferentes taxas de cisalhamento. A viscosidade do ligante é usada para garantir um ligante fluido suficiente para ser bombeado e misturado com o agregado durante o processo de usinagem.

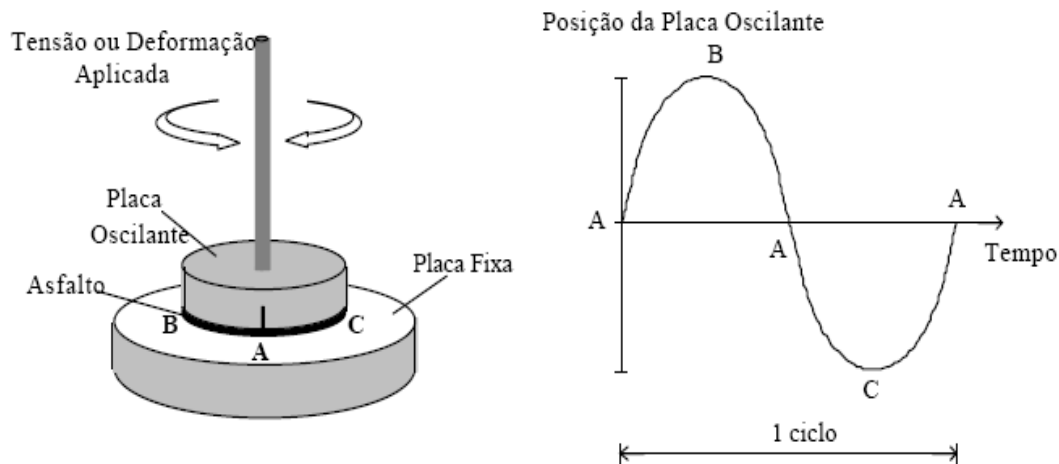
A viscosidade é determinada pelo viscosímetro de Brookfield acoplado a um controlador de temperatura, com torque necessário para manter uma velocidade rotacional constante para uma haste cilíndrica (spindle) quando submergida na amostra de cimento asfáltico a uma temperatura constante. Este parâmetro é calculado automaticamente pelo viscosímetro, determinando se o cimento asfáltico é fluido o bastante para ser bombeado e misturado com os agregados na usina.

Uma das principais vantagens do ligante modificado com borracha de pneu, por exemplo, é que ele é mais viscoso que o ligante tradicional, mas que não perde a ductilidade e quando está sujeito a altas temperaturas não reduz tanto a sua consistência quanto os ligantes convencionais, e desta maneira diminui a possibilidade de trincamento a baixas temperaturas bem como a formação de trilhas de roda em temperaturas elevadas.

## Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR)

O DSR avalia a rigidez do ligante asfáltico em função do módulo de cisalhamento complexo ( $G^*$ ) e do ângulo de fase  $\delta$  sob condições de temperatura máxima em serviço e a taxas de carregamento compatíveis com o tráfego ( $t = 0,1s$  e  $v = 80Km/h$ ). São ensaiadas amostras de ligante original e modificado, envelhecidas no RTFOT e no vaso de pressão (PAV).

A Figura 2.18 mostra um esquema do reômetro que consta nas especificações SHRP.



**FIGURA 2.18 – Esquema do Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (Asphalt Institute, 1995).**

A operação do DSR é simples, o ligante é colocado entre duas placas paralelas, uma fixa e outra oscilante (ver Figura 2.18), e o eixo geométrico da placa move-se do ponto A para o ponto B e do ponto B volta para o A e depois move-se para o ponto C, voltando em seguida para o ponto A. Essa oscilação representa um ciclo e é constantemente repetida durante a operação do DSR. A velocidade de oscilação é a frequência. Os ensaios de ligantes usando um reômetro DSR Superpave são realizados a uma frequência de 10 radianos por segundo, que equivale a aproximadamente 1,59 Hz (ciclos por segundo) (ASPHALT INSTITUTE, 1995).

O  $G^*$  é a medida da resistência total do material à deformação quando exposto a pulsos repetidos de tensões de cisalhamento e consiste de um componente elástico (recuperável) e outro viscoso (não-recuperável). O ângulo é um indicador da quantidade relativa de deformação recuperável e não-recuperável.

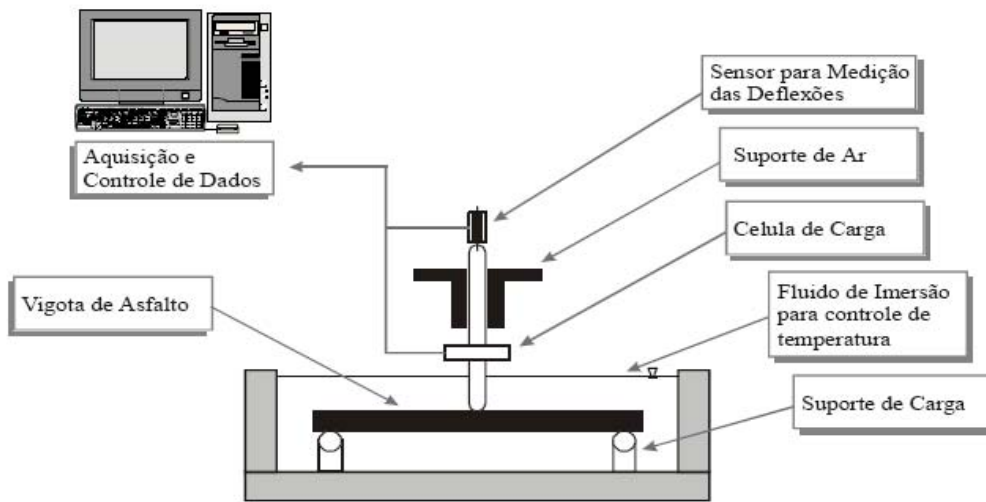
Este resultado é importante, pois mede a resistência total do ligante asfáltico ao acúmulo de deformação permanente ( $G^*/\sin \delta$ ) e a resistência à formação de trincas por fadiga ( $G^*\sin \delta$ ), quando este material é exposto a pulsos repetidos de tensões de cisalhamento. O método Superpave estabelece valores mínimos capazes de garantir adequada resistência ao acúmulo de deformação permanente ( $G^*/\sin \delta$  maiores que 1,0KPa para amostras virgens e 2,2KPa para amostras envelhecidas no RTFOT). Em amostras envelhecidas no PAV são fixados valores máximos de rigidez para garantir elasticidade suficiente para prevenir o aparecimento de trincas por fadiga ( $G^*\sin \delta$  menores que 5000KPa) (ODA, 2000).

### **Reômetro de Fluência em Viga (BBR)**

Este ensaio avalia a resistência do ligante à formação de trincas por contração de origem térmica na temperatura mínima da região onde será construído o pavimento. Tal ensaio mede a deflexão no ponto médio de uma viga prismática de ligante (envelhecido no PAV), apoiada e submetida a carregamento constante aplicado no meio do vão por 240 segundos (Figura 2.19).

A especificação do ligante estabelece limites para a rigidez  $S$  e módulo de relaxamento  $m$  em função do clima aonde o ligante será usado. São gerados gráficos de carga e de deflexão versus tempo de carregamento que são usados para determinar a rigidez e o módulo de relaxamento, que representa a taxa de variação da rigidez em função do tempo de carregamento. De acordo com o método Superpave, a rigidez de ligantes asfálticos deve ser menor que 300MPa e o módulo de relaxamento deve apresentar valores superiores a 0,3.

A seguir um esquema detalhado do ensaio.



**FIGURA 2.19 – Representação esquemática do BBR - *Bending Beam Rheometer***

Conhecendo-se a carga aplicada sobre a vigota e medindo-se a deflexão ao longo do teste, a rigidez estática pode ser determinada, usando-se os fundamentos de mecânica. Segundo Leite (1999), ligantes que possuem baixa rigidez estática não trincarão em clima frio e os ligantes que possuem altos valores de módulo de relaxamento são mais eficientes na dissipação das tensões formadas durante a contração do ligante, quando a temperatura do pavimento cai abruptamente, minimizando a formação de trincas e fissuras térmicas.

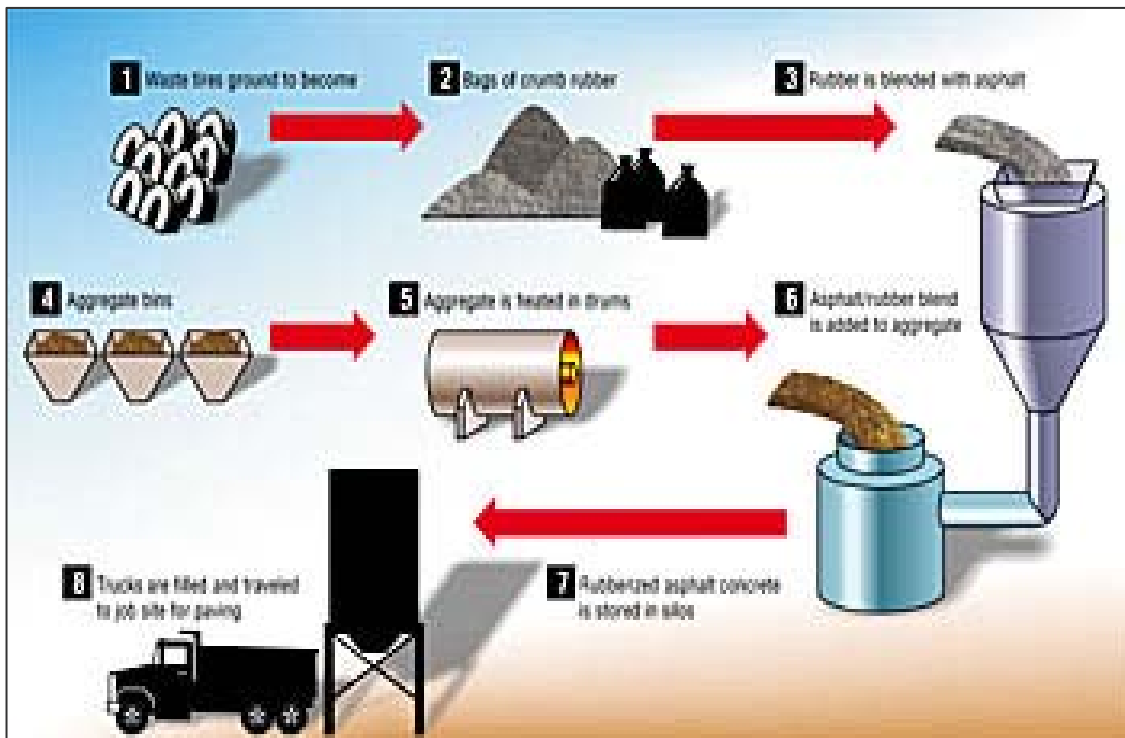
## **2.4 Ligantes asfálticos modificados por borracha moída de pneus**

Os pneus são compostos aproximadamente por 30% (em peso) de aço, 20 a 26% de borracha sintética e 21 a 33% de borracha natural. Geralmente, um pneu com cerca de 9 kg fornece entre 4,5 a 5,5 kg de borracha (RUTH *et al.*, 1997). A borracha apresenta, em sua composição, grande quantidade de negro de fumo, substância que atribui resistência à radiação ultravioleta aos pneus, empregado também como antioxidante em misturas asfálticas.

A mistura da borracha de pneu moída ao ligante asfáltico dá origem ao chamado “ligante asfalto-borracha”. Inicialmente, o ligante asfalto-borracha foi desenvolvido para ser usado em atividades de manutenção e reabilitação de pavimentos e para tentar prolongar o tempo de vida útil destes, sendo aplicado na execução de remendos e também como selante de trincas e juntas (FAXINA, 2002).

A incorporação da borracha de pneus às misturas asfálticas pode ser feita de duas formas distintas: processo seco e processo úmido. O termo “processo seco” define os métodos que misturam a borracha com o agregado mineral antes da adição do ligante asfáltico. O termo “processo úmido” define os métodos de mistura da borracha moída com o ligante asfáltico antes da adição do agregado.

Na Figura 2.20 é ilustrado um esquema da fabricação do ligante asfalto-borracha via processo úmido.



**FIGURA 2.20 – Esquema da fabricação do ligante asfalto- borracha pelo processo úmido.**

O ligante asfalto-borracha é obtido a partir da adição da borracha moída ao cimento asfáltico, em um tanque de reação, sob temperaturas entre 150° e 200°C. Após o período de reação, o produto obtido fica armazenado em outro tanque, que deve conter um sistema mecânico de agitação constante, a fim de manter a mistura dispersa, de forma a evitar a deposição das partículas que não reagiram parcial ou completamente com o cimento asfáltico (FAXINA, 2002).

O tipo de borracha tem efeito expressivo sobre a qualidade do asfalto-borracha, dependendo da quantidade de borracha natural e sintética empregada na confecção de pneus. Pneus de veículos pesados apresentam maior quantidade de borracha natural, que lhes confere melhores propriedades elásticas.

O objetivo da adição de borracha moída em materiais asfálticos é, além de minimizar o problema de disposição em aterros sanitários, melhorar o desempenho dos pavimentos em campo, aumentando a flexibilidade e, conseqüentemente, retardando o aparecimento de trincas, selando trincas existentes e aumentando a impermeabilização proporcionada pelos revestimentos asfálticos (FAXINA, 2002). Dessa forma, estados americanos, como por exemplo, Arizona, Califórnia e Flórida, dentre outros, começaram a construir pavimentos asfálticos utilizando a borracha granulada de pneus.

No Brasil, alguns trechos experimentais já foram construídos. A primeira aplicação do asfalto-borracha, ainda que de forma experimental, foi realizada em 2001 na cidade de Guaíba no Rio Grande do Sul, com uma parceria entre a Metrovias, a Greca Asfaltos e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CURY et al, 2003). A ARTESP (Agência de Transportes do Estado de São Paulo), juntamente com concessionárias, iniciou testes com asfalto-borracha em abril de 2002 sendo aplicado inicialmente na SP-330 Via Anhangüera. Atualmente, estão recapeados 62 km com asfalto modificado com borracha em rodovias concedidas a Intervias, Via oeste, Colinas, SP Vias e Ecovias, sendo que o programa continua em expansão (ARTESP, 2003). A Universidade Federal do Ceará (UFC), a Petrobras e sua subsidiária BR Distribuidora executaram em 2003, em conjunto com órgãos rodoviários do Ceará, o revestimento de duas pistas experimentais com a tecnologia asfalto-borracha, a Avenida da Abolição em Fortaleza e outro trecho na rodovia estadual CE-350, situada na grande Fortaleza (PINHEIRO et al, 2003).

Os diversos trabalhos que tratam do tema mostram que, em geral, um quilômetro de asfalto-borracha, com quatro linhas, pode usar em torno de 2.000 a 3.000 pneus, dependendo do tipo de aplicação. Considerando que cada pneu de veículo de passeio pesa 10 kg, e que todos os pneus são de carros de passeio, temos um uso de 20 a 30t de pneus por Km de via.

As principais barreiras que têm desencorajado a utilização de borracha de pneus em pavimentação estão ligadas à expectativa de um maior custo nos processos produtivos do asfalto-borracha. A experiência no Rio Grande do Sul mostrou que os custos produtivos praticamente não se alteram e a parcela maior de custo fica por conta da logística associada à obtenção da

borracha resultante da reciclagem do pneu. O asfalto-borracha contém borracha de pneus reciclados. Inicialmente o pneu deve ser coletado e processado para obtenção da borracha. Essa borracha é fabricada sob condições especiais para garantir as especificações. Ela é entregue na obra onde será adicionada ao concreto asfáltico. Essas etapas extras, que não são necessárias para fabricar o asfalto convencional, agregam um custo por tonelada ao custo do asfalto (CURY et al, 2003).

Ainda, segundo Cury et al (2003), o custo do uso do ligante asfáltico modificado com borracha moída de pneus mostrou-se, na prática, em média, 40% superior ao custo do ligante asfáltico convencional para o caso da experiência com o trecho de asfalto-borracha no Rio Grande do Sul.

## ***2.5 Ligantes asfálticos modificados por polímeros***

Nos últimos trinta anos, pesquisas foram desenvolvidas no sentido de produzir revestimentos asfálticos mais flexíveis, mais resistentes à ação do tráfego, menos sujeitos a variações de temperatura e, por consequência, com maior durabilidade. Para tanto, com a proposta de atender a estes requisitos, foram desenvolvidos diversos tipos de modificadores, dentre estes, os polímeros.

Polímeros são produtos de origem orgânica, inorgânica ou sintética, de alto peso molecular, cuja estrutura molecular resulta da reação química de polimerização, pela ligação de pequenas unidades chamadas de monômeros. O tamanho final da molécula, oriunda da reação com os polímeros, é conhecida como macromolécula contendo pelo menos 1000 átomos unidos por ligações covalentes.

Caso o polímero seja constituído por apenas um monômero, este polímero é classificado como homopolímero e copolímeros, quando apresentam pelo menos dois monômeros em sua estrutura. Os polímeros são classificados em duas principais categorias (MANO, 1985):

- Termorrígidos são aqueles que não se fundem, degradam numa temperatura limite e endurecem irreversivelmente quando aquecidos a uma temperatura que depende de sua estrutura química. Cadeias moleculares formam rede tridimensional que resiste a qualquer mobilidade térmica.

- Termoplásticos são aqueles que se fundem e se tornam maleáveis reversivelmente quando aquecidos. Normalmente consistem de cadeias lineares, mas podem ser também ramificadas. São incorporados aos asfaltos à alta temperatura.

Normalmente, os polímeros podem ser divididos em duas categorias: elastômeros e plastômeros. Existe uma infinidade de polímeros, cada qual com seu conjunto de características, porém apenas alguns apresentam propriedades desejáveis na modificação de ligantes asfálticos.

De modo a ser efetivo prático e econômico, o modificador deve estar disponível no mercado, resistir a temperaturas de usinagem, incorporar bem no betume, melhorar a resistência à deformação permanente sem tornar o betume muito viscoso a temperatura de mistura e aplicação. O modificador quando misturado ao ligante deve ser capaz de ser usinado e aplicado em equipamentos convencionais, deve manter suas propriedades durante a estocagem, ser estável quimicamente e atingir a viscosidade de recobrimento dos agregados a temperaturas usuais (LEITE, 1999). Entretanto, para que estas propriedades sejam atingidas é necessário que o polímero seja compatível com o ligante asfáltico original. Esta compatibilidade é um fator determinante durante o transporte, estocagem e aplicação do produto.

O grupo de polímeros termoplásticos normalmente usados como modificadores de CAP consiste de copolímeros em bloco de estireno-butadieno (SB), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS) e acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). Para se comportar como elastômero, o SB requer a adição de enxofre. Também presentes neste grupo estão polietileno baixa densidade (LDPE), copolímeros etileno-acetato de vinila (EVA) e etileno-propileno-dieno (EPDM). O grupo de borrachas sintéticas e naturais que usualmente requerem agente de ligações cruzadas para formação de uma rede contínua consiste de homopolímeros como a borracha natural (NR), polibutadieno (PBD), poliisopreno (PI) e copolímeros randômicos de estireno-butadieno-estireno. Borracha moída de pneu tem produção comercial nos EUA e no Brasil (LEITE, 1999).

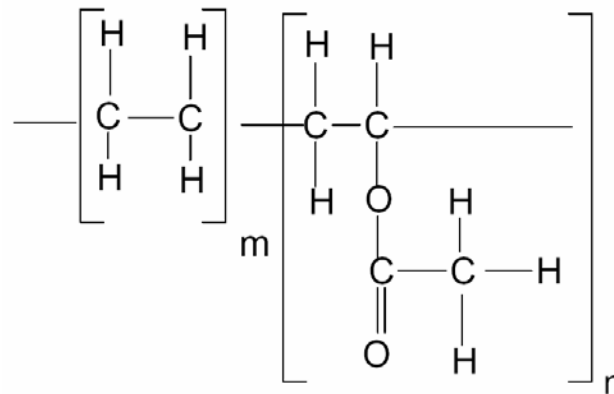
### **2.5.1 Copolímero EVA**

Os copolímeros destacam-se por terem a capacidade de dar reforço ao ligante asfáltico. O EVA possui, em sua composição, até cerca de 50% de acetato. De acordo com esta proporção, as propriedades variam de um termoplástico muito semelhante ao polietileno de baixa densidade até um elastômero. Suas maiores vantagens são a resistência à flexão e estabilidade térmica, aliadas a



um custo razoável (LEITE, 1999). Os segmentos de etileno são semi-cristalinos, enquanto os que contêm os grupos acetato constituem a fase amorfa. É dito como um termoplástico plastômero, ou seja, escoam irreversivelmente quando se aplica uma tensão cisalhante, pois não possui microdomínios como o SBS.

O EVA devido a sua natureza alifática, se solubiliza nas frações saturadas do CAP, em virtude da existência de seqüências etilênicas de elevado peso molecular, modificando o escoamento do material (LUCENA, 2005).



**FIGURA 2.21– Representação da molécula de EVA.**

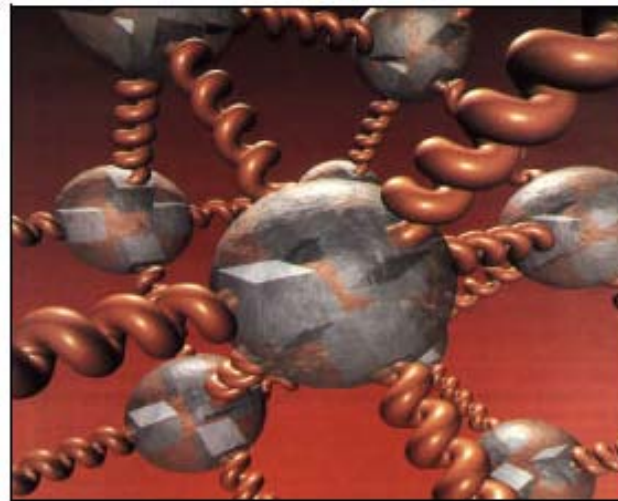
### 2.5.2 Copolímero SBS

O copolímero SBS é uma borracha sintética de estireno-butadieno-estireno, possui características impares dos elastômeros termoplásticos, ou seja, materiais que escoam livremente quando aquecidos, mas que representam boas propriedades de resistência mecânica quando à temperatura ambiente.

A sua conformação espacial é formada por duas regiões distintas chamada de microdomínios estirênicos e butadiênicos, em que ocorre microseparação de fase. No ligante asfáltico, o bloco de poliestireno forma âncoras rígidas que são também seguras pelo meio do bloco de butadieno. O butadieno forma uma blenda com a fase maltênica do CAP ocupando muitas vezes o volume original do ligante asfáltico. Isso permite que pequenas quantidades de SBS formem uma forte rede elástica dentro do CAP. Essa rede propicia melhorias nas propriedades de resistência ao fluxo e deformação permanente (LUCENA, 2005). Ainda, esses

blocos ligados quimicamente, apresentam forte interação com a base betuminosa por ser compatível tanto com os componentes aromáticos quanto com os não aromáticos (AMARAL, 2000).

De acordo com o DNER (1998), os domínios poliestirênicos se fundem acima dos 90°C e o domínio polibutadiênico só se torna rígido (vítreo) próximo a -90°C e afirma que por essa razão, o SBS é usado como modificador de CAP tanto nos locais onde as temperaturas são muito altas quanto nos locais onde as temperaturas são muito baixas.



**FIGURA 2.22** Conformação espacial do copolímero SBS

### 2.5.3 Copolímeros SBR

Segundo a conformação espacial do SBS (ver Figura 2.22), as esferas são os microdomínios estirênicos e as molas, os domínios butadiênicos. O SBR possui comportamento elastomérico, pois os microdomínios estirênicos atuam como se fossem pontos de reticulação. Quando dissolvido no ligante asfáltico, a porção estirênica será solvatada pelos compostos aromáticos do CAP, formando um gel estabilizado, em que a seqüência butadiênica mantém a estrutura em certa conformação espacial (LEITE, 1999).

O copolímero SBR é composto por cadeias aleatórias de estireno e butadieno, obtidos principalmente por processo de polimerização em emulsão. Apresentam propriedades elastoméricas de resiliência e boa compatibilidade com os ligantes asfálticos. Suas propriedades mecânicas são intrinsecamente baixas, porém podem ser grandemente melhoradas com a

vulcanização, que é conseguida pela reação com enxofre ou peróxidos. O processo de preparação do SBR em emulsão produz um polímero finamente dividido, na forma de um látex, que facilita sua dispersão no asfalto. A técnica da dispersão do látex pode também ser utilizada a partir de borracha natural.

## **3 METODOLOGIA**

---

Neste capítulo são apresentadas a descrição e a caracterização dos materiais empregados e a metodologia adotada. Este estudo laboratorial visa comparar o desempenho de ligantes modificados por copolímeros SBS, SBR, EVA e combinações de SBS com EVA e EVA com borracha moída de pneu, bem como o ligante contendo borracha moída de pneus inservíveis, a fim de verificar os ganhos pela incorporação destes materiais ao ligante original. Os ensaios envolvendo o envelhecimento a curto e longo prazo (RTFOT e PAV), viscosímetro de Brookfield, reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), reômetro de fluência em viga (BBR), fracionamento SARA e ressonância magnética nuclear (RMN), penetração e ponto de amolecimento, aqui descritos, foram realizados no Laboratório de Asfaltos e de Química do CENPES/Petrobras – Rio de Janeiro. A parte envolvendo o teste de compatibilidade foi desenvolvida no Laboratório da REMAN/Petrobras.

### **3.1 Materiais empregados**

Neste estudo foram empregados dois cimentos asfálticos de petróleo:

- CAP 50/70 produzido na REMAN a partir do petróleo pesado Cabiúnas (Bacia de Campos – RJ), por destilação em dois estágios.
- CAP 20 produzido na REDUC (Refinaria Duque de Caxias – Rio de Janeiro).

A Tabela 3.1 mostra as especificações para o CAP 50-70 de uso rodoviário, utilizado na cidade de Manaus, segundo a ANP.

**TABELA 3.1 Características do CAP 20 segundo especificação ANP.**

Característica	Unidade	Método	Especificação
Penetração 100g, 5s, 25 °C	dmm	ASTM D 5	50 -70
Ponto de amolecimento	°C	ASTM D 36	46 mínimo
Viscosidade Brookfield a 150°C, sp 21, 20rpm	cp	ASTM D 4402	30-150
Viscosidade Brookfield a 177° C, sp21, 20rpm	cp	ASTM D 4402	57 a 285
Ponto de fulgor	°C	ASTM D 92	235 mínimo
Solubilidade em tricloroetileno	%	ASTM D 2042	99,5 mínimo
RTFOT – variação de massa	%	ASTM D 2872	0,5 máximo
RTFOT Ductilidade a 25°C	cm	ASTM D 113	20 mínimo
Ductilidade a 25°C	cm	ASTM D 113	60 mínimo
Índice de suscetibilidade		ASTM X 018	-1,5 a 0,7
Aquecimento a 175°C	-	ASTM X 215	não espuma
RTFOT – penetração retida	%	ASTM D 5	55 mínimo

Os ligantes asfálticos modificados são provenientes da BR Distribuidora e confeccionados a partir do CAP 20 da REDUC.

- CAPFLEX B – CAP 20 modificado com 20% de borracha moída de pneu denominado de AM B20%;
- CAPFLEX – CAP 20 modificado com 5 e 7% de EVA denominado de AM E5% e AM E7%;
- CAPFLEX – CAP 20 modificado com 4% de SBS denominado de AM S4%;

- CAPFLEX – CAP 20 modificado com 4% de SBR denominado de AM R4%;
- CAPFLEX – CAP 20 modificado com 15% de BE (borracha moída de pneu e EVA) denominado de AM BE;
- CAPFLEX – CAP 20 modificado com 5% de EVA e 3% de SBS denominado de AM SE;
- CAPFLEX – CAP 20 modificado com 4% de SR (SBS e SBR) denominado de AM SR4%.

As amostras de ligante modificado AM SE e AM BE foram confeccionadas em escala laboratorial pela BR Distribuidora e, exclusivamente cedidas ao Laboratório de Solos da UFAM. Até então não há registros de estudos realizados para estes ligantes.

## **3.2 Métodos**

A seguir a descrição dos ensaios realizados.

### **3.2.1 Ensaio de compatibilidade**

Para que as propriedades do ligante asfáltico sejam satisfatórias, é necessário que o polímero seja compatível com ligante original, sendo este o ponto fundamental para um ligante modificado de qualidade. Esta compatibilidade é um fator determinante para o transporte, estocagem e aplicação do produto.

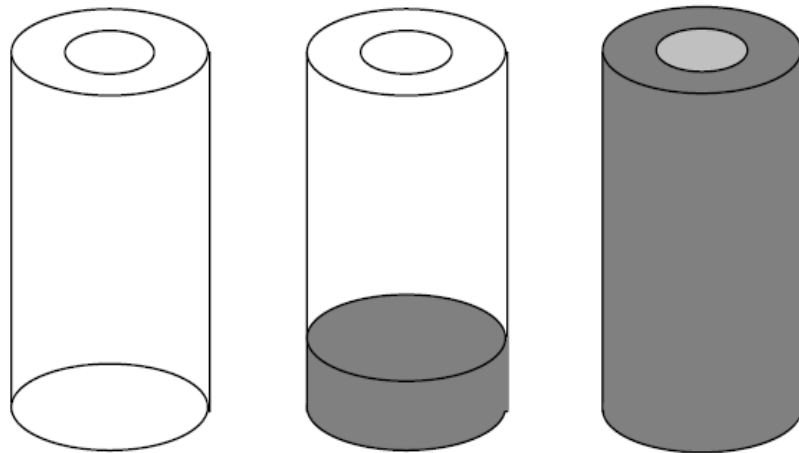
A compatibilidade (ou a separação) de polímero e asfalto durante estocagem a quente é avaliada pela comparação do ponto de amolecimento (via método do Anel e Bola, ASTM D 36) de amostras do topo e do fundo, retiradas de um tubo condicionado e selado, contendo asfalto modificado por polímero. O condicionamento consiste na colocação de um tubo selado com asfalto modificado por polímero na posição vertical em uma estufa a  $163 \pm 5^\circ\text{C}$  por um período de 48 horas. Foi desenvolvido para prover uma referência na determinação das propriedades de separação relativa entre diferentes tipos de modificadores de asfalto e seus respectivos asfaltos. A estabilidade relativa de asfalto modificado por polímero quanto a separação sob estocagem em condições estáticas é determinada por sua colocação em estufa aquecida sem agitação.

### 3.2.2 Envelhecimento dos ligantes asfálticos

Os ligantes asfálticos, descritos anteriormente, foram envelhecidos utilizando-se da estufa RTFOT e do vaso de pressão PAV.

#### 3.2.2.1 Envelhecimento a curto prazo

O objetivo deste ensaio é simular o envelhecimento que o ligante asfáltico sofre durante o período de usinagem quando atinge temperatura em torno de 150°C e promover amostras envelhecidas para outros ensaios. O equipamento utilizado é a estufa de fino filme rotativo – RTFOT conforme método ASTM D 2872. Este método indica a variação aproximada de propriedades do ligante durante a usinagem convencional e forma-se um resíduo que se aproxima da condição do ligante quando incorporado ao pavimento. Em recipientes padrões de vidro (Figura 3.1) foram pesados, aproximadamente, 35g de amostra. As amostras foram aquecidas a 163°C durante 85 minutos, esfriadas a temperatura ambiente. Após este ensaio, as amostras foram submetidas a ensaios dinâmico-mecânicos e as alterações químicas foram verificadas pelos ensaios de fracionamento SARA e RMN.



**FIGURA 3.1 – Frascos utilizados no ensaio RTFOT: (a) frasco vazio, (b) frasco com amostra e (c) frasco após o ensaio.**

Estes frascos são colocados no suporte (Figura 3.2) e são submetidos a rotação de 15 revoluções por minuto. O fluxo de ar é introduzido a uma taxa de 4000 ml/min e as amostras são expostas a essas condições durante  $80 \pm 5$  minutos.



**FIGURA 3.2 – Detalhe da Estufa de Filme Fino Rotativo (RTFOT).**

### **3.2.2.2 Envelhecimento a longo prazo**

Este método é indicado para simular o tipo de envelhecimento oxidativo em atividade que ocorre em ligantes asfálticos entre 5 a 10 anos de serviço. Esta simulação foi realizada no vaso de pressão – PAV segundo o método ASTM D 6521, onde 50g de amostra, envelhecida primeiramente na estufa RTFOT, foram transferidas para pratos padronizados e envelhecidas a uma temperatura de 100°C por 20 horas em um vaso pressurizado com 2,10 MPa de ar. Após este tempo, as amostras são transferidas para estufa a vácuo por dez minutos a 170°C para degazificação porque o ligante asfáltico absorve ar devido a pressurização no PAV.

Da mesma forma que o envelhecimento no RTFOT, as amostras envelhecidas por este procedimento foram submetidas a outras análises que avaliam as alterações químicas e reológicas ocorridas nos ligantes após o processo de oxidação.



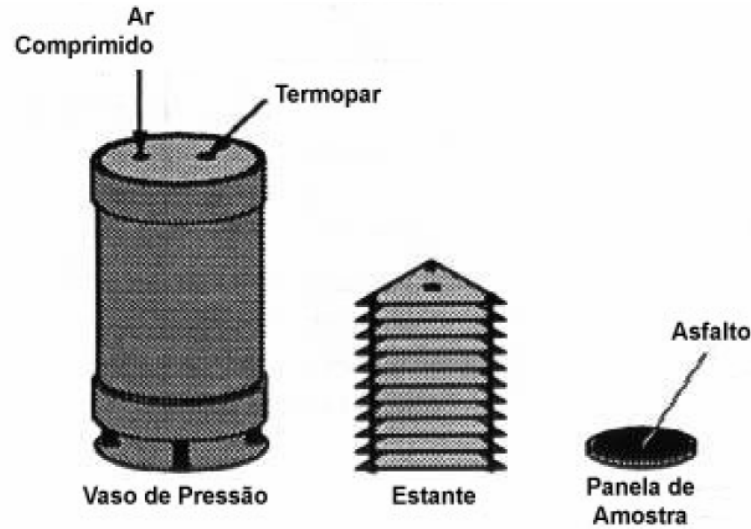


FIGURA 3.3 – Esquema do vaso de envelhecimento pressurizado.

### 3.2.3 Caracterização química

#### 3.2.3.1 Fracionamento SARA

O fracionamento SARA foi realizado nas amostras de ligante puro e modificado no laboratório do CENPES/Petrobras. O equipamento utilizado para esta análise foi um cromatógrafo de camada fina com detector de chama – TLC/FID IATROSCAN MK5. Em um primeiro instante, há a precipitação dos asfaltenos com n-heptano seguida por separação dos constituintes solúveis em capilares recheados com sílica ou alumina, como meio de adsorção. Após a eluição com solventes de diferentes polaridades, efetua-se, por ionização de chama, a detecção das frações de saturados, resinas e aromáticos. Os resultados são expressos em porcentagem em peso com dois algarismos significativos.

#### 3.2.3.2 Ressonância Magnética Nuclear – RMN

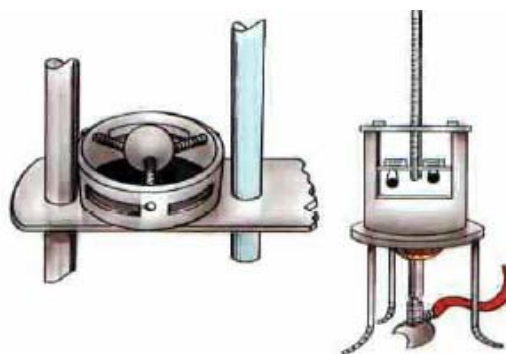
As amostras de CAP 20 e modificados por polímeros e borracha de pneu foram analisados utilizando-se método combinado por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  em solução de clorofórmio deuterado. Os experimentos foram realizados no CENPES/Petrobras em espectrômetro Bruker DRX-500 operando a 500 MHz no H-1 e a 125 MHz no C-13. A medida do  $^{13}\text{C}$  foi realizada em solução de

concentração 40% preparada por dissolução da amostra em clorofórmio deuterado contendo um reagente de relaxação.

### 3.2.4 Ensaios empíricos

#### 3.2.4.1 Ponto de amolecimento

O ponto de amolecimento dos ligantes asfálticos pode ser determinado segundo o método descrito na ASTM D 36 (2000) conhecido como Método do Anel e Bola. Esse método descreve o procedimento para a determinação do ponto de amolecimento de cimentos asfálticos na faixa de 30 a 175°C e se assemelha ao ensaio de ponto de fusão. O ponto de amolecimento de um material é considerado como o valor de temperatura na qual a consistência de um ligante asfáltico passa do estado plástico ou semi-sólido para o estado líquido. No ensaio anel e bola, é a temperatura lida no momento em que a esfera metálica padronizada atravessa o anel (também padronizado) contendo o ligante asfáltico, toca uma placa de referência após ter percorrido uma distância de 25,4 mm sob condições especificadas. O conjunto anel e bola foram imersos suspensos em um banho aquecido a uma taxa de 5°C/min. A Figura 3.4 ilustra o equipamento utilizado na determinação do ponto de amolecimento de ligantes asfálticos - Método Anel e Bola.

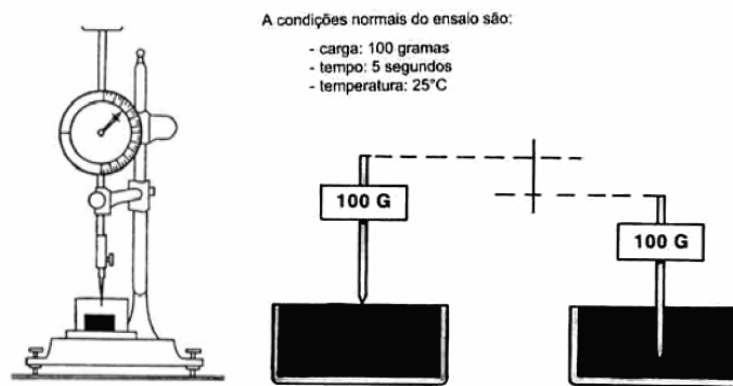


**FIGURA 3.4 – Equipamento utilizado na determinação do ponto de amolecimento de ligantes asfálticos – Método Anel e Bola.**

Neste ensaio, se a diferença entre as duas temperaturas exceder em 1° C, deve-se repetir o ensaio utilizando-se uma nova amostra.

### 3.2.4.2 Penetração

A penetração dos ligantes asfálticos é um ensaio empírico e pode ser determinada segundo o método ASTM D 5, 2005. Esse método serve para avaliar a consistência dos materiais betuminosos através da “penetração”, ou seja, distância em décimos de milímetro (dmm) que uma agulha padrão penetra verticalmente em uma amostra do material betuminoso sob condições específicas de temperatura (25 °C), carga (100 gramas) e tempo (5 segundos). O equipamento utilizado neste ensaio, ilustrado na Figura 3.5, é denominado de penetrômetro.



**FIGURA 3.5 – Equipamento utilizado na determinação da penetração de ligantes asfálticos.**

### 3.2.4.3 Retorno Elástico pelo ductilômetro

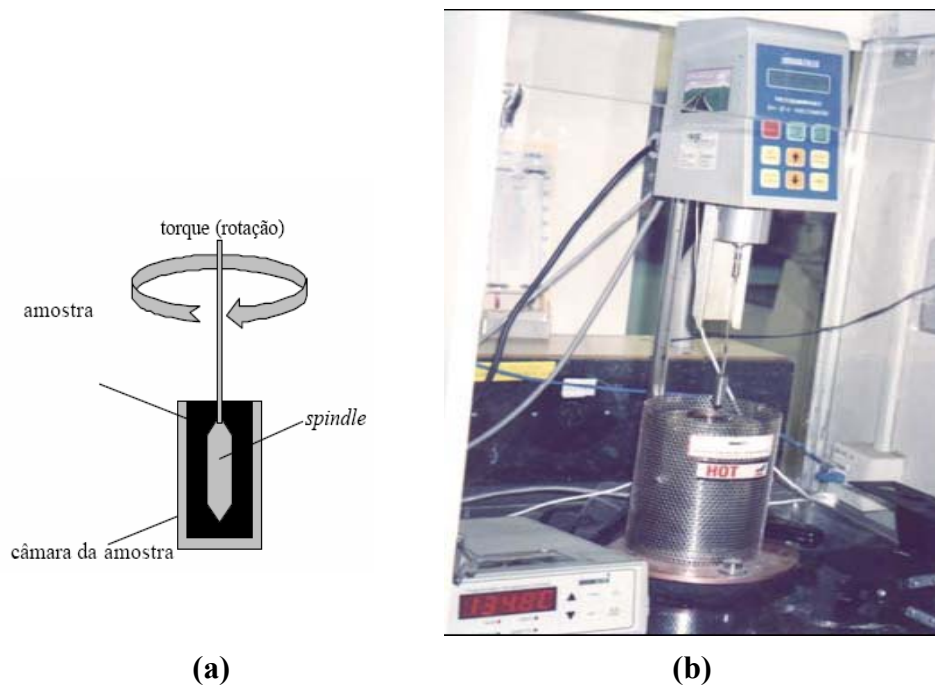
O retorno elástico de uma amostra é medido pela deformação recuperável determinado após a alongação de um corpo de prova conforme método ASTM D 6084. Em um ductilômetro mantido a temperatura de 25° C, as amostras foram estiradas ate 10 cm a uma velocidade de 5cm/min, cortadas, e, após 1 hora de repouso, foram direcionadas para uma posição onde as duas pontas se tocam. A recuperação elástica foi calculada conforme a seguinte equação:

$$\text{Recuperação, \%} = (E-X)/E*100$$

Onde E é a alongação original da amostra, em cm, e X é a alongação da amostra após o encontro das pontas, em cm.

### Determinação da viscosidade

O ensaio para determinar a viscosidade aparente de ligantes asfálticos utiliza um viscosímetro rotacional cilíndrico (Figura 3.6 b), que mede a viscosidade através do torque necessário para rodar uma haste de prova (*spindle*, Figura 3.6 a) imersa na amostra de ligante aquecida, a velocidade constante. Para avaliar os vários tipos de ligantes asfálticos utiliza-se o método ASTM D 4402 nas temperaturas de 135, 150 e 175°C a diferentes taxas de cisalhamento. O equipamento utilizado nos ensaios foi o viscosímetro de Brookfield, modelo DVII, acoplado a um controlador de temperatura THERMOSEL. Na Figura 3.6 são mostrados os detalhes do equipamento.

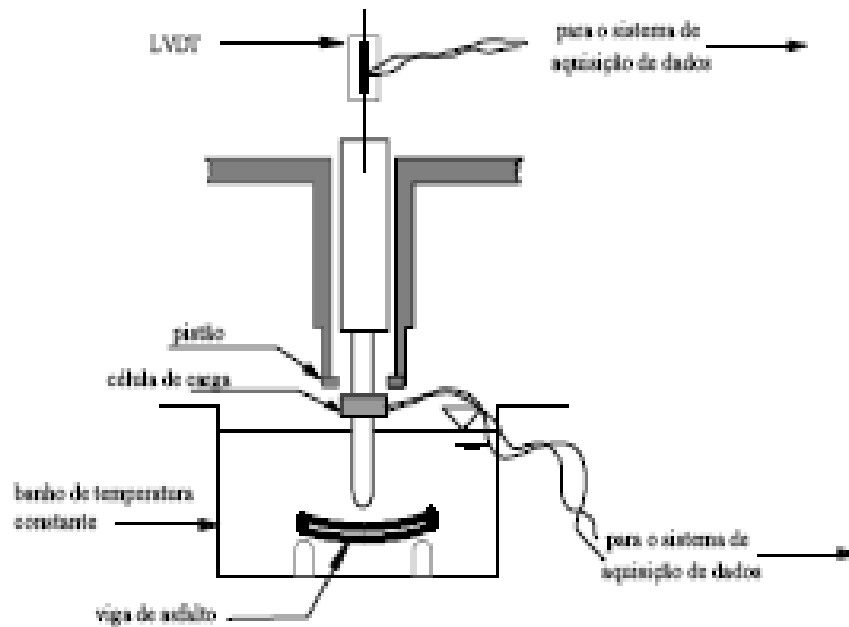


**FIGURA 3.6 – Detalhe do spindle (a) e do equipamento Viscosímetro Rotacional Brookfield do CENPES (b).**

### 3.2.5 Ensaios dinâmico-mecânicos

#### 3.2.5.1 Ensaio no Reômetro de Fluência em Viga (BBR)

Para avaliar as propriedades dos ligantes a baixas temperaturas, é utilizado o reômetro de viga à flexão (BBR, *Bending Beam Rheometer*), que mede a deflexão no ponto médio de uma viga prismática de ligante betuminoso (antes e após envelhecimento), simplesmente apoiada, submetida a carregamento constante, também aplicado no meio do vão, por 240 s. A temperatura de ensaio é controlada e depende das temperaturas mínimas na região onde será construído o pavimento. O desempenho de misturas asfálticas é previsto a partir da resposta tensão-deformação do ligante, uma vez que a resistência ao aparecimento de trincas por contração de origem térmica depende da rigidez à fluência. A especificação Superpave recomenda que o valor da rigidez no ensaio BBR seja menor que 300 MPa a 60 segundos. Segundo a especificação Superpave, o  $m$ , calculado para  $t = 60$  s deve ser maior ou igual a 0,300. Alguns ligantes, particularmente os modificados com polímeros, podem exibir uma rigidez estática a baixa temperatura maior do que o desejado. Entretanto, estes podem não trincar a baixas temperaturas devido à capacidade de deformar sem romper. Este equipamento foi usado para possibilitar a caracterização do grau de desempenho à baixa temperatura. As amostras foram testadas no laboratório do CENPES/Petrobras. Foram medidos a rigidez estática (S) e o logaritmo do módulo de relaxação ( $m$ ). Foram confeccionadas vigotas de amostra virgem em moldes de alumínio e testadas a temperaturas de -6, -12 e -18° C. Neste ensaio foram acompanhadas as variações da carga e deflexão com o tempo de acordo com a Figura 3.7.



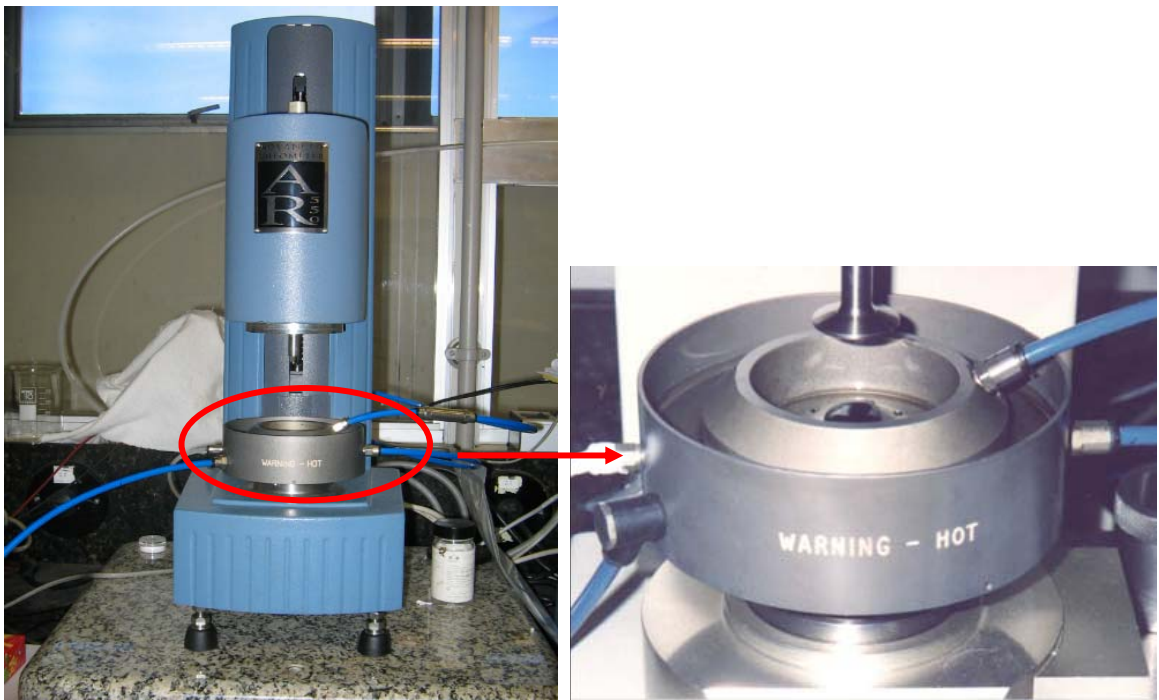
**FIGURA 3.7 – Esquema do reômetro de fluência em viga.**

### 3.2.5.2 Ensaio no Reômetro de Cisalhamento (DSR)

O DSR avalia a rigidez do ligante asfáltico (módulo complexo e ângulo de fase) sob condições de temperaturas máximas em serviço e a taxas de carregamento compatíveis com o tráfego. São ensaiadas amostras virgens e envelhecidas em estufa RTFOT (envelhecimento de curto prazo), sendo estabelecidos valores mínimos capazes de garantir adequada resistência ao acúmulo de deformação permanente ( $G^*/\text{sen}\delta$  maiores que 1,0 kPa e 2,2 kPa, respectivamente para amostras virgens e envelhecidas no RTFOT). O ensaio de cisalhamento dinâmico também é realizado com amostras envelhecidas no PAV (envelhecimento de longo prazo), a temperaturas médias do pavimento em serviço, sendo fixados valores máximos de rigidez para prevenir o aparecimento de trincas por fadiga ( $G^*\text{sen}\delta$  menores que 5000 kPa). O reômetro de cisalhamento dinâmico (*dinamical shear rheometer – DSR*) é usado para caracterizar as propriedades viscoelásticas do ligante. Este mede o módulo complexo de cisalhamento ( $G^*$ ) e o ângulo de fase ( $\delta$ ), submetendo uma pequena quantidade de ligante a tensões de cisalhamento oscilatórias, entre duas placas paralelas. O módulo  $G^*$  pode ser relacionado com a resistência do material em diferentes velocidades de cisalhamento e o ângulo  $\delta$  fornece informações sobre a

razão entre a resposta elástica e viscosa durante o processo de cisalhamento. A Figura 3.8 apresenta detalhes de um reômetro.

Em um molde de silicone foi preparado um corpo de prova de aproximadamente 1 mm de espessura e 25mm de diâmetro e testado em hastes de geometria de placas paralelas com diâmetro de 25mm para ensaios de determinação de parâmetro de deformação permanente e determinação da região de viscoelasticidade linear. No ensaio de fadiga foi utilizado um corpo de prova de 1mm de espessura e 8mm de diâmetro.



**FIGURA 3.8 – Detalhe do reômetro de cisalhamento dinâmico do CENPES.**

## ***4 RESULTADOS E DISCUSSÕES***

---

Neste capítulo serão apresentados os ensaios realizados para a caracterização do ligante asfáltico utilizado em Manaus e dos ligantes asfálticos modificados, bem como uma discussão dos resultados obtidos.

Os ligantes modificados aqui estudados são produtos comerciais e a sua formulação é segredo industrial. Entretanto, considera-se a informação do fabricante, BR Distribuidora, de que tais produtos são confeccionados a partir do CAP 20 proveniente da REDUC.

### ***4.1 Ensaios de compatibilidade***

A compatibilidade se refere à situação em que o ligante e o agente modificador encontram-se em uma única fase. Sendo o polímero solúvel no ligante, não existe, portanto a separação de fases o que implica em estocagem sem agitação. Isto não foi observado nas amostras AM B20% e AM BE, onde era visível a formação de um sedimento contendo a borracha que não foi incorporada ao ligante asfáltico. Os ensaios de ponto de amolecimento para estas amostras mostraram valores superiores a 2,2°C, segundo a norma ASTM D 5976.

### ***4.2 Ensaios empíricos***

Os ensaios empíricos ou tradicionais realizados com o CAP puro e modificados formam: penetração, ponto de amolecimento e retorno elástico. Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados destes ensaios para o ligante original da REMAN (AM CAPRE) e REDUC (AM CAPRD).



**TABELA 4.1 – Resultados dos ensaios empíricos realizados nos CAPs da REMAN e REDUC.**

Amostra	Penetração, dmm	Ponto de amolecimento, °C	Retorno elástico, %
AM CAPRD	61	52	2,5
AM CAPRE	55	47	3,0

**TABELA 4.2 – Resultados dos ensaios empíricos realizados nos ligantes modificados.**

Amostra	Penetração, dmm	Ponto de amolecimento, °C	Retorno elástico, %
AM E5%	47	57	65
AM E7%	41	61	67
AM SR4%	44	58,8	82,5
AM S4%	36	59	67,5
AM R4%	45	56	75
AM SE	38,6	62	77,5
AM BE	44	61	67,5
AM B20%	56	57	62

O retorno elástico, também chamado de recuperação elástica, verifica o grau de elasticidade que apresentam os ligantes originais e modificados, prevendo as características elásticas significativas resultantes da adição de polímeros e borracha moída e pneus ao ligante asfáltico. Segundo dados da Tabela 4.2, o retorno elástico dos ligantes modificados apresentou valores bem superiores ao dos ligantes puros. Os ligantes modificados por EVA apresentaram um bom resultado, apesar de este ser um material plastomérico e não elastomérico como o SBS (AM S4%). A amostra AM SR4% apresentou um ótimo retorno elástico em comparação as demais amostras, o que comprova a sinergia existente entre os copolímeros SBS e SBR. Por causa da maior flexibilidade, os ligantes modificados resistem e reduzem a quantidade de rachaduras na pavimentação que ocasionam a infiltração de água que age nas camadas inferiores da via criando buracos e a deterioração da superfície.

O ensaio de penetração foi realizado para os diversos ligantes modificados e também para os ligantes originais (AM CAPRD e AM CAPRE) e serve para avaliar de sua consistência. Com relação este parâmetro, o comportamento previsto foi que, com a adição de polímeros e borracha moída, o ligante se tornasse mais consistente, resultando em valores mais baixos de penetração.

Verifica-se, também, que com o aumento do teor de EVA na mistura, menor é a penetração, maior o retorno elástico, maior o ponto de amolecimento, o que garante melhor resistência à deformação permanente.

Outro ensaio considerado tradicional seria o ponto de amolecimento, o qual fornece a temperatura na qual o ligante asfáltico passa do estado semi-sólido para o estado próximo do líquido. Pode-se observar que o ponto de amolecimento aumenta com o acréscimo de borracha moída e polímeros ao ligante asfáltico, indicando um aumento na resistência à deformação permanente.

Tais fatos reforçam a tese de que a modificação do ligante asfáltico auxilia na mitigação do envelhecimento sofrido pelo ligante e que, em climas quentes, o maior ponto de amolecimento e a maior viscosidade aumentam a resistência à deformação permanente.

**TABELA 4.3 – Resultados de ponto de amolecimento para os ligantes antes e após envelhecimento no PAV.**

Amostra	Ponto de amolecimento antes do envelhecimento, (°C)	Ponto de amolecimento após do envelhecimento a longo prazo, (°C)
AM E5%	56,6	70
AM E7%	61	71,7
AM SR4%	58,8	70,2
AM S4%	59	73
AM R4%	55,8	63
AM SE	62	73,8
AM BE	61	71
AM B20%	57	72
AM CAPRE	47	55

De forma geral, todas as amostras de ligantes modificados envelhecidos a longo prazo no PAV, apresentaram aumento do ponto de amolecimento o que caracteriza um ligante mais rígido, como está apresentado na Tabela 4.3.

### 4.3 Caracterização química

#### 4.3.1 Fracionamento SARA

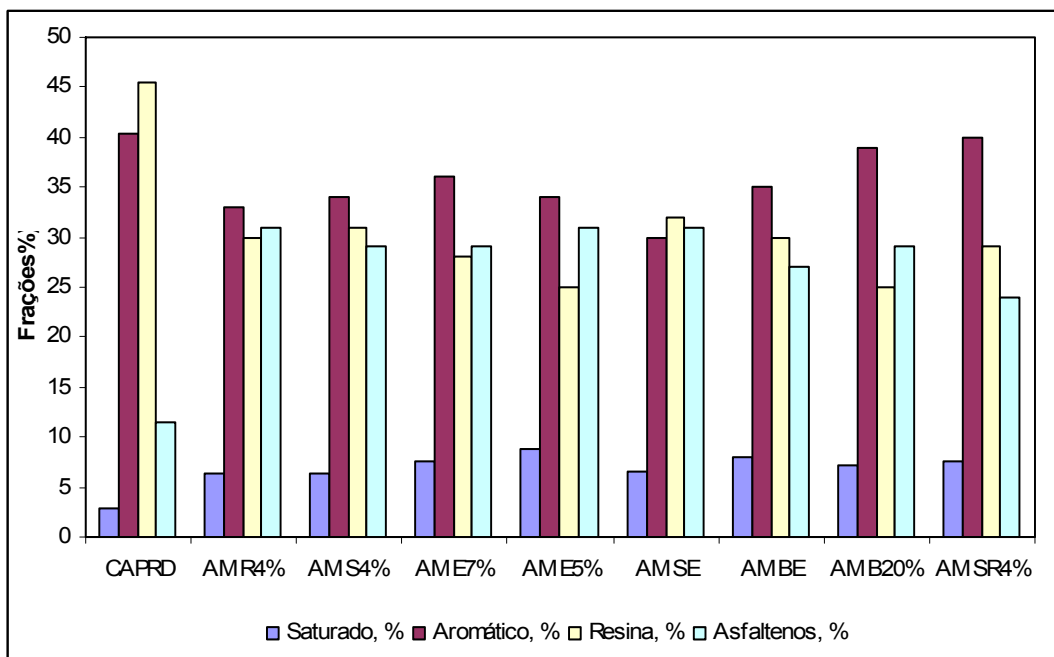
Os resultados obtidos através do fracionamento SARA das amostras de CAP 20 virgem (REMAN e REDUC) e CAP 20 envelhecidos no RTFOT e PAV estão ilustrados na Tabela 4.4. Observou-se que, o CAP 20 REMAN é sensível à oxidação quando envelhecido na estufa de RTFOT e vaso de pressão PAV, apresentando redução do teor de aromáticos e aumento no teor de resinas e asfaltenos.

**TABELA 4.4 – Resultados do fracionamento SARA para CAPs da REDUC e REMAN .**

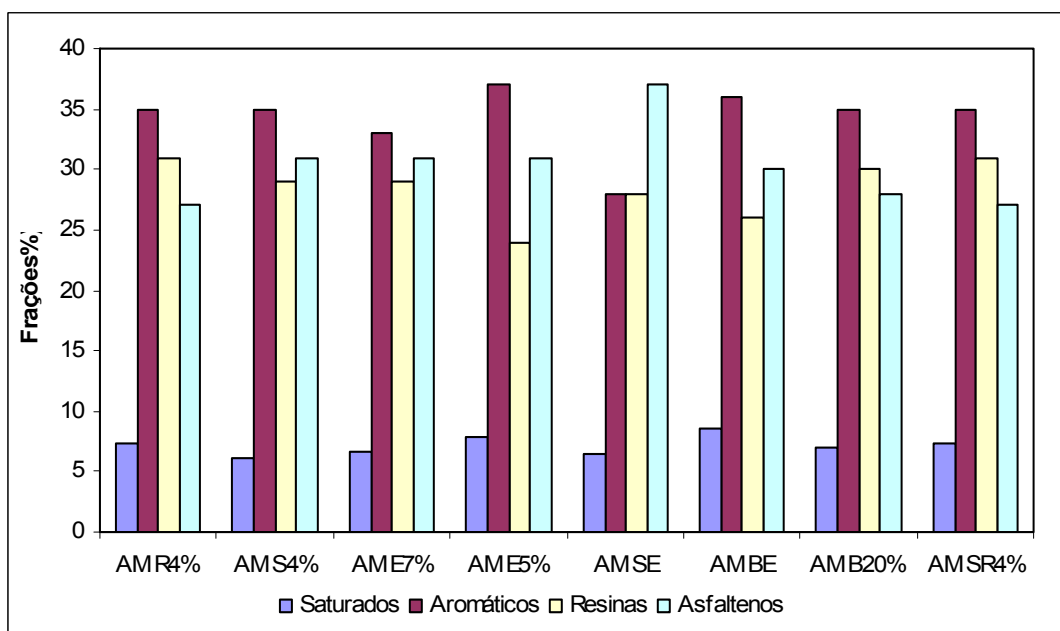
Amostra	Saturados, %	Aromáticos, %	Resinas, %	Asfaltenos, %
CAPRE virgem	11	45	21	23
CAPRD virgem	2.8	40.4	45.4	11.4
CAPRE RTFOT	9.4	40	26	25
CAPRE PAV	10	29	31	30

Verificou-se também a diferença que há na composição química de CAPs provenientes de diferentes origens, mesmo sendo estes classificados na mesma faixa de consistência. Observou-se, também, que há uma considerável variação no teor de saturados, resinas e asfaltenos para os dois CAPs.

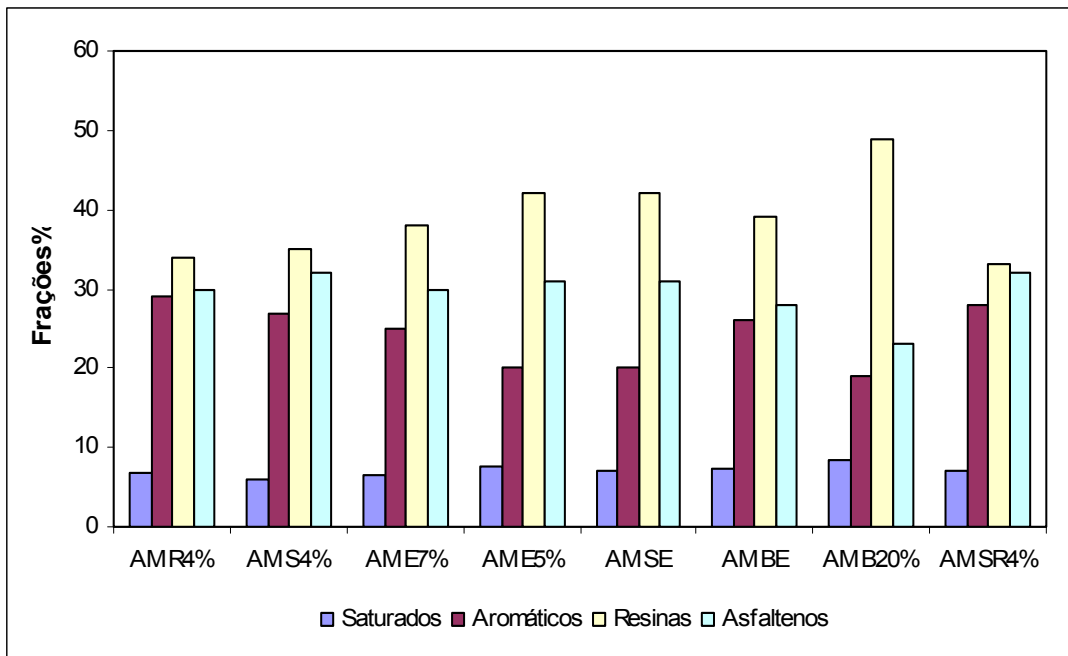
Os ligantes modificados também foram submetidos ao fracionamento SARA com o propósito de mostrar a mudança na composição química desses ligantes com o tempo. Os resultados encontram-se ilustrados nos gráficos das Figuras a seguir.



**FIGURA 4.1 – Fracionamento SARA para os ligantes asfálticos modificados antes do envelhecimento.**



**FIGURA 4.2 – Fracionamento SARA para ligantes asfálticos modificados após envelhecimento no RTFOT.**



**FIGURA 4.3 – Fracionamento SARA para ligantes asfálticos modificados após envelhecimento no PAV.**

Ao que se refere ao comportamento dos ligantes modificados, observa-se que houve pouca variação nas frações quando estes são submetidos ao envelhecimento a curto prazo no RTFOT (Figura 4.2). Este fato implica em boa resistência ao processo de usinagem. Entretanto, ensaios das amostras após PAV que simula o envelhecimento do ligante ao longo da vida em serviço (Figura 4.3) mostram que estes ligantes são mais susceptíveis. Um fato que merece ser considerado é que o ligante modificado por borracha de pneu (AM B20%) foi o que apresentou menos resistência quando comparado aos outros ligantes com redução de aromáticos e aumento na fração de resinas. Este resultado não espelha a realidade, pois a adição de borracha de pneu ao CAP proporciona um ligante mais resistente ao envelhecimento principalmente porque no processo de confecção há adição de óleos extensores que são materiais que promovem componentes aromáticos para que ocorra uma efetiva incorporação da borracha ao ligante. O que provavelmente aconteceu é que as partículas de borracha que não foram incorporadas ao ligante e o negro de fumo, podem não ter ficado bem dissolvidos no solvente antes dele ser injetado na coluna de camada fina do cromatógrafo, o que proporcionou um resultado não muito confiável.

A modificação das propriedades do asfalto pela adição de polímeros é explicada pelo inchamento do polímero na fase maltênica do CAP. As amostras contendo os copolímeros SBS, SBR e a combinação de SBS com SBR mostraram-se mais resistentes ao envelhecimento, isto pelo fato do polímero inchar na fração maltênica do CAP e assim proteger os aromáticos do ataque pelo oxigênio.

As amostras com 5 e 7% de EVA mostraram-se menos resistentes ao envelhecimento associado aos aromáticos por estarem mais soltos, pois estes não incham no copolímero EVA e encontram-se mais susceptíveis a oxidação.

### 4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear

Neste tópico, serão verificados os efeitos do envelhecimento oxidativo dos asfaltos utilizando-se da espectroscopia  $^{13}\text{C}$  RMN. Os resultados médios da porcentagem de carbono aromático e saturado dos ligantes são mostrados na Tabela 4.5. É importante destacar que há uma diferença entre o percentual de aromáticos obtidos no fracionamento SARA e o percentual de carbono aromático através do RMN. Este último mede um valor percentual médio de carbono molar aromático enquanto que no SARA o que se obtém é um percentual em peso de aromático total presente na amostra.

**TABELA 4.5 – Percentual de carbono aromático e saturado obtido a partir do  $^{13}\text{C}$  – RMN.**

Amostras	% de carbono aromático	% de carbono saturado
AM CAPRE	26,9	73,1
AM E5%	28,7	71,3
AM E7%	28	72
AM SR4%	30,9	69,1
AM S4%	30,2	69,8
AM R4%	31,8	68,2
AM SE	31,1	68,9
AM BE	31,2	68,8
AM B20%	30,2	69,8

Os resultados da Tabela 4.5 mostram que há um aumento no percentual de carbono aromático quando da adição de copolímeros e borracha moída de pneu, quando comparado ao ligante original. O aumento desta porcentagem para as amostras contendo os copolímeros SBS e

SBR são justificadas pelo fato destes possuírem em sua estrutura o monômero do estireno que é uma molécula aromática. Já para a amostra contendo borracha moída de pneu este aumento deve-se também a adição de diluentes aromáticos durante sua preparação. A mistura entre o ligante asfáltico e a borracha moída de pneu não consiste de reação química, mas de absorção dos óleos aromáticos do ligante nas cadeias do polímero da borracha.

As amostras contendo EVA apresentam um menor % de carbono aromático, visto que este copolímero possui natureza alifática (LEITE, 1999), apresentando um maior percentual de carbono saturado quando comparado aos outros ligantes modificados.

A percentagem de carbonos aromáticos foi medida por  $^{13}\text{C}$  – MNR para todas as amostras de ligantes modificados antes e após envelhecimento a curto e longo prazo, conforme apresentado na Tabela 4.6.

**TABELA 4.6 – Percentual de carbono aromático antes e após envelhecimento obtidos a partir do  $^{13}\text{C}$  – RMN.**

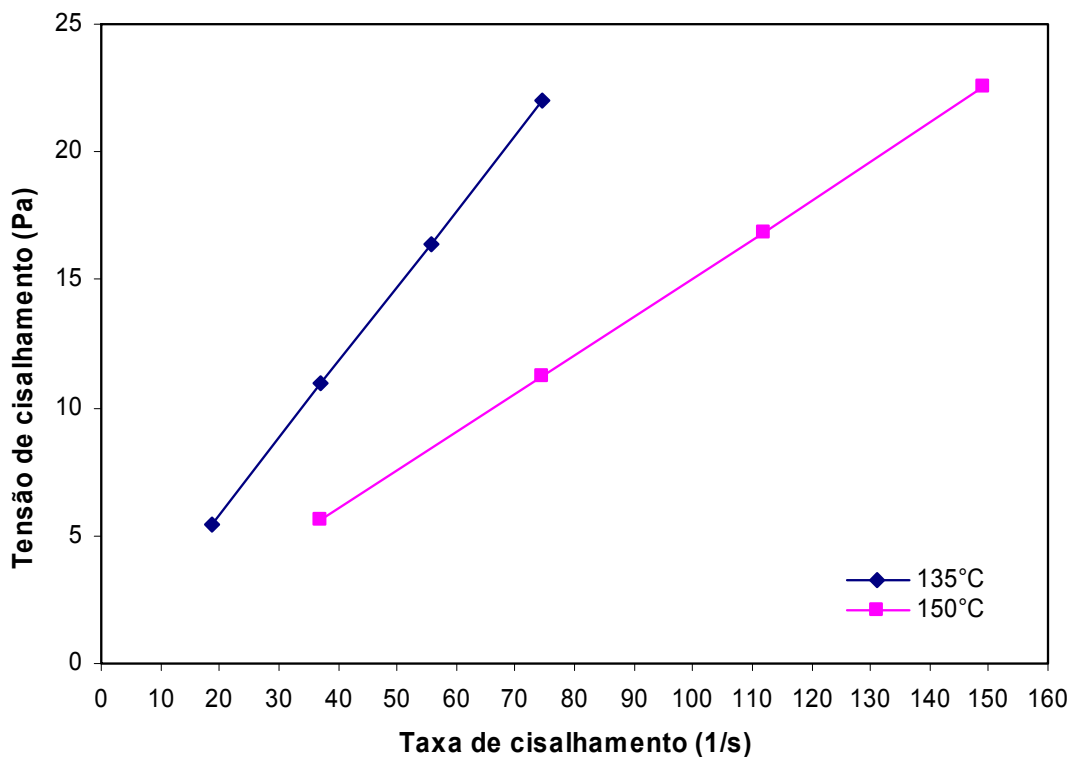
Amostras	% de carbono aromático	% de carbono aromático após RTFOT	% de carbono aromático após PAV
AM CAPRE	26,9	26,6	26
AM E5%	28,7	27,7	28,6
AM E7%	28	31,1	28,4
AM SR4%	30,9	33,8	31,5
AM S4%	30,2	31,7	31,6
AM R4%	31,8	30,7	31,7
AM SE	31,1	31,6	32,4
AM BE	31,2	30,8	31,6
AM B20%	30,2	31,5	31,1

Um decréscimo discreto na porcentagem de carbono aromático foi encontrado na amostra AM E5%, AM R4% e AM BE após RTFOT. Este fato pode ser explicado pela formação de quinonas e/ou reações de abertura de anéis aromáticos, levando assim a uma diminuição na percentagem de carbono aromático (Jennings, 1991). Entretanto, para as demais amostras houve um acréscimo nesta percentagem que, segundo Jennings (1991), pode ser atribuído à aromatização dos anéis naftênicos.

O  $^{13}\text{C}$  – RMN é uma técnica confiável para a elucidação e caracterização do tipo de carbono e suas vizinhanças, porém, quantitativamente, é discutível dependendo da frequência adotada, quantidade de massa diluída e número de varreduras.

#### 4.4 Determinação da viscosidade

O comportamento newtoniano dos CAPs puros, em particular o CAP produzido na REMAN, está ilustrado no gráfico da Figura 4.4 onde mostra um comportamento linear para tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento a 135°C e a 150°C.



**FIGURA 4.4 – Gráfico da tensão em função da taxa de cisalhamento para o CAP 20 proveniente da REMAN.**

É importante conhecer a viscosidade de asfaltos modificados de modo a estimar a temperatura de bombeamento, mistura, espalhamento e aplicação. Normalmente a viscosidade é determinada a 135°C, mas como a esta temperatura muitos asfaltos modificados não apresentam comportamento newtoniano, este teste deve ser feito a temperaturas mais altas.



As viscosidades apresentadas na Tabela 5 foram obtidas por meio do viscosímetro de Brookfield, com spindle 21 para as amostras AM CAP 20, AM E7% e AM SE; a amostra AM B20% com spindle 31 e com spindle 27 para as demais amostras, com RPM entre 1,0 a 200 e torque entre 10 e 95%. O aquecimento foi mantido com precisão de 0,1°C, por container Thermosel. Normalmente, nesse tipo de estudo, deve-se manter o mesmo spindle e a mesma rotação para poder garantir a mesma taxa de cisalhamento. Entretanto, como os agentes modificantes contidos nas amostras possuem propriedades diferentes, não foi mantido o mesmo spindle e se fez necessário alterar a rotação com a finalidade de manter o torque entre 5 e 95%, exigido pelo método ASTM D 4402.

De acordo com os valores de viscosidade obtidos mostrados na Tabela 4.7, pode-se dizer que há um aumento considerável na consistência a 175°C para a amostra contendo 20% de borracha moída de pneu comparativamente aos demais ligantes. Isso se torna uma vantagem, pois a mistura é mais viscosa que o ligante convencional e, portanto mais resistente a temperaturas extremas e não reduz tanto a sua consistência quanto os ligantes convencionais; desta maneira, diminui a possibilidade de trincamento a baixas temperaturas bem como a formação de trilhas de roda em temperaturas elevadas. Entretanto, este aumento na viscosidade dos ligantes estudados implica em maiores gastos de energia quando submetidos aos procedimentos usados na pavimentação, desde o bombeamento até a compactação da mistura asfáltica.

**TABELA 4.7 – Viscosidade para os ligantes modificados e ligante asfáltico original.**

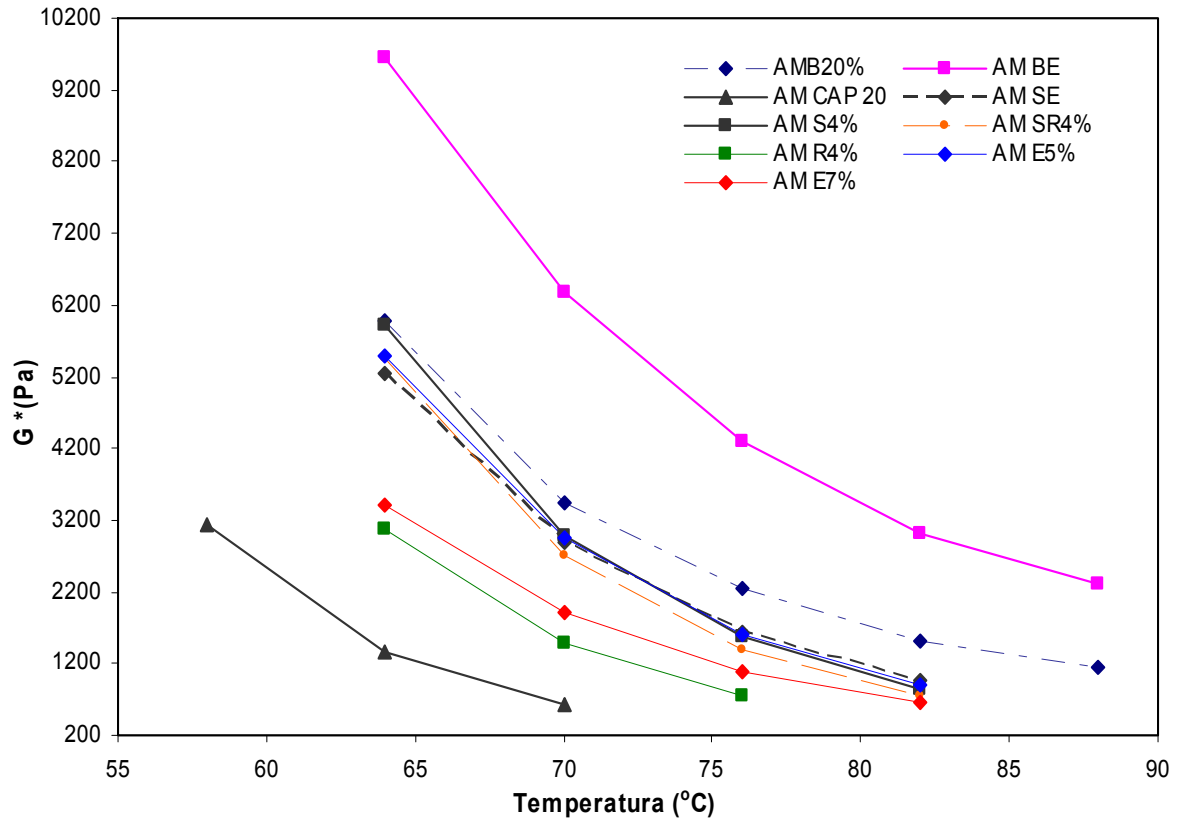
Amostra	Viscosidade (cP) a 135°C	Viscosidade (cP) a 150°C	Viscosidade (cP) a 175°C
AM E5%	1221	612	242
AM E7%	1859	919	356
AM SR4%	1406	683	264
AM S4%	1556	728	262
AM R4%	1384	484	183
AM SE	2400	933	454
AM BE	3462	1616	530
AM B20%	3224	2335	1910
AM CAPRE	294	151	76

A princípio, os ensaios realizados com ligantes modificados já indicaram um aumento na viscosidade, o que pode ser um indicativo de redução de sua resistência a fadiga, ao mesmo tempo que indica uma melhora no seu desempenho quanto às deformações permanentes.

Vale ressaltar que a relação entre temperatura e viscosidade do ligante modificado não é linear. Isso se torna uma vantagem, pois a mistura é mais viscosa que o ligante convencional e, portanto mais resistente a temperaturas extremas. A maior consistência a altas temperaturas são características que afetarão de uma forma importante na redução de custos de manutenção. Outra vantagem do aumento da consistência a altas temperaturas é a diminuição da possibilidade de afundamento de trilhas de rodas.

#### **4.5 Ensaio dinâmico-mecânico**

O módulo complexo ( $G^*$ ) é a medida da resistência total do ligante asfáltico à deformação permanente, quando o material é exposto a pulsos repetidos de tensões de cisalhamento. O ângulo de fase ( $\delta$ ) indica a quantidade de deformação recuperável e não recuperável, apresentando valores menores quando o material é mais elástico, ou seja, mais resistente à formação de trincas por fadiga. O estudo do módulo complexo e ângulo de fase para os ligantes modificados em função da temperatura está demonstrado nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7.

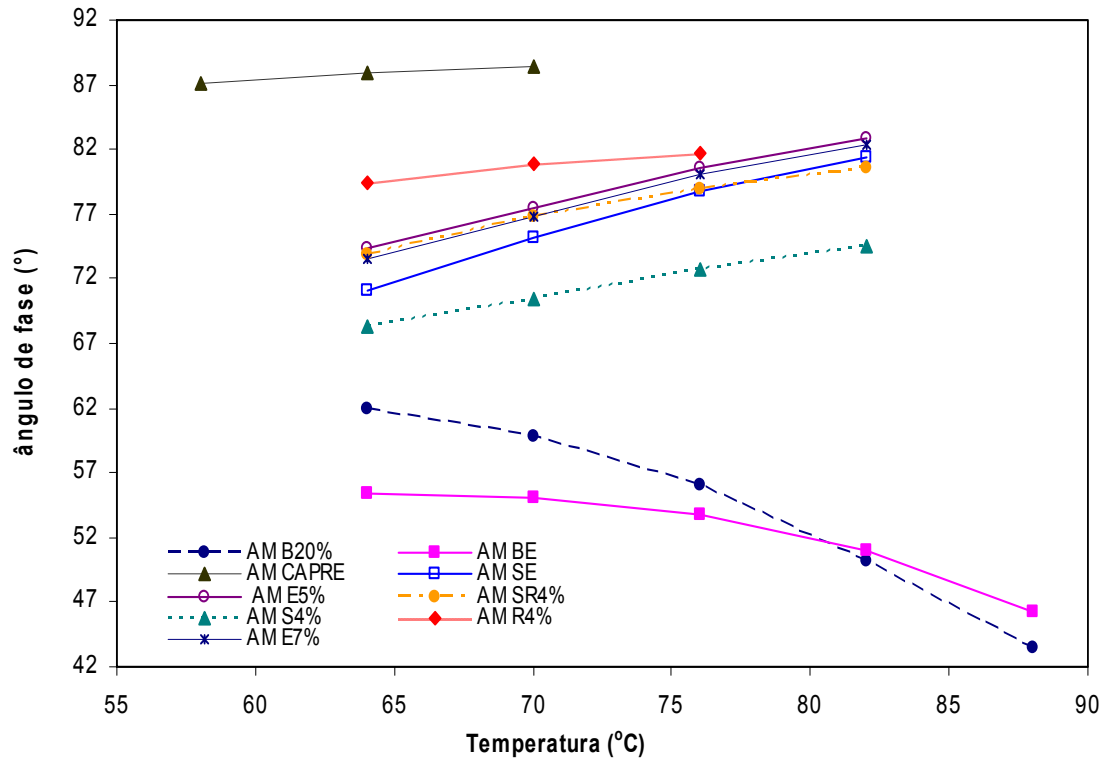


**FIGURA 4.5 –  $G^*$  em função da temperatura para CAP 20 e ligantes modificados por polímeros e borracha moída de pneus.**

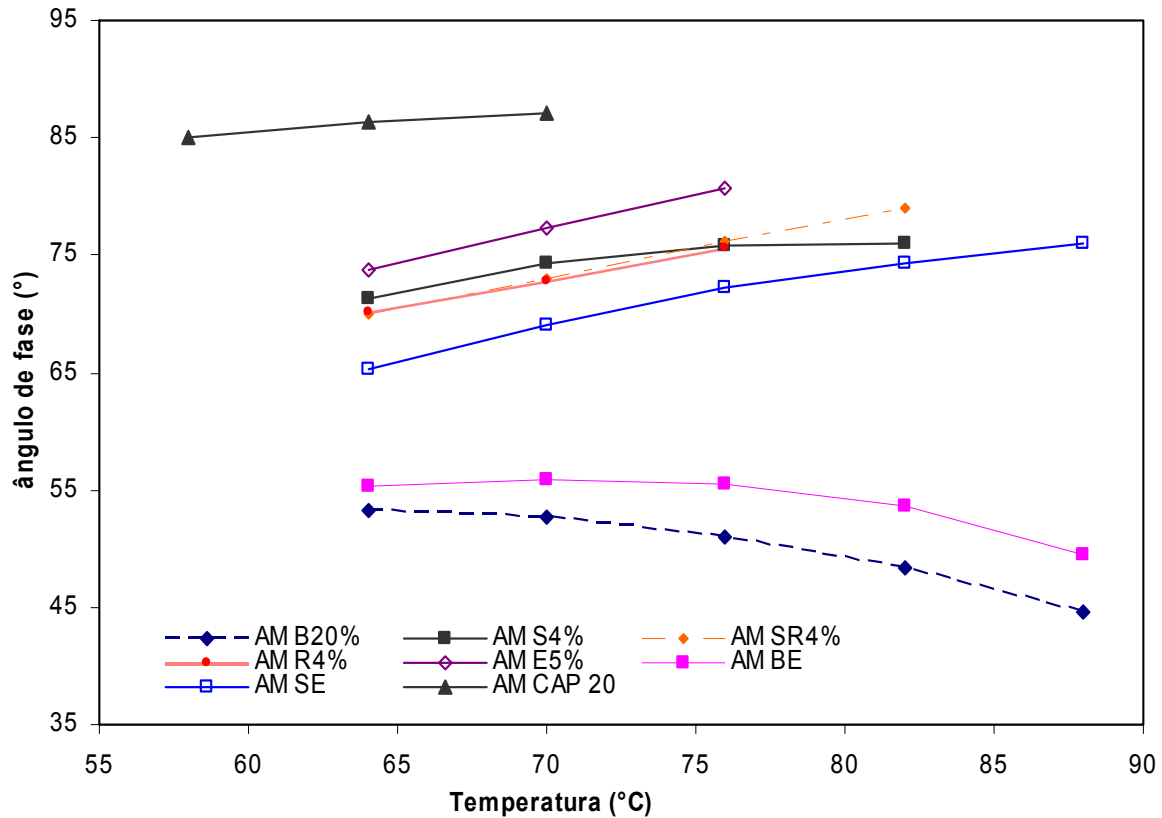
De acordo com a Figura 4.5, observou-se que o módulo complexo diminuiu com o acréscimo da temperatura. Sendo assim, o efeito da adição de polímeros e borracha moída de pneus confere ao ligante uma maior rigidez, dando destaque às amostras contendo borracha de pneu e borracha com EVA (AM BE).

Outra avaliação a ser feita diz respeito ao ângulo de fase apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7. Nas amostras contendo EVA, ocorreu a diminuição do ângulo de fase após serem submetidas ao envelhecimento no RTFOT (Figura 4.7). Tal fato revela um ganho de elasticidade e apresenta um melhor comportamento quanto ao envelhecimento em relação aos ligantes modificados por SBS. A razão disto é que no polímero EVA não existem duplas ligações butadiênicas que se oxidam ou se quebram quando em contato com o ar e aquecimento, como no caso do SBS e, portanto, os ligantes modificados por EVA se degradam menos que os ligantes modificados por SBS. A variação do ângulo de fase na amostra contendo SBS, por exemplo, antes e após RTFOT

revela que estes ligantes perdem a sua elasticidade com o envelhecimento, o que evidencia a degradação do SBS.



**FIGURA 4.6 –  $\delta$  em função da temperatura para CAP 20 e ligantes modificados por polímeros e borracha moída de pneus antes do envelhecimento.**

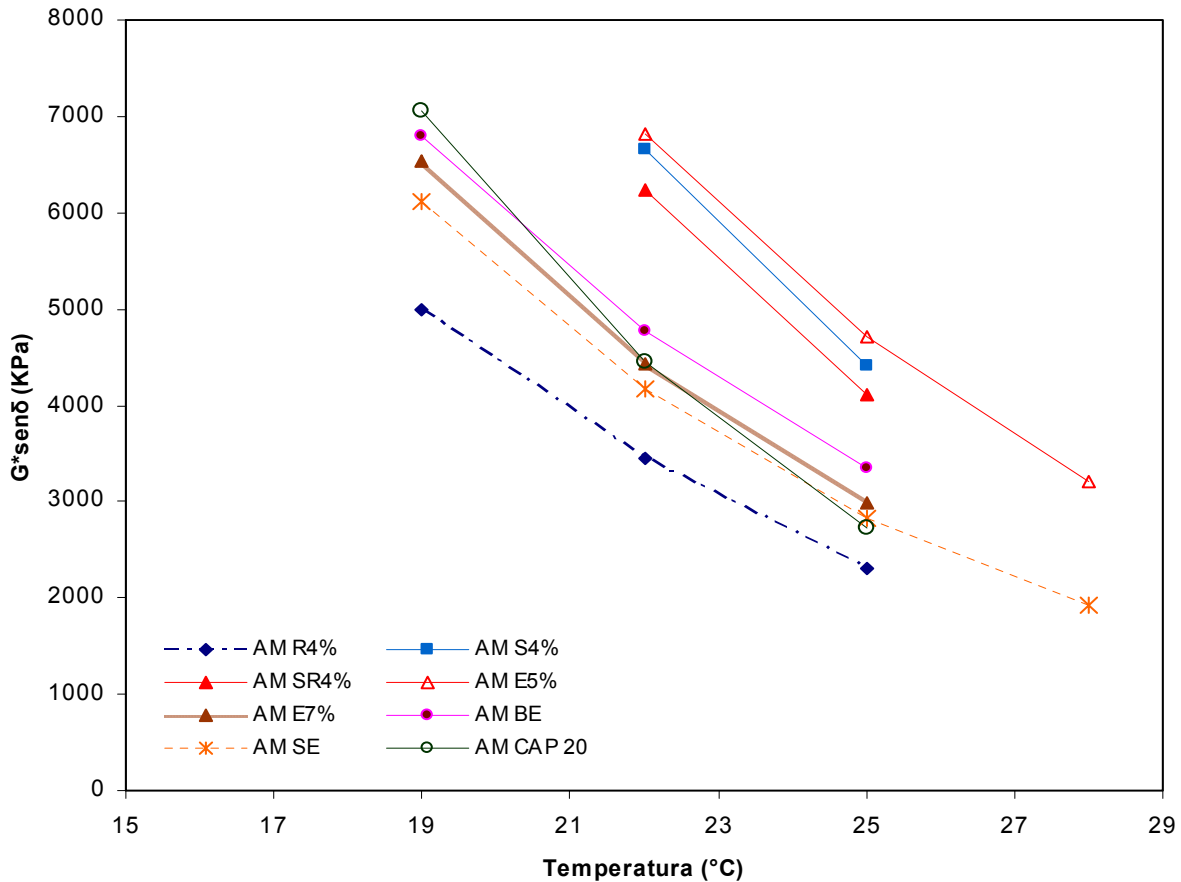


**FIGURA 4.7 –  $\delta$  em função da temperatura para CAP 20 e ligantes modificados por polímeros após envelhecimento no RTFOT.**

Outro parâmetro relevante ao estudo dinâmico-mecânico de ligantes asfálticos refere-se ao estudo da resistência à fadiga desses ligantes. O processo de envelhecimento pode resultar no desenvolvimento das trincas por fadiga através da repetição das cargas de tráfego. Os resultados são obtidos a partir do DSR, em amostras envelhecidas no PAV a temperaturas médias dos pavimentos sendo fixados valores máximos de rigidez para prevenir o aparecimento de trincas por fadiga ( $G^* \sin \delta$  menores que 5000 kPa). Dessa forma, a especificação assegura que o ligante não contribui para o trincamento por fadiga controlando sua rigidez a temperaturas intermediárias (entre 7°C e 34°C).

Como forma de controlar a rigidez do asfalto a temperaturas intermediárias, tem-se o parâmetro  $G^* \sin \delta$ . O comportamento deste parâmetro em função da temperatura está ilustrado no gráfico da Figura 4.8 para o CAP 20 e os demais ligantes modificados. Verifica-se que a adição de polímeros SBS 4%, SBR 4% e EVA 5% proporcionaram um aumento na resistência a fadiga.

Apesar do copolímero EVA não ser um elastômero como o SBS, a amostra contendo 5% de EVA apresentou-se mais resistente à fadiga comparativamente as outras amostras.



**FIGURA 4.8 – Parâmetro  $G^*sen\delta$  em função da temperatura.**

As temperaturas em que assume o critério de  $G^*sen\delta < 5000\text{Pa}$  estão mostradas na Tabela 4.8.

**TABELA 4.8 – Resultados da temperatura em que  $G^*sen\delta < 5000\text{ KPa}$ .**

Amostra	AM E5%	AM E7%	AM SR4%	AM S4%	AM R4%	AM SE	AM BE
Temperatura (° C) $G^*sen\delta < 5000\text{ KPa}$	25	22	25	25	19	22	22

#### 4.5.1 Determinação do grau de desempenho

Os valores obtidos do PG para os ligantes modificados estão ilustrados na Tabela 4.9. O valor considerado foi o menor valor de temperatura obtido após o RTFOT, baseado no ASTM D 6373. De acordo com a especificação, o PG é a temperatura no qual o valor de  $G^*/\text{sen}\delta$  é superior a 1,0 KPa antes do RTFOT e superior a 2,2 após o RTFOT. O grau de desempenho mostrado na Tabela 4.9 é relativo à classificação nas especificações Superpave como “grau à alta temperatura”, ou seja, os ligantes possuem propriedades físicas adequadas no máximo até estas temperaturas. Esta temperatura deve ser a mais elevada no pavimento, correspondente ao clima da região.

Considerando o CAP 20 original, classificado a alta temperatura com PG 64, pode-se dizer que para os ligantes contendo 20% de borracha (AM B20%), borracha e EVA (AM BE), o ligante modificado por SBS e EVA (AM SE) foram encontrados os maiores valores de temperatura, ou seja, nesta composição, os polímeros aumentaram o PG do ligante original.

**TABELA 4.9 – Classificação dos ligantes por grau de desempenho a alta temperatura.**

Amostra	Temperatura, ° C antes do RTFOT ( $G^*/\text{sen}\delta > 1\text{KPa}$ )	Temperatura, ° C após RTFOT ( $G^*/\text{sen}\delta > 2.2\text{KPa}$ )	PG
AM E5%	76	70	70
AM E7%	76	76	76
AM SR4%	76	76	76
AM S4%	76	76	76
AM R4%	70	70	70
AM SE	76	82	82
AM BE	88	88	88
AM B20%	88	88	88
CAP 20	64	64	64

Os parâmetros obtidos a partir do reômetro de fluência de viga para os ligantes modificados encontram-se na Tabela 4.10. As amostras são ensaiadas no BBR para avaliar a resistência à formação de trincas de origem térmica. Essa avaliação é feita a partir da rigidez ( $S$ ) e do módulo de relaxação ( $m$ ). Todas as amostras ensaiadas apresentaram valores de rigidez, no intervalo de 111 a 257 MPa, abaixo do limite máximo (300 MPa), e módulo de relaxação entre 0,3 a 0,365, acima do limite mínimo (0,300) estabelecido pela especificação Superpave.

**TABELA 4.10 – Classificação dos ligantes por grau de desempenho a baixa temperatura.**

Amostra	Temperatura (° C)	Módulo de rigidez, (S< 300 MPa)	Módulo de relaxação, (m>0,3)	PG
AM E5%	-6	163	0,347	-16
AM E7%	-6	115	0,365	-16
AM SR4%	-6	145	0,340	-16
AM S4%	-6	151	0,337	-16
AM R4%	-12	257	0,298	-22
AM SE	-6	111	0,352	-16
AM BE	-12	127	0,314	-22
AM B20%	-12	137	0,319	-28
CAP 20	-12	256	0,341	-22

Partindo-se do ligante de PG 64-22, a adição de 20% de borracha moída de pneu leva a um grau de desempenho PG 88-28, com a adição de EVA com borracha moída de pneu (AM BE) consegue-se passar a um PG 88-22 e a adição de 5% de EVA com 3% de SBS (AM SE) leva a um PG de 82-16. Ainda pode-se afirmar que à medida que o teor de EVA aumentou de 5% a 7% em massa, o grau de desempenho cresceu de PG 70-16 a PG 76-16, caracterizando um aumento no desempenho do ligante.



## 5 CONCLUSÕES

---

Devido às preocupações ambientais, tem-se questionado a respeito da destinação ou deposição de pneus inservíveis em todo o mundo. Dentre as alternativas possíveis, está a utilização de pneus como material modificador em misturas asfálticas. A busca de novas alternativas para a construção de rodovias é imperativa, dada a escassez de materiais naturais e o aumento de custos dos materiais de construção. A diminuição dos custos pelo aumento da vida útil do pavimento e menor utilização de material, citando como exemplo o seixo do rio utilizado na pavimentação em Manaus, é um resultado esperado o que representa uma enorme vantagem ambiental.

Os ensaios de laboratório para as amostras de ligante original e modificado por polímeros e borracha moída de pneus nos remetem as seguintes conclusões:

- A adição de borracha moída às formulações de ligantes asfálticos modificados realmente melhora o desempenho destes com relação as suas propriedades reológicas, tais como ponto de amolecimento, penetração e módulo complexo resultando em um ligante mais consistente, resistente a deformações permanentes e trincas por fadiga.
- As amostras AM B20%, AM BE não apresentaram boa compatibilidade, o que não garante longos períodos de estocagem e recomenda-se seu emprego em pavimentos através da fabricação “just in time”.
- Os ligantes contendo polímeros e borracha moída de pneu apresentaram-se mais viscosos que o ligante que lhe deu origem. Ligantes com viscosidade baixa acarretam menor temperatura durante a usinagem com os agregados e menor temperatura de compactação enquanto que há um maior consumo de energia para ligantes modificados, pois estes necessitam de maior temperatura de aquecimento durante a usinagem.
- Os parâmetros reológicos, avaliados através de ensaios dinâmico-mecânicos, indicaram que os ligantes tornaram-se mais resistentes à deformação permanente com a adição dos modificadores.
- Por fim, as especificações Superpave são mais adequadas para a classificação dos ligantes asfálticos do que os ensaios tradicionais, pois os parâmetros reológicos possuem base científica, ao contrário dos tradicionais que são mais empíricos.

Como recomendação sugere-se a realização de ensaios mecânicos com as misturas asfálticas confeccionadas com os ligantes modificados com a borracha moída de pneus com os ligantes modificados com polímeros aqui estudados. Lembrando-se da importância do agregado graúdo (seixo rolado) como fator estrutural importante no resultado dessas misturas.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

AIREY, G.D., BROWN, S.F., 1998. *Rheological Performance of Aged Polymer Modified Bitumens Proceedings*, Association of Asphalt Paving Technologists, AAPT, vol. 67, pp-66-87.

AMARAL, Simone da Costa. *Estudo das Misturas Asfálticas Densas com Agregados do Estado do Pará, Utilizando Asfalto Convencional e Asfalto Modificado com Polímero SBS*. Dissertação de Mestrado, São Carlos, 2000.

ASPHALT INSTITUTE. *Performance Graded Asphalt Binder Specification and Testing*. Superpave, series nº 1 (SP-1), 1995.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS D 5340 – 93, Standard Test Method for Airport Pavement Condition Index Surveys, p. 577, 1997.

ASTM D5, *Annual Book of Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials*. American Society for Testing and Materials (2005).

ASTM D36, *Standard Test Method for Softening Point of Bituminous Materials*. American Society for Testing and Materials (2000).

ASTM D2872, *Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test)*. American Society for Testing and Materials (2004).

ASTM D4402, *Standard Test Method for Viscosity Determinations of Unfilled Asphalt Using the Brookfield Thermosel Apparatus*. American Society for Testing and Materials (2002).

ASTM D6084, *Annual Book of Standard Test Method for Elastic Recovery of Bituminous Materials by Ductilomer*. American Society for Testing and Materials (2004).

ASTM D6373, *Standard Test Method for Performance Graded Asphalt Binder*. American Society for Testing and Materials (1999).

ASTM D6521, *Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV)*. American Society for Testing and Materials (2003).

CASTRO, Luciana Nogueira de. *Reciclagem a Frio “In Situ” com Espuma de Asfalto*. Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro, 2003.

CEMPRE (2004). Fichas técnicas. *CEMPRE consolida microcenários setoriais sobre reciclagem no Brasil*. [www.cempre.org.br/fichas\\_tecnicas\\_microcenarios.php](http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas_microcenarios.php), acessado em fevereiro de 2006.

CURY, M. V. Q., MURTA, A. L. S., FIGUEIREDO, L. H. F., MOTENEGRO, L.C.S. *Análise sócio-econômica e ambiental para o uso de asfalto emborrachado na construção de rodovias*. Instituto Militar de Engenharia – IME, Dissertação de Mestrado em Engenharia de Transporte, Rio de Janeiro – RJ, 2003.

FAXINA, A. L. *Estudo em Laboratório de Desempenho de Concreto asfáltico Usinado a Quente Empregando Ligante Tipo Asfalto Borracha*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2002.

FROTA, C. A., ALENCAR, C. L. S. e SILVA, C. P. L. *Influência do tipo de agregado na qualidade técnica de misturas asfálticas*. 35<sup>a</sup> Reunião Anual de Pavimentação - 35<sup>a</sup> RAPv. Rio de Janeiro, 2004.

GUARÇONI, D. S. *Petróleo – Refino e Fracionamento Químico do Asfalto*, Departamento Nacional de Estradas de Rodagem, Rio de Janeiro, 1994.

JENNINGS, P.W. et al. in Final Report SHRP A002C, 1991.

LEITE, L.F.M. *Estudos de Preparo e Caracterização de asfaltos modificados por polímeros*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.

LEITE, L.M; CONSTANTINO, R.S. *Modelo Microestrutural de Cimentos Asfálticos – Avaliação da composição química segundo as normas do Programa SHRP*. IV Seminário de Química Analítica, Petrobras, v1, Rio de Janeiro, 1997.

LEITE, L.M; EDEL, G., MOTA, L. G. *Asphalt rubber in Brazil: pavement performance and laboratory study*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.

LUCENA, M.C.C. *Caracterização Química e Reológica de Asfaltos Modificados por Polímeros*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, 2005.

KEMP, G.R.; SHERMAN, G.B. *Significant studies on asphalt durability: California experience*. Transportation Research Record. n. 1999, p. 36-41, 1984.

MANO, E.B. *Introdução a polímeros*. Editora Edgard Blücher Ltda, 1985.

MANUAL DO ASFALTO. Instituto do Asfalto, série do manual nº 4 (MS 4), 1989. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 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 em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

ODA, Sandra. *Análise da Viabilidade Técnica da Utilização do Ligante Asfalto-Borracha em Obras de Pavimentação*. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, 2000.

PETERSEN, J.C. *Transportation Research Record*, v.1999, p. 13, 1984.

PETERSEN, J.C. *Effects of physicochemical factors on asphalt aging*. *Serviceability and Durability of Construction Materials*. v.1, p.244-253, 1990.

PETROBRAS. *Viscosidade, Introdução ao Comportamento dos Fluidos*. IPL Technology & Consulting Services Inc, 1995.

PETROBRAS, Cenpes. *Avaliação Preliminar com PEV do Petróleo Urucu*. Avaliação de Petróleos, Rio de Janeiro, RJ, 2002.

PINTO, S. *Estudo do Comportamento à Fadiga de Misturas Betuminosas e Aplicação na Avaliação Estrutural de Pavimentos*. Tese de Doutorado, COOPE/Universidade do Rio de Janeiro, 1991.

PINHEIRO, J.H., SOARES, J. B., LEITE, L.M. *Realização e acompanhamento de dois trechos experimentais com asfalto-borracha no Estado do Ceará*. Laboratório de Mecânica dos Pavimentos – LMP/UFC, Fortaleza – Ceará, 2003.

QUITETE, C., MARTINS, A., LEITE, L. *Enquadramento dos CAPs brasileiros na nova especificação – Relatório Parcial*, CENPES Petrobras, Rio de Janeiro, 2005.

Harrigan *et al.*, 1994.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 258, 1999.

RUTH B.E.; TIA, M.; JONSSON, G.;h SETZE, J.C. *Recycling of Asphalt Mixtures Containing Crumb Rubber*. Final Report. FL/DOT/MO D510717. University of Florida. Florida Department of Transportation, 1997.

SHELL, “The SHELL Bitumen Handbook”. Fifth Edition. Cambridge – Inglaterra, 2003.

SIDDIQUI, M. N., M. F. Ali, “Studies on the aging behavior of the Arabian asphalts”, Elsevier Science, Arabia Saudita, pp. 1005-1015, 1999.

TONIAL, I. A. “Influência do Envelhecimento do Revestimento Asfáltico na Vida de Fadiga de Pavimentos”. Tese M.Sc. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro – RJ, 2001.

YEN, T.F., *Asphaltene/Resin plus oil interconversion: an investigation into colloidal model of asphaltenes – Proceedings of Workshop – The chemical components and structure of asphaltic materials*, 1991.

YEN, T.F; Chilingarian, G.V. *Asphalthenes and asphalt, I*. Developments in Petroleum Science, Editora Elsevier Science, 1994.

WHITEOAK, D., SHELL Bitumen Handbook - Inglaterra, SHELL, 1990.

ZILIO, E. L., Camacho, C. F. B., Santos, M. F. P., *Estudo do modelo de compatibilidade em petróleos brasileiros*. Petrobras, Rio de Janeiro, 2003.