UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

Michelle Gonçalves Mothé

Estudo do Comportamento de Ligantes Asfálticos por Reologia e Análise Térmica

Rio de Janeiro

2009

Michelle Gonçalves Mothé

Estudo do Comportamento de Ligantes Asfálticos por Reologia e Análise Térmica

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadoras: Profa. Dra. Cheila Gonçalves Mothé
Dra. Leni Figueiredo Mathias Leite

Rio de Janeiro

2009

Estudo do Comportamento de Ligantes Asfálticos por Reologia e Análise Térmica

Michelle Gonçalves Mothé

Dissertação submetida ao corpo docente da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Rio de Janeiro, 26 de março de 2009.

Aprovado por:

_____

Profa. Dra. Cheila Gonçalves Mothé – EQ/UFRJ (Presidente da Banca)

_____

Dra. Leni Figueiredo Mathias Leite – CENPES/Petrobras

_____

Profa. Dra. Eliana Flávia Camporese Sérvulo – EQ/UFRJ

_____

Dra. Maria Elizabeth Ferreira Garcia – COPPE/UFRJ

_____

Prof. Dr. Cláudio Cerqueira Lopes – IQ/UFRJ

Rio de Janeiro

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Mothé, Michelle Gonçalves.

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

xxiii, 182 f.:il

Dissertação (Mestrado em Ciências)– Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – EQ, 2009.

Orientadoras: Cheila Gonçalves Mothé e Leni Figueiredo Mathias Leite

1. Ligantes Asfálticos. 2. Reologia. 3. Análise Térmica. I. Mothé, Cheila Gonçalves; Leite, Leni Figueiredo M. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Título.

Dedico esta dissertação a pessoa que me faz acreditar todo dia na presença de Deus na minha vida. A minha Mãe, Cheila. A pessoa capaz de preencher um lar de amor, conforto, segurança e paz. Uma pessoa tão especial que irradia luz por onde passa. Uma mãe tão presente e atenciosa que transborda carinho da maneira mais pura que é o amor.

A meus pais, Cheila e Heitor meu amor e agradecimento por serem o melhor exemplo de pais, e por terem me dado todo o carinho, educação e coragem para chegar até aqui. A minha irmã Danielle, pelo apoio e carinho. E ao meu marido Cláudio pela alegria de compartilhar os dias ao seu lado.

Agradecimento ao CENPES/Petrobras pelo suporte financeiro recebido durante o período desta dissertação de mestrado.

“Aprendemos a voar como pássaros e a nadar como peixes, mas não aprendemos a conviver como irmãos.”

Martin Luther King

Agradecimentos

- A Deus, que na Sua plenitude, tem iluminado meus caminhos e sempre me guiado por suas mãos.
- A Universidade Federal do Rio de Janeiro por ser um centro de excelência em ensino, pesquisa e docentes, permitindo o meu aprimoramento sócio- intelectual.
- A minha orientadora Profa. Cheila Gonçalves Mothé, o meu mais profundo agradecimento pela orientação, ensinamentos e incentivo disponibilizados para a conclusão deste trabalho.
- A Dra. Leni Figueiredo Mathias Leite, pela orientação e disponibilização de amostras e material bibliográfico.
- A minha avó Dorinha, pelo carinho e pelas suas orações que sempre estiveram presentes em minha vida.
- A Profa. Gisélia Cardoso e ao Prof. Erinaldo Hilário Cavalcante pelos ensaios mecânicos realizados na Universidade Federal de Sergipe.
- Aos amigos da pós-graduação e do Laboratório de Polímeros Naturais e Sintéticos pela troca de experiências e amizade.
- A aluna de mestrado Cristiane pela amizade e realização dos ensaios de análise térmica.
- Ao Projeto “Estudo da Integração Agregados e Ligante” coordenadoras: Cheila G. Mothé e Laura M. G. da Motta /COPPETEC- 3552/2005 FINEP/CENPES, pela aquisição do Reômetro CVOR 200 ADS Bohlin Gemini, Rotonetic drive II, da marca Malvern Intruments.
- A empresa Netzsch, pelo programa Thermokinetics 2, para a realização do estudo cinético.
- Aos professores, funcionários e amigos da Escola de Química que colaboraram direta ou indiretamente para a conclusão desta dissertação.

Parte desta dissertação foi apresentada nos seguintes congressos e revistas científicas:

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

- Mothé, M.G; Leite, L.M.; Mothé, C.G, "Thermal study of asphalts by TG/DTG and DTA", 35th North American Thermal Analysis Society Conference (NATAS), pg. 65 – 66, (2007).

- Mothé, M.G; Leite, L.M.; Mothé, C.G, "Rheological Study of Asphalt Binders"; IV Brazilian Conference on Rheology, pg. 5 – 6, (2008).

- Mothé, M.G; Leite, L.M.; Mothé, C.G, "Evaluation of Thermal transitions by DSC and Rheology for Asphalt Binders", 14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) e VI Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, São Pedro/SP, (2008).

- André, A. C.; Mothé, M.G; Mothé, C.G, "Rodovias e Pavimentação no Brasil: Desafios e Perspectivas", **Revista Analytica**, ISSN:16773055, Ano 7, Nº 37, out/nov, pg. 93-101, (2008).

- Mothé, M.G; Leite, L.M.; Mothé, C.G, "Thermal characterization of asphalt mixtures by TG/DTG, DTA and FTIR", **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, ISSN: 1388-6150 vol. 93, pg. 105-109, (2008).

RESUMO

Mothé, Michelle Gonçalves. **Estudo do comportamento de ligantes asfálticos por reologia e análise térmica**. Orientadoras: Cheila Gonçalves Mothé e Leni Figueiredo Mathias Leite; Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; CENPES/Petrobras. 2009. Mestrado em Ciências (M.Sc.).

Atualmente 88% das 100 milhões de toneladas de asfalto que são produzidas ao redor do mundo, todos os anos, são aplicadas na indústria de pavimentação, onde destinam-se a atuar como ligantes asfálticos em agregados minerais formando misturas asfálticas. O presente trabalho tem como objetivo o estudo do comportamento reológico e térmico de amostras de ligantes asfálticos puros (CAP 40) e modificados por anidrido maléico (L784), elastômero (SBS440), e poli (ácido fosfórico) (L1861 e L2000). As amostras foram caracterizadas por Reologia, no modo oscilatório, e todas exibiram predominância no comportamento viscoso na faixa de temperatura de 10 a 65ºC; porém na temperatura de 5ºC apresentaram comportamento elástico para os ligantes CAP 40 e SBS 440. Nos ensaios mecânicos por resistência a tração realizados nas misturas, exibiram maiores valores para a mistura com CAP 40 e SBS 440. A caracterização dos ligantes por análise térmica utilizando as técnicas de TG/DTG, DTA e DSC, mostraram um único estágio de decomposição na TG para todas as amostras e apresentou o ligante L1861 como o mais estável com T_{onset} em 366ºC. Os estudos cinéticos segundo os modelos de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall (OFW), utilizando as curvas de termogravimetria, mostraram que o ligante L1861 apresentou o maior valor de energia de ativação (260KJ/mol) para a isoconversão. As transições térmicas de 1ª e 2ª ordem foram exibidas pelas curvas de DSC, onde, pelas entalpias dos eventos endotérmicos (T_m dos alcanos), obtiveram-se as porcentagens das frações cristalizáveis. Os espectros de FTIR das amostras de ligantes asfálticos, apresentaram bandas características de anéis aromáticos (1456 cm^{-1}), de ligações de enxofre (1030 cm^{-1}) e de ligações C-H (2919 cm^{-1}). As micrografias pela técnica de SEM mostraram microestruturas com uma fase coloidal rodeada por uma fase oleosa para os ligantes asfálticos estudados.

ABSTRACT

Mothé, Michelle Gonçalves. **Study of the rheological and thermal behavior of asphalt binders**. Advisers: Cheila Gonçalves Mothé e Leni Figueiredo Mathias Leite; Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; CENPES/Petrobras. 2009. Master in Science (M.Sc.).

Each year, 100 millions tons of asphalt are manufactured worldwide and 88% of them are designated to act as binder in mineral aggregate producing asphalt mixtures in the paving industry. The present study investigates the rheological and thermal behavior of asphalt binders samples like: asphalt cement (CAP 40) and binders modified by maleic anhydride (L784), copolymer styrene-butadiene-styrene (SBS 440) and polyphosphoric acid (L1861 and L2000). Samples were characterized by Rheology, on oscillation mode, and all of them exhibited viscous behavior predominant on temperature range at 10 to 65ºC; however at 5ºC, CAP 40 and SBS 440 showed elastic behavior predominant. The mechanical behavior of the mixtures was evaluated through the results of tensile strength, showing greater values for the mixture with CAP 40. The samples were also characterized by thermal analysis with following techniques: TG/DTG, DTA and DSC. TG curves exhibited one decomposition stage for all binders and showed that the L1861 sample was the most stable one. Kinetic studies following Friedman and OFW models, through TG curves, showed that L1861 sample presented the highest activation energy for isoconversion (260KJ/mol). Thermal transitions of 1st and 2nd order were illustrated by DSC curves, where, through the endothermic events' enthalpy, the percentages of wax crystals (%FC) were available. FTIR spectra of asphalt binders showed functional groups such as aromatics rings (1456 cm^{-1}), S-H bond (1030 cm^{-1}) and C-H bond (2919 cm^{-1}). Micrographs by SEM technique presented microstructures with colloidal phase rounded by an oily phase for asphalt binders samples.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo de destilação do petróleo cru.....13
Figura 2: Produtores e distribuidores de asfalto da Petrobras.....15
Figura 3: Diagrama de blocos da classificação de ligantes asfálticos segundo o DNER.....17
Figura 4: Representação esquemática da distribuição dos grupos químicos no asfalto: (a) normal e (b) transformações após o envelhecimento.....22
Figura 5: Representação das estruturas químicas das quatro frações betuminosas: saturados, asfaltenos, aromáticos e resinas.....24
Figura 6: Modelo coloidal original: ligante sol e gel.....25
Figura 7: Efeito da modificação na estrutura coloidal de asfalto original (A), asfalto modificado por polímero (B).....33
Figura 8: Fórmula molecular do copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) sugerida.....33
Figura 9: Fórmula molecular (A) e arranjo espacial (B) do ácido fosfórico.....34
Figura 10: Fórmula molecular do poli(ácido fosfórico) sugerida.....34
Figura 11: Fórmula molecular do anidrido maléico.....35
Figura 12: CBUQ retirado de uma pista.....38
Figura 13: Esquema ilustrativo de um pavimento asfáltico.....40
Figura 14: Fotografia em corte na rodovia RJ-132 (que liga o municipio de Araruama a Saquarema, RJ).....40
Figura 15: Porcentagens das rodovias pavimentadas e não pavimentadas no Brasil.....41
Figura 16: Rodovias BR-101 na Bahia (a) e no Rio Grande do Sul (b).....42
Figura 17: Classificação de pavimento em extensão (Km).....45
Figura 18: Classificação geral das rodovias brasileiras.....46
Figura 19: Distribuição por estado brasileiro dos quilômetros pavimentados referentes as estradas federais.....48
Figura 20: Condições da superfície do pavimento.....49
Figura 21: Velocidade de acordo com o pavimento.....50
Figura 22: Acidentes de trânsito com vítimas.....52
Figura 23: Custo total dos acidentes nas rodovias federais, por gravidade do acidente, (em R$ bilhão); de julho 2004 a junho 2005.....52
Figura 24: Rodovia BR-230 – Maranhão (a), Rodovia BR-293 – Rio Grande do Sul (b), BR-467 – Paraná (c), Rodovia M-S134 – Mato Grosso do Sul (d).....53
Figura 25: Taxa de mortalidade em estradas por diferentes cidades ao redor

do mundo.....54
Figura 26: Medida dos índices de irregularidade para diferentes tipos de pavimento.....56
Figura 27: Trinca por fadiga devido a repetição de carregamento (A) e deformação permanente formada pela trilha de roda (rutting)(B).....57
Figura 28: Fluxo entre duas placas paralelas.....62
Figura 29: Diagrama de blocos da classificação reológica de fluidos reais.....65
Figura 30: Comportamento de fluidos independentes do tempo.....67
Figura 31: Comportamento de fluidos tixotrópico (a) e reopético (b).....69
Figura 32. Representação das relações entre G*, G', G" e δ.....74
Figura 33: Termogravimetria isotérmica.....81
Figura 34: Termogravimetria semi-isotérmica.....81
Figura 35: Termogravimetria dinâmica.....82
Figura 36: Comparação entre as curvas de TG (a) e DTG (b).....83
Figura 37: Curva típica obtida pela técnica DTA.....84
Figura 38: Curva típica obtida no DSC.....85
Figura 39: Corte ilustrativo em um microscópio eletrônico de varredura.....90
Figura 40: Equipamento de Análise Térmica da marca TA Instruments.....93
Figura 41: Espectrofotômetro da marca Perkin Elmer.....94
Figura 42: Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL.....94
Figura 43: Prensa Marshall Elétrica da marca PAVITEST.....95
Figura 44: Reômetro CVOR 200 DSR Bohlin Gemini da Malvern Instruments (acoplado a ETC, secador de ar comprimido, sistema de circulação, cilindro de nitrogênio).....95
Figura 45: Amostras de ligantes asfálticos estudadas.....96
Figura 46: Placas paralelas e molde de silicone.....97
Figura 47: Posicionamento da amostra para realizar análise no reômetro.....98
Figura 48: Corpo de prova antes (A) e após (B) o ensaio de resistência a tração.....101
Figura 49: Corpos de prova das misturas asfálticas após o ensaio de resistência a tração.....101
Figura 50: Posicionamento da amostra no SEM.....103
Figura 51: G' e G" *versus* freqüência para as 3 amostras de ligantes na temperatura de 5ºC.....107
Figura 52: G' e G" *versus* freqüência para a amostra de CAP 40 na temperatura de 10 a 40ºC.....107
Figura 53: G' e G" *versus* freqüência para a amostra de SBS 440 na temperatura de 10 a 40ºC.....108

Figura 54: G' e G" *versus* freqüência para a amostra L2000
na temperatura de 10 a 40ºC.....108
Figura 55: G' e G" *versus* freqüência para a amostra de CAP 40
na temperatura de 45 a 65ºC.....109
Figura 56: G' e G" versus freqüência para a amostra de SBS 440
na temperatura de 45 a 65ºC.....109
Figura 57: G' e G" *versus* freqüência para a amostra L2000
na temperatura de 45 a 65ºC.....110
Figura 58: Curva mestre em função do G' das amostras de CAP 40,
SBS440 e L2000, com temperatura de referência de 25ºC.....111
Figura 59: Curva mestre em função do G* das amostras de CAP 40,
SBS440 e L2000, com temperatura de referência de 25ºC.....112
Figura 60: Curva mestre em função do ângulo de fase das amostras de CAP 40,
SBS440 e L2000, com temperatura de referência de 25ºC.....112
Figura 61: Diagrama Black das amostras de CAP 40, SBS440 e L2000,
com temperatura de referência de 25ºC.....113
Figura 62: Análise da variação da resistência à tração em corpos de prova
obtidos com a prensa Marshall para os ligantes CAP 40, SBS 440
e L2000.....115
Figura 63: Curvas de TG/DTG e DTA da amostra de CAP 40.....117
Figura 64: Curvas de TG/DTG e DTA da amostra de SBS 440.....118
Figura 65: Curvas de TG/DTG e DTA da amostra de L1861.....119
Figura 66: Curvas de TG/DTG e DTA da amostra de L2000.....120
Figura 67: Curvas de TG/DTG e DTA da amostra de L784.....121
Figura 68: Comparação das curvas de TG para as cinco amostras
de ligantes asfálticos.....122
Figura 69: Sobreposição das curvas de DTG para as cinco amostras
de ligantes asfálticos.....123
Figura 70: Sobreposição das curvas de DTA para as cinco amostras
de ligantes asfálticos.....123
Figura 71: Curva de DSC para a amostra CAP 40.....126
Figura 72: Curva de DSC para a amostra SBS 440.....127
Figura 73: Curva de DSC para a amostra L1861.....128
Figura 74: Curva de DSC para a amostra L2000.....128
Figura 75: Curva de DSC para a amostra L784.....129
Figura 76: Sobreposição das curvas de DSC para as cinco amostras
de asfalto com razão de 10ºC/min.....130

Figura 77: Análise de Friedman para CAP 40.....132
Figura 78: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o CAP 40, na análise de Friedman.....133
Figura 79: Análise de Ozawa-Flynn-Wall para o CAP 40.....134
Figura 80: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o CAP 40, na análise de Ozawa-Flynn-Wall.....134
Figura 81: Análise de Friedman para SBS 440.....136
Figura 82: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o SBS 440, na análise de Friedman.....137
Figura 83: Análise de Ozawa-Flynn-Wall para o SBS 440.....138
Figura 84: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o SBS 440, na análise de Ozawa-Flynn-Wall.....138
Figura 85: Análise de Friedman para L1861.....140
Figura 86: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o L1861, na análise de Friedman.....141
Figura 87: Análise de Ozawa-Flynn-Wall para o L1861.....142
Figura 88: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o L1861, na análise de Ozawa-Flynn-Wall.....142
Figura 89: Análise de Friedman para L2000.....144
Figura 90: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o L2000, na análise de Friedman.....145
Figura 91: Análise de Ozawa-Flynn-Wall para o L2000.....146
Figura 92: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o L2000, na análise de Ozawa-Flynn-Wall.....146
Figura 93: Análise de Friedman para L784.....148
Figura 94: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o L784, na análise de Friedman.....149
Figura 95: Análise de Ozawa-Flynn-Wall para o L784.....150

Figura 96: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o L784, na análise de Ozawa-Flynn-Wall.....150
Figura 97: Espectro de FTIR do CAP 40.....153
Figura 98: Espectro de infravermelho do SBS 440.....154
Figura 99: Espectro de infravermelho do L1861.....155
Figura 100: Espectro de infravermelho do L2000.....156
Figura 101: Espectro de infravermelho do L784.....157
Figura 102: Comparação dos espectros de FTIR das cinco amostras de ligantes asfálticos.....158
Figura 103: Micrografia da amostra de CAP 40 com 35x de aumento (A) e com 200x de aumento (B) da região em destaque, com feixe de elétrons de 15kV.....160
Figura 104: Micrografia da amostra de CAP 40 com aumento de 200x com feixe de elétrons de 15kV.....160
Figura 105: Micrografia da amostra de ligante asfáltico modificado por 3% de SBS com aumento de 35x, com feixe de elétrons de 15kV.....161
Figura 106: Micrografia da amostra de ligante asfáltico modificado por 3% de SBS com aumento de 35x em região lateral, com feixe de elétrons de 15kV.....161
Figura 107: Micrografia da amostra de ligante asfáltico modificado por 3% de SBS com aumento de 100x com feixe de elétrons de 15kV.....162
Figura 108: Micrografia da amostra de ligante asfáltico modificado por 1% de poli(ácido fosfórico) com aumento de 750x e feixe de elétrons de 15kV.....163

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distribuição das Refinarias produtoras de cimento asfáltico no Brasil.....16
Tabela 2: Especificação para cimento asfáltico de petróleo, classificação por viscosidade.....26
Tabela 3: Especificação para cimento asfáltico de petróleo, classificação por penetração.....26
Tabela 4: Nova Especificação Brasileira para o Cimento Asfáltico de Petróleo.....27
Tabela 5: Indicadores de Acidentes de Trânsito no mundo do ano 2000.....42
Tabela 6: Custos unitários médios das operações de manutenção.....43
Tabela 7: Classificação de Pavimento Nacional.....44
Tabela 8: Classificação Geral das Rodovias.....45
Tabela 9: Ranking da Pesquisa Rodoviária CNT.....47
Tabela 10: Malha Rodoviária – extensão em Km.....47
Tabela 11: Propriedades das amostras de ligantes asfálticos.....92
Tabela 12: Composição dos corpos de prova para as misturas asfálticas.....99
Tabela 13: Índice de susceptibilidade térmica dos cinco ligantes estudados.....105
Tabela 14: Valores para Resistência a Tração por Compressão Diametral (RT).....115
Tabela 15: Resumo dos resultados das análises de TG/DTG e DTA para as amostras de asfalto.....124
Tabela 16: Eventos de 1ª e 2ª ordem nas curvas de DSC para as cinco amostras.....130
Tabela 17: Energia de ativação e log A, para diferentes (α) para o CAP 40, na análise de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall.....135
Tabela 18: Energia de ativação e log A, para diferentes (α) para o SBS 440, na análise de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall.....139
Tabela 19: Energia de ativação e log A, para diferentes (α) para o L1861, na análise de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall.....143
Tabela 20: Energia de ativação e log A, para diferentes (α) para o L2000, na análise de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall.....147
Tabela 21: Energia de ativação e log A, para diferentes (α) para o L784, na análise de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall.....151
Tabela 22: Grupamentos e assinalamentos dos espectros de FTIR do ligante CAP 40.....153
Tabela 23: Grupamentos e assinalamentos dos espectros de FTIR do ligante SBS 440.....154

Tabela 24: Grupamentos e assinalamentos dos espectros de FTIR do ligante L186.....155
Tabela 25: Grupamentos e assinalamentos dos espectros de FTIR do ligante L2000..... 156
Tabela 26: Grupamentos e assinalamentos dos espectros de FTIR do ligante L784.....157

SUMÁRIO

1. Introdução.....01

2. Objetivos.....05

3. Justificativas.....07

4. Asfalto.....09

4.1 Breve histórico.....10

4.2 Ligante Asfáltico de Petróleo.....12

4.2.1 Obtenção e Produção.....12

4.2.2 Tipos de ligantes asfálticos.....16

4.3 Cimento Asfáltico de Petróleo.....21

4.3.1 Propriedades.....22

4.3.2 Especificações.....25

4.3.2.1 Especificações Brasileiras.....25

4.3.2.2 Especificações Superpave.....29

4.3.3 Ligante asfáltico modificado.....31

4.3.3.1 Agentes modificadores.....31

4.3.3.1.1 Polímeros.....32

4.3.3.1.2 Ácidos (poliméricos).....34

4.3.3.1.3 Anidrido Maléico.....35

4.4 Agregados.....36

4.5 Misturas asfálticas.....38

4.6 Pavimentação.....40

4.6.1 Defeitos de superfície em pavimentos.....56

4.6.2 Constatações sobre a pavimentação no Brasil.....58

5. Métodos de Caracterização.....59

5.1Reologia.....60

5.1.1 Reologia de Sólidos.....61

5.1.2 Reologia de Fluidos.....62

5.1.3 Classificação dos Fluidos.....64
5.1.3.1 Fluidos Independentes do Tempo.....65
5.1.3.2 Fluidos Dependentes do Tempo.....68
5.1.4 Reologia de Ligantes Asfálticos.....69
5.1.4.1 Índice de Susceptibilidade Térmica (IST).....71
5.1.5 Modos de Operação Equipamento do Reômetro.....71
5.1.5.1 Reômetro em Regime Permanente.....71
5.1.5.2 Reômetro em Regime Oscilatório.....72
5.1.5.3 Ligantes Asfálticos nos Regimes Permanente e Oscilatório.....75
5.2 Ensaios Mecânicos.....77
5.3 Análise Térmica.....80
5.3.1 Termogravimetria (TG).....80
5.3.2 Termogravimetria Derivada (DTG).....82
5.3.3 Análise Térmica Diferencial (DTA).....83
5.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....84
5.3.5 Estudo Cinético de Decomposição Térmica.....85
5.3.5.1 Método de Isoconversões.....86
5.3.5.1.1 Método de Ozawa-Flynn-Wall.....87
5.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....89
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....90

6. Materiais e Métodos.....91
6.1 Materiais e Equipamentos.....92
6.2 Preparo dos ligantes.....96
6.3 Análise Reológica.....96
6.3.1 Reômetro CVOR 200 DSR.....96
6.4 Análise Mecânica.....99
6.4.1 Preparo das misturas.....99
6.4.2 Ensaio de Resistência a Tração.....99
6.5 Análise Térmica.....102
6.5.1Termogravimetria, Termogravimetria Derivada e Análise Térmica Diferencial.....102

6.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial.....102
6.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....103
6.7 Microscopia Eletrônica de Varredura.....103

7. Resultados e Discussão.....104
7.1 Análise Reológica.....105
7.1.1 Índice de Susceptibilidade (IST).....105
7.1.2 Reômetro CVOR 200 DSR.....106
7.2 Caracterização Mecânica.....114
7.2.1 Resistência a Tração por compressão diametral.....114
7.3 Análise Térmica.....116
7.3.1 Termogravimetria, Termogravimetria Derivada e Análise Térmica Diferencial.....116
7.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial.....125
7.3.3 Cinética de Decomposição Térmica por Análise Térmica.....131
7.3.3.1 Modelos Cinéticos de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall.....131
7.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....152
7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....159

8. Conclusões.....164

9. Sugestões.....168

Referências Bibliográficas.....170

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

Atualmente cerca de 88% das 100 milhões de toneladas de asfalto que são produzidas ao redor do mundo, todos os anos, são aplicadas na indústria de pavimentação, onde destinam-se essencialmente a atuar como ligantes asfálticos em agregados minerais formando misturas asfálticas ou concreto asfáltico. A primeira vez que foi mencionado o uso do asfalto para a pavimentação de estradas data de 625-604 a.C. na Babilônia. Eram estradas feitas de blocos de pedras e tijolos recobertos por asfalto de origem natural [LESUEUR, 2009].

O asfalto pode ser definido como um material aglutinante não volátil, à prova d'água proveniente do petróleo cru, ou presente em jazidas na forma de asfalto natural, completamente solúvel em tolueno, e muito viscoso ou quase um sólido a temperatura ambiente [ECS, 2000]. O termo betume muitas vezes é encontrado no lugar de asfalto. No entanto as duas palavras têm o mesmo significado, mudando somente a corrente seguida: a terminologia européia utiliza betume, e a americana utiliza o termo asfalto, cimento asfáltico ou cimento asfáltico de petróleo, CAP.

A composição química do cimento asfáltico depende da fonte e do processo de refino do óleo cru. O CAP pode ser produzido de algumas maneiras, em função do tipo de petróleo. A composição do óleo varia muito, existem cerca de 1500 tipos de petróleo no mundo (SHELL, 2003), especialmente no que diz respeito aos teores de frações destiláveis e resíduo de vácuo. Os tipos de óleos adequados à produção de cimento asfáltico são os de base naftênica, por possuir um alto teor de resíduo e necessitar de apenas um estágio de destilação a vácuo; e os de base intermediária que requerem destilação em dois estágios: um a pressão atmosférica e outro a vácuo. No caso dos óleos leves, eles também podem produzir cimento asfáltico, uma vez que submetidos a processos especiais como a desasfaltação.

São inúmeras as aplicações na utilização do asfalto, que incluem pavimentos, impermeabilização, proteção a corrosão, uso elétrico, mas, certamente o seu uso na pavimentação é o mais importante e o mais aplicado [LUCENA, 2005].

Os pavimentos asfálticos possuem uma camada superficial de agregado mineral revestido e cimentada por asfalto sobre outra camada de base asfáltica, pedra e cascalho ou sobre concreto de cimento tipo Portland [LUCENA, 2005]. Sabe-se que na mistura asfáltica empregada na pavimentação, cujos constituintes

básicos são agregado, material de enchimento (filler) e o cimento asfáltico, este último, é utilizado como principal ligante dos agregados minerais, que representam cerca de 95% da mistura. A homogeneidade, resistência ou durabilidade do pavimento estará fortemente ligada ao comportamento deste ligante.

Pode-se afirmar que as melhorias na pavimentação de estradas e rodovias terão um impacto direto na redução do número de acidentes. Cabe mencionar que apenas 12% das rodovias brasileiras são pavimentadas; quando comparamos com as rodovias americanas, estas atingem 60%. No Brasil há uma significante escassez de investimentos e de recursos financeiros destinados a infra-estrutura de rodovias [WIKIPEDIA, 2009].

A utilização de agentes modificadores de ligantes como polímeros, tem sido pesquisada há quase 40 anos pelos países detentores de alta tecnologia; enquanto que em nosso país, testes preliminares vêm sendo feito apenas na última década [LEITE, 1999]. O estudo das propriedades físicas e químicas tem cada vez mais intrigado os pesquisadores da área, principalmente quando estes ligantes são modificados por polímeros, tais como copolímero de estireno–butadieno-estireno (SBS), copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA), polietileno (PE), poli(ácido fosfórico) (PPA), dentre outros. Segundo YILDIRIM (2007), um pavimento modificado por polímeros exibe maior resistência ao afundamento e a deformação térmica, reduz os danos por fadiga e por raspagem, e ainda diminui a susceptibilidade térmica. Um dos objetivos do estudo reológico é avaliar o comportamento dos materiais asfálticos e poder relacionar essas propriedades reológicas para minimizar os principais efeitos de tensão e deformação.

Dentre os produtos obtidos na destilação de petróleo, o asfalto é totalmente reaproveitado após seu uso. Comparando os materiais recicláveis como alumínio, garrafas de poli (tereftalato de etileno), PET, vidro, pneus e papel, pode-se afirmar que o asfalto proveniente da pavimentação, ou seja, após a sua utilização, é o único que é aproximadamente 100% reciclado, dentre estes materiais mencionados. Assim, não é encontrado nenhum descarte ou acúmulo de asfalto em depósitos de lixo ou em aterros.

O Brasil necessita de um maior número de pavimentos experimentais de pista (MEDINA, 2009), utilizando os materiais asfálticos desenvolvidos nos laboratórios de pesquisa das universidades e centros de pesquisa de indústrias. Dentre os diferentes tratamentos pode-se citar: a aplicação de tratamento anti pó com xisto

betuminoso, a utilização de rejeitos industriais na formulação das misturas asfálticas (como rejeito de pneus inservíveis, rejeito da indústria de mármore e granito, rejeito de termoelétricas e outras indústrias produtoras de resíduos sólidos), dentre outros.

A presente dissertação está dividida em nove capítulos. No capítulo 1 é apresentada uma introdução sobre, a importância de ligantes asfálticos e suas aplicações.

No capítulo 2 são apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos desta dissertação.

No capítulo 3 é descrito as justificativas deste tema referente aos impactos causados com relação às questões ambientais, econômicas e sociais.

O capítulo 4 se refere à revisão bibliográfica sobre os fundamentos teóricos e práticos do asfalto, seus derivados e a importância da pavimentação.

O capítulo 5 apresenta as principais técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

No capítulo 6 são mostrados os materiais referentes aos ligantes asfálticos e os métodos pelos quais eles foram caracterizados.

No capítulo 7 são apresentados os resultados obtidos dos experimentos realizados e sua discussão.

O capítulo 8 se refere às conclusões do trabalho realizado.

No capítulo 9 são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros.

São fornecidas as referências bibliográficas utilizadas na elaboração desta dissertação de mestrado.

Capítulo 2

Objetivos

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

Estudar o comportamento reológico e térmico de ligantes asfálticos puros e ligantes asfálticos modificados por anidrido maléico, elastômero e poli(ácido fosfórico).

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

- Avaliar as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos com ensaios dinâmicos cisalhantes pelo teste de oscilação e ensaios mecânicos pelo teste de resistência a tração por compressão diametral;

- Caracterizar pelas técnicas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), amostras de cimentos asfálticos de petróleo produzidos em refinarias brasileiras, bem como avaliar os efeitos resultantes dos agentes modificadores tais como: anidrido maléico, copolímero de estireno-butadieno-estireno e poli(ácido fosfórico);

- Determinar os parâmetros cinéticos dos ligantes asfálticos segundo os modelos de Ozawa-Flynn-Wall e Friedman por termogravimetria;

- Caracterizar as estruturas químicas dos ligantes asfálticos através da Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);

- Analisar a morfologia da superfície dos ligantes asfálticos por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).

Capítulo 3

Justificativas

3. JUSTIFICATIVAS

O principal meio de circulação de bens e pessoas no Brasil se dá pela malha rodoviária com mais de 1,5 milhões Km de rodovias. Entretanto apenas 12% possuem algum tipo de pavimento.

A melhoria na qualidade de estradas e rodovias terá impacto direto na redução do número de acidentes rodoviários, diminuição das perdas de insumos agrícolas, redução no tempo de transporte de alimentos e medicamentos, redução do consumo de combustíveis, redução no custo da manutenção de veículos automotores e, consequentemente, aumento da vida útil dos mesmos.

O estudo do comportamento de ligantes asfálticos torna-se interessante devido à relação direta existente entre qualidade do pavimento e desempenho do ligante. Embora na pavimentação sejam utilizados ligantes e agregados para formar a mistura asfáltica, a função do ligante é manter os agregados juntos trazendo propriedades de resistência e durabilidade ao pavimento.

A utilização de asfalto com agentes modificadores como os polímeros, aditivos e rejeitos industriais pode resultar na redução de custos na manutenção do pavimento, uma diminuição no consumo de energia e ainda na redução da poluição ambiental.

Os impactos na utilização de ligantes asfálticos modificados poderão trazer benefícios sociais com a geração de empregos diretos e indiretos; benefícios econômicos com a diminuição de gastos com matéria-prima, na manutenção de estradas e rodovias, redução no consumo de energia e na importação de barris de petróleo; e ainda benefícios ambientais com o reaproveitamento de borracha de pneus descartados no meio ambiente, diminuição dos voláteis libertados durante a pavimentação.

Dessa forma o estudo do comportamento de ligantes asfálticos por reologia e análise térmica proporcionará uma maior compreensão das suas propriedades físico-químicas, a forma que estes ligantes atuam nos pavimentos; podendo assim sugerir a melhor composição do ligante para determinado tipo de pavimento.

Capítulo 4

Asfalto

4. ASFALTO

4.1 Breve histórico

O início da utilização do asfalto confunde-se com o começo da civilização. O registro mais antigo do uso pelo homem de asfalto é de 180.000 anos atrás em El Kowm Basin na Síria, no qual o asfalto natural era usado para grudar/unir utensílios a pedras e ferramentas para gerar faísca e conseqüêntemente controlar o fogo [LESUEUR, 2009]. Existem também algumas citações na Bíblia Sagrada, como no Livro de Gênesis, onde o betume é usado como impermeabilizante da Arca de Noé. Os materiais asfálticos foram muito utilizados na antiguidade como aglutinante e impermeabilizante. Também são inúmeros os registros antigos do uso de asfalto, na mumificação pelos egípcios e impermeabilização de reservatórios de água pelos mesopotâmios [IBP, 1999].

Alguns registros da antiguidade em pavimentação são encontrados na construção das pirâmides do Egito nos anos de 2600 a 2400 a.C. São as estradas pavimentadas mais antigas no mundo para o transporte de cargas e não de veículos [BERNUCCI *et al.,* 2006].

Na América Latina, as estradas mais antigas foram construídas pelos Incas de 1438 a 1532, sempre acima do nível dos rios de forma a evitar as inundações. As obras de engenharia inca continuam até hoje impressionando a civilização pelo seu valor imensurável.

Outro registro da manipulação de asfalto é do século XVII, quando Niepce, um egiptologista amador, descobriu que o asfalto Sírio, também conhecido como betume da Judéia, era sensível à luz solar [MOTHÉ, 1981].

Ao longo dos anos houve uma evolução na contrução das estradas, com um maior refinamento na escolha dos materiais. Em 312 a.C. as estradas eram feitas de estrado de prancha de madeira na Roma antiga. No século II, as estradas já eram de pedras, agregados e ferro fundido como ligante, formando assim uma grande placa. No ano 1790, em Portugal, as estradas passaram a ser construídas com minas, saibro, tufo, areia e terras calcárias. O primeiro registro do uso de asfalto para pavimentação aconteceu no século XVII. A aplicação de asfaltos naturais provenientes de jazidas para a pavimentação, ocorreu em 1802 na França; em 1838

nos Estados Unidos e em 1869 na Inglaterra. Apenas em 1909 que o asfalto passou a ser obtido a partir do petróleo [IBP, 1999]. A França, sem dúvida, foi um dos países que mais investiu na modernização na área da construção civil, visto sua preocupação em pavimentos de boa qualidade sempre observando conceitos como: as erosões do solo; a compactação do pavimento, a drenagem e abaulamento na superfície da estrada, entre outras [BERNUCCI *et al.,* 2006].

No Brasil, a primeira estrada construída foi em 1560, ligando São Vicente a Piratininga. No estado de São Paulo, no século XVIII, iniciava-se o uso de concreto em pavimentos nos trechos mais íngremes da "Estrada do Mar", cuja construção foi iniciada em 1837 e recuperada em 1922. Em 1860 a Estrada de Rodagem União Indústria, hoje parte da BR-040/RJ, foi a primeira a utilizar macadame [1] como base de revestimento, substituindo as pedras importadas de Portugal.

Três fatos foram cruciais para o avanço do setor rodoviário brasileiro e da pavimentação de revestimentos asfálticos: a criação do Fundo Rodoviário Nacional em 1946, a criação da Petrobras em 1953 e a construção da primeira fábrica de asfalto da Refinaria Presidente Bernandes da Petrobras, em 1955, chegando a produzir 116.000 t/ano de asfalto. Pode-se destacar à partir daí grandes projetos rodoviários no setor de transportes e estradas como a Rodovia Transamazônica e a Ponte Rio-Niterói entre os anos de 1960 e 1980.

De 1993 a 2007, o Brasil passou de 110.000 Km de rodovias pavimentadas asfaltadas a 196.280 Km, um aumento de 78% em 14 anos [GEIPOT, 2001; BERNUCCI, 2006]. No entanto ao analisarmos o total de rodovias nacionais, têm-se ainda 90% das estradas sem qualquer tipo de pavimento [CNT, 2007]. Estes dados ainda estão muito aquém da média internacional cujas rodovias não pavimentadas são inferiores a 50%, no caso das estradas americanas [DTEUA, 2009].

[1] Macadame (do inglês *Macadam*) é um tipo de pavimento para pistas de rodagem desenvolvido pelo engenheiro escocês John Loudon McAdam, por volta de 1820. O processo recebeu o nome de *Macadam* em homenagem ao seu criador McAdam. Consiste em assentar três camadas de pedras colocadas numa fundação com valas laterais para drenagem da água da chuva [WIKIPEDIA, 2009].

4.2 Ligante Asfáltico de Petróleo

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

Para que o ligante asfáltico tenha um desempenho satisfatório no pavimento, ele deve apresentar propriedades diferenciadas no que diz respeito ao comportamento dos demais materiais asfálticos. O ligante deve apresentar maior coesão e adesão aos agregados, grande resistência ao envelhecimento, susceptibilidade térmica adequada a faixa de utilização de temperatura do pavimento, alta resistência à fadiga e à deformação térmica [LEITE, 1999].

Para uma maior elucidação de como o ligante asfáltico é obtido, os tipos existentes e suas propriedades, serão informados nos itens que se seguem.

4.2.1 Obtenção e Produção

O petróleo atualmente é responsável pela maior parte do consumo energético do planeta. Dessa forma a intensificação na pesquisa tecnológica para o superaproveitamento de todos os produtos provenientes da destilação, são cada vez mais incentivadas. Dentre alguns desses produtos pode-se citar o asfalto, que é obtido pelo refino do óleo cru, e é a matéria-prima principal na indústria de pavimentação. Através de uma breve abordagem será explanado como o asfalto é obtido à partir do petróleo.

O petróleo (do Latin *petra*, pedra e *oleum*, óleo) pode ser encontrado tanto no subsolo terrestre como no marítmo. Segundo estudos geológicos, a formação do petróleo ocorre devido à ação da natureza, que transforma o material orgânico de restos de animais e vegetais, depositados há milhões de anos no fundo de mares e lagos em óleo e gás. O empilhamento de camadas de material sedimentar causa aumento da temperatura e da pressão que transformam, por reações termoquímicas, os depósitos orgânicos em petróleo [LEVORSEN, 1958 *apud* CORREIA, 2006].

Para que o potencial energético do petróleo seja efetivamente aproveitado, o mesmo deve ser desdobrado em cortes com faixas de ebulição características,

denominadas de frações. O óleo cru é submetido então ao processo de destilação. A destilação é um processo físico de separação, baseado na diferença de pontos de ebulição entre componentes numa mesma mistura líquida. Como os pontos de ebulição dos hidrocarbonetos aumentam com suas massas moleculares, torna-se possível a vaporização de compostos leves, intermediários e alguns pesados, com a variação das condições de aquecimento do óleo cru. Paralelamente, ocorre a formação do resíduo pesado, constituído principalmente de hidrocarbonetos de elevado peso molecular ou massa molar, cujas condições de temperatura e pressão na destilação atmosférica não são vaporizados. Dessa forma, faz-se uso da destilação à vácuo para a separação das frações mais pesadas, como o asfalto [www2.petrobras.com.br, 2009; FARAH, 2003].

Normalmente na torre de destilação atmosférica os produtos laterais obtidos são o óleo diesel, querosene, nafta pesada; os produtos de topo são vapores de nafta leve e GLP condensados fora da torre e então separados. O resíduo da destilação atmosférica que deixa o fundo da coluna pode ser denominado de resíduo atmosférico (RAT) que segue para a destilação à vácuo como pode ser observado na Figura 1 [RPDM, 2005].

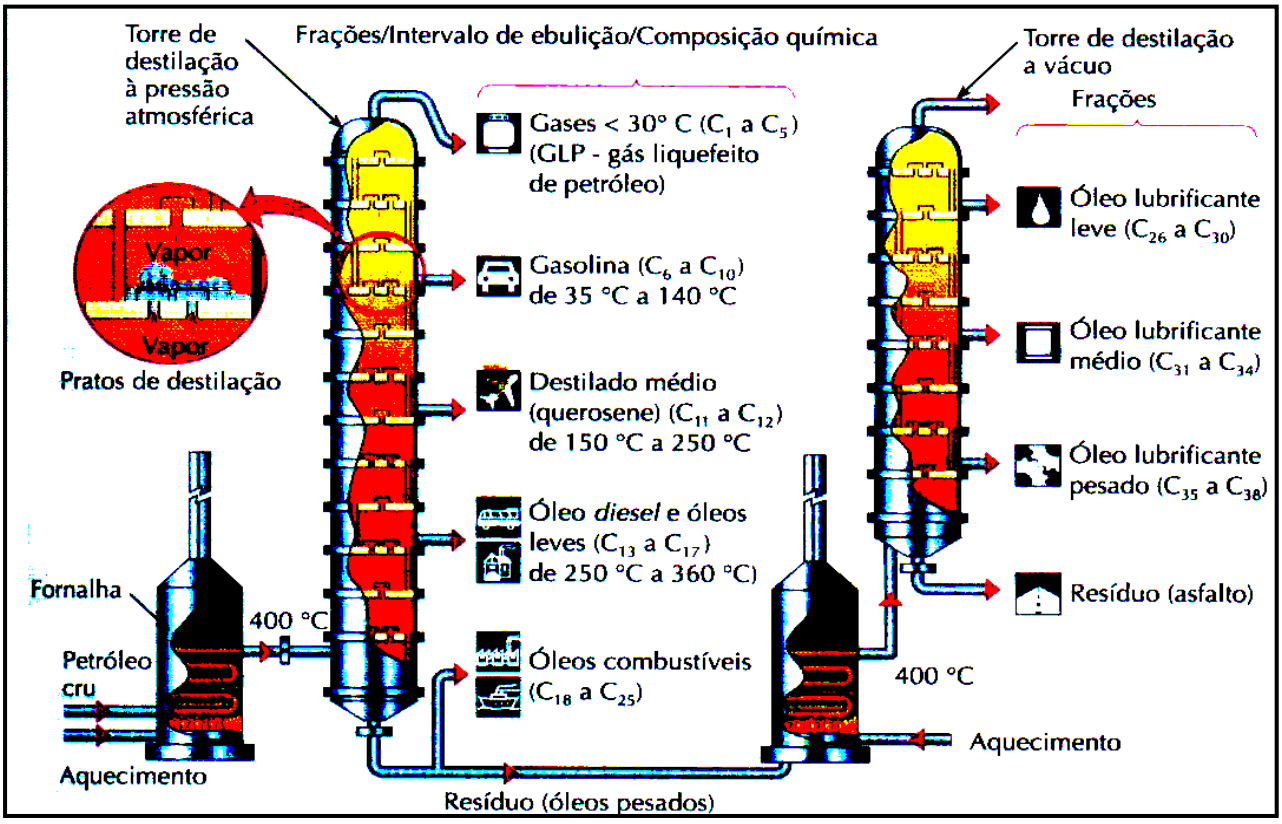


Figura 1: Processo de destilação do petróleo cru

Fonte: Notas de aula Prof. Cheila Mothé, 2007.

O subproduto da destilação atmosférica do óleo cru, RAT, possui alta massa molar ou alto peso molecular, é mais denso e viscoso; e à pressão atmosférica não é possível vaporizá-lo. Desse modo, este resíduo segue para a torre de destilação à vácuo onde se trabalha a pressões sub-atmosféricas. São feitas duas retiradas laterais: o gasóleo leve (podendo ser misturado ao óleo diesel) e o gasóleo pesado (utilizado como carga para unidade de craqueamento catalítico). Não existe retirada de produto de topo. O produto residual da destilação é conhecido como resíduo de vácuo. Este é constituído de hidrocarbonetos de elevada massa molecular, podendo obter-se óleo combustível ou asfalto. Como o produto de interesse no fundo da coluna de vácuo é o asfalto, deve ser retirado um produto intermediário, entre o gasóleo pesado e o asfalto denominado “slop-cut”. Este último não pode ser retirado com os gasóleos por ser muito pesado ou com o asfalto, pois impediria a obtenção de um produto consistente [RPDM, 2005].

No Brasil, a Petrobras possui nove conjuntos produtores e distribuidores de asfalto de petróleo: (Amazonas, Ceará, Bahia, Minas Gerais, Rio de Janeiro, São Paulo (dois), Paraná e Rio Grande do Sul, uma unidade de exploração de xisto, localizada no Paraná, que produz insumos para pavimentação, fábricas de Emulsões Asfálticas pertencentes à Petrobras Distribuidora, e o Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Américo Leopoldo M. de Mello – CENPES como mostra a Figura 2 [www2.petrobras.com.br, 2009].

No ano de 2008 foram comercializadas no Brasil 2.168.922 toneladas e exportadas 22.138 toneladas de asfaltos pela Petrobras. LUBNOR, unidade da Petrobras em Fortaleza-CE, registrou em 2008 com as vendas de asfaltos (CAP e ADPs), a comercialização de 218.508 toneladas. O recorde anterior era do ano de 2002, quando foram comercializadas 216.517 toneladas. Só no mês de setembro de 2008, a produção foi de 26.808 toneladas [CEASF, 2009].

Na Tabela 1 são apresentadas as refinarias brasileiras produtoras de cimento asfáltico de acordo com sua localidade, tipo de unidade existente e o cimento asfáltico de petróleo, CAP, produzido.

Figura 2: Produtores e distribuidores de asfalto da Petrobras

Fonte: [CEASF, 2009].

Tabela 1: Distribuição das Refinarias produtoras de cimento asfáltico no Brasil

Refinaria	Sigla	Local	Unidade	Tipos de CAP
Ref. Duque de Caxias	REDUC	Duque de Caxias – RJ	1, 2 e 3	CAP-20,CAP-40
Ref. Alberto Pasquali	REFAP	Canoas – RS	1 e 2	CAP-20
Ref. do Planalto	REPLAN	Paulínia – SP	1 e 2	CAP-20
Ref. Henrique Lage	REVAP	São J. dos Campos – SP	1, 2 e 3	CAP-7, CAP-20
Ref. Landulpho Alves	RLAM	Mataripe – BA	2	CAP-85/100, CAP-50/60
Ref. Gabriel Passos	REGAP	Betim – MG	1 e 2	CAP-20
Ref. Lubrificantes do Nordestes	LUBNOR	Fortaleza – CE		CAP-85/100, CAP-50/60
Ref. de Manaus	REMAN	Manaus – AM	1 e 2	CAP-20
Ref. Ipiranga	REPISA	Rio Grande – RS		
Ref. Pres. Getúlio Vargas	REPAR	Araucária – PR	1 e 2	CAP-20,CAP-40
Ref. Capuava	RECAP	Capuava – SP		
Ref. Pres. Bernardes	RPBC	Cubatão – SP	2	

1-Destilação atmosférica

2-Destilação a vácuo

3-Deasfaltação a propano

Fonte: Adaptado de IBP,1999; SOUZA, 1995 apud MAGALHÃES, 2004.

4.2.2 Tipos de ligantes asfálticos

De acordo com a especificação européia (2000), asfalto é definido como um material à prova d'água, aglutinante, completamente solúvel em tolueno, muito viscoso, quase com um comportamento de sólido a temperatura ambiente, podendo ser obtido pelo refino do óleo cru ou estar presente na natureza.

Os ligantes asfálticos possuem três grandes divisões como pode ser visto na Figura 3: **Ligante asfáltico natural** (asfalto natural), **Ligante asfáltico de petróleo** (asfalto de petróleo) **e Alcatrão.**

Os asfaltos naturais são depósitos formados pelo petróleo que surge na superfície da terra e sofre uma destilação natural pela ação do vento e do sol, que retiram os gases e óleos leves, deixando um resíduo muito duro que é o asfalto natural [http://transportes.ime.eb.br, 2009]. Por volta de 1595, Sir Walter Raleigh, em seus relatos de suas viagens mencionou a existência de um lago de asfalto natural

na Ilha de Trinidad, no mar do Caribe [MILES & BRISTON, 1975], e até início do século XX este betume abasteceu todo o mercado americano de ligantes asfálticos usados em pavimentação. No entanto por ser um material muito duro, necessita ser misturado com cimento asfáltico de petróleo para este uso [IBP, 1999; WAPA, 2009].

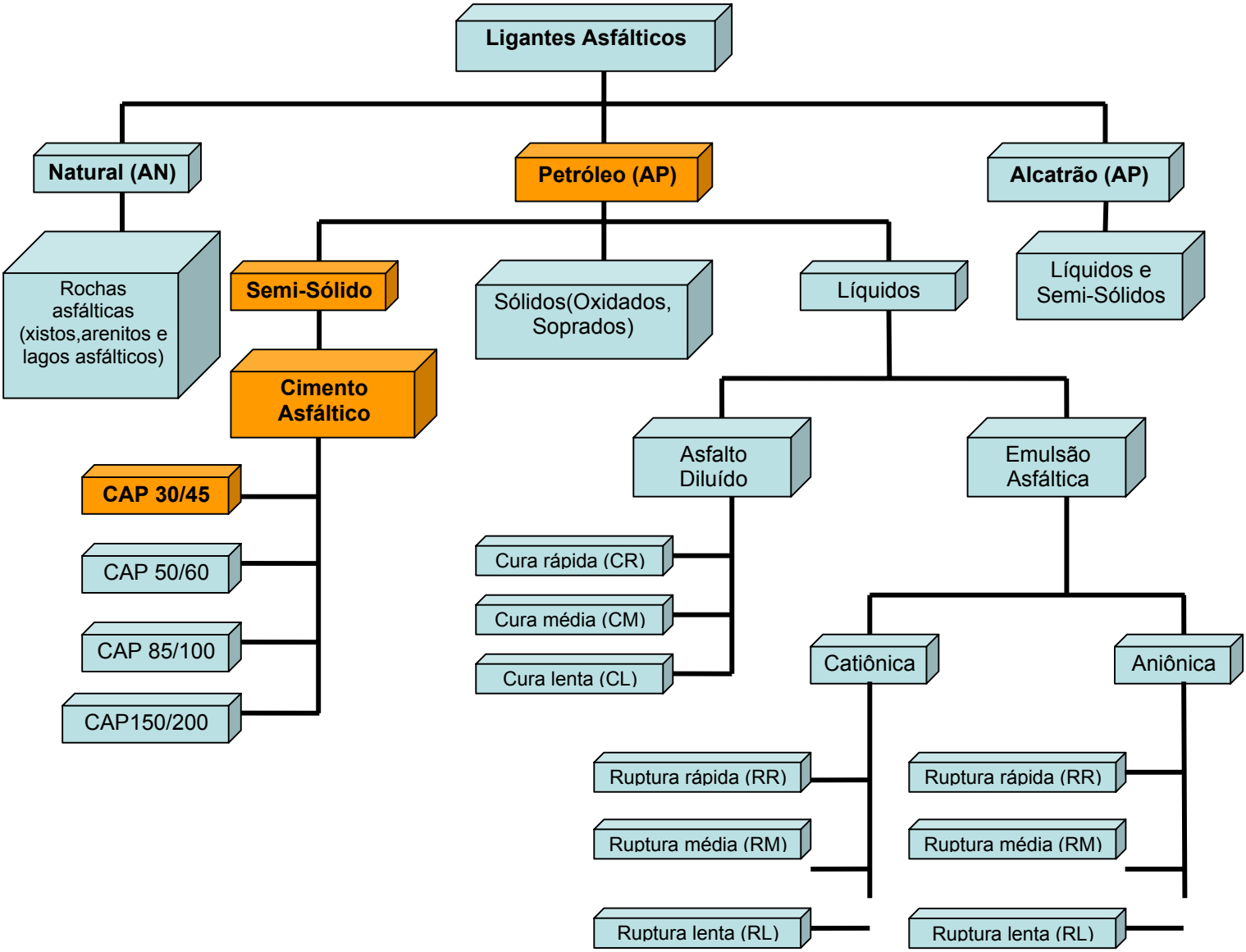


Figura 3: Diagrama de blocos da classificação de ligantes asfálticos segundo o DNER

Fonte: Adaptado de DNER, 1996.

Os asfaltos de petróleo podem ser divididos em basicamente dois tipos: os destinados a pavimentação e os destinados a indústria. Os asfaltos para pavimentação são:

- Cimento asfáltico
- Asfalto diluído
- Emulsão asfáltica
- Asfalto modificado

Os asfaltos industriais são os asfaltos oxidados e os asfaltos modificados para
impermeabilização. Os asfaltos do tipo industrial não serão abordados, visto que o objetivo desta dissertação é avaliar o comportamento de ligantes asfálticos para a pavimentação.

Cimento asfáltico

É obtido especialmente para apresentar características adequadas para o uso na contrução de pavimentos, podendo ser obtido pela destilação do petróleo em refinarias. O cimento asfáltico de petróleo, CAP, é um produto obtido no fundo da torre de destilação a vácuo, de acordo com as especificações brasileiras. À temperatura ambiente são semi-sólidos e precisam ser aquecidos para adquirir a consistência adequada para serem misturados com os agregados. São flexíveis, impermeáveis, aglutináveis e resistentes a ação da maioria de ácidos, sais e álcalis [IBP, 1999; DNER, 1996].

Os cimentos asfálticos de petróleo podem ser classificados pela sua viscosidade ou pelo “grau de dureza”, ou seja, pela penetração.

A classificação pela viscosidade abrange três tipos:

- CAP -7
- CAP-20
- CAP-40

A penetração do CAP é definida em décimos de milímetros. Uma agulha padrão penetra no sentido vertical em uma amostra de cimento asfáltico, sob condições específicas de carga (gramas), tempo (segundos) e temperatura (ºC). Por exemplo, uma agulha ao penetrar 6,1 mm é equivalente a 61 (1/10mm), dessa forma, este CAP terá penetração 61. Quanto maior a penetração “mais mole”, mais

maleável será o CAP. O Departamento Nacional de Estradas de Rodagem e o Instituto Brasileiro de Petróleo especificaram quatro tipos de CAP, segundo sua penetração como pode ser observado no diagrama da Figura 3:

- CAP 30-45
- CAP 50-60
- CAP 85-100
- CAP 150-200

Asfalto diluído

Também denominados “cut-backs”, os asfaltos diluídos são cimentos asfálticos diluídos em solventes derivados do petróleo com volatilidade apropriada de forma a descartar o aquecimento do CAP ou utilizar um aquecimento moderado. Esses solventes adicionados ao CAP atuam como facilitadores no serviço de pavimentação, pois, uma vez que ocorre a evaporação total do solvente, após a aplicação do asfalto diluído, o resíduo é o próprio CAP. Essa evaporação pode ser denominada de cura de asfalto diluído, com as subdivisões apresentadas na Figura 3 [DNER, 1996].

Emulsão asfáltica

É uma dispersão coloidal de uma fase asfáltica em uma fase aquosa, ou de uma fase aquosa dispersa em uma fase asfáltica, tendo a participação de um agente emulsificante. Os agentes emulsificantes podem ser aniônicos ou catiônicos. Os agentes emulsificantes aniônicos são sabões, no qual o ânion (orgânico) está associado a um álcali, como o estearato de sódio, que é solúvel no betume. Os agentes emulsificantes catiônicos normalmente são os sais de amina. A adição dos agentes emulsificantes ocorre na proporção de 1,5/100 na emulsão. Na emulsão asfáltica, o fenômeno de separação entre o material betuminoso e a água é denominado de ruptura da emulsão, com suas subdivisões apresentadas também na Figura 3 [DNER, 1996].

Asfalto modificado

Os asfaltos modificados podem ser subdivididos em:

- Asfaltos modificados por polímeros
- Agentes de rejuvenescimento
- Asfaltos modificados por produtos naturais

Asfaltos modificados por polímeros

São obtidos pela adição do polímero ao CAP, podendo ou não sofrer reação química. Para haver essa modificação, é necessário que o CAP possua compatibilidade com o polímero a ser adicionado. Muitos desses agentes poliméricos ao serem adicionados ao cimento asfáltico, modificam seu comportamento reológico e suas propriedades mecânicas. Algumas das vantagens dessa modificação podem incluir a diminuição a suscetibilidade térmica; o aumento da resistência a deformação permanente; melhora na adesão/coesão; aumento na resistência ao envelhecimento entre outros [IBP, 1999].

Agentes de rejuvenescimento

São utilizados na reciclagem de revestimento de forma a reduzir a viscosidade e de reposição dos compostos aromáticos do ligante envelhecido, restabelecendo assim, suas características químicas e físicas. Esses agentes são denominados, segundo o Regulamento técnico DNC nº 04/97, de aditivos asfálticos de reciclagem para mistura à quente [IBP, 1999].

Asfaltos modificados por produtos naturais

São adicionados produtos naturais (fibras, asfalto natural, enxofre) ao cimento asfáltico de petróleo de forma a melhorar algumas da características mecânicas. No entanto, estes ligantes têm sido pouco utilizados na pavimentação devido o alto desempenho dos asfaltos modificados por polímeros [IBP, 1999].

O alcatrão é produzido pela queima de material orgânico como tabaco, madeira ou carvão. A maioria dos alcatrões utilizados na pavimentação são subprodutos da destilação destrutiva do carvão. O carvão é aquecido a 1000ºC, produzindo o coque, que dá origem ao alcatrão bruto. O alcatrão produzido pela combustão do carvão é um material que deve ser refinado, produzindo um líquido

com propriedades físicas semelhantes ao do cimento asfáltico, porém com propriedades químicas muito diferentes; uma vez que este possui muitos compostos carcinogênicos. Uma das utilizações remanescentes de alcatrão na pavimentação é como selante, pois este material é insolúvel em derivados do petróleo [DNER, 1996; IBP, 1999].

4.3 Cimento Asfáltico de Petróleo

O cimento asfáltico de petróleo é derivado da destilação do óleo cru nas refinarias. O petróleo pode ser transportado até uma refinaria, por oleodutos, onde será preparado para o processo de destilação fracionada; na qual a separação dos voláteis presentes no petróleo é realizada, em suas respectivas temperaturas de ebulição. A destilação ocorre primeiro a pressão atmosférica seguida de uma destilação a vácuo. Nesta última etapa as frações do óleo cru que não volatilizaram, chamadas de frações pesadas, seguem para esta coluna de destilação a vácuo. O resíduo da destilação a vácuo é a carga de alimentação para produção de cimento asfáltico e os demais produtos com base asfáltica [ASPHALT INSTITUTE, 2007].

Uma grande variedade de processos pode ser empregada de forma a produzir cimento asfáltico que atende as exigências dos ligantes asfálticos. Cimento asfáltico de petróleo, podendo ser abreviado como CAP, refere-se ao material no qual os constituintes predominantes são componentes que estão in natura ou são obtidos no processamento do petróleo. Sua cor pode variar de marrom escuro a preto. Esta classificação é restrita a materiais que tem sido produzidos ou fornecidos sem modificação [ASPHALT INSTITUTE, 2007]. A especificação brasileira (EB-78) do Instituto Brasileiro do Petróleo e Gás (IBP) e da Associação Brasileira de Normas técnicas (ABNT), define CAP como asfalto obtido especialmente para atender as qualidades e consistências próprias para uso direto na pavimentação visto que possui flexibilidade, durabilidade e alta resistência.

4.3.1 Propriedades

A composição química do asfalto tem grande importância nas propriedades físicas do CAP e afetam diretamente o desempenho das misturas asfálticas. Uma das teorias mais divulgadas sobre a composição do asfalto separa o CAP em asfaltenos e maltenos [LESUEUR, 2009; FAXINA, 2006; PINHEIRO, 2004].

Os asfaltenos são compostos aromáticos com mais de cinco anéis benzênicos condensados e possuem grande polaridade. São obtidos por precipitação na presença de n-heptano, um solvente não-polar e consistem de componentes cíclicos e parafínicos ao redor de anéis aromáticos. Algumas de suas propriedades têm grande influência na estrutura do asfalto. Devido à sua alta polaridade, os asfaltenos têm a tendência de se associarem, aumentando a viscosidade do CAP.

Os maltenos são subdivididos em resinas e óleos. As resinas funcionam como agentes peptizantes que dispersam os asfaltenos nos óleos. Os óleos, saturados e aromáticos, possuem estrutura parafínica-aromática. Na oxidação, as resinas transformam-se em asfaltenos, enquanto os óleos transformam-se em moléculas de resinas ou asfaltenos. A fase que circunda os asfaltenos dá ao asfalto um comportamento newtoniano e mantém os asfaltenos em uma solução coloidal como mostrado na Figura 4 [LEWANDOWSKI, 1994].

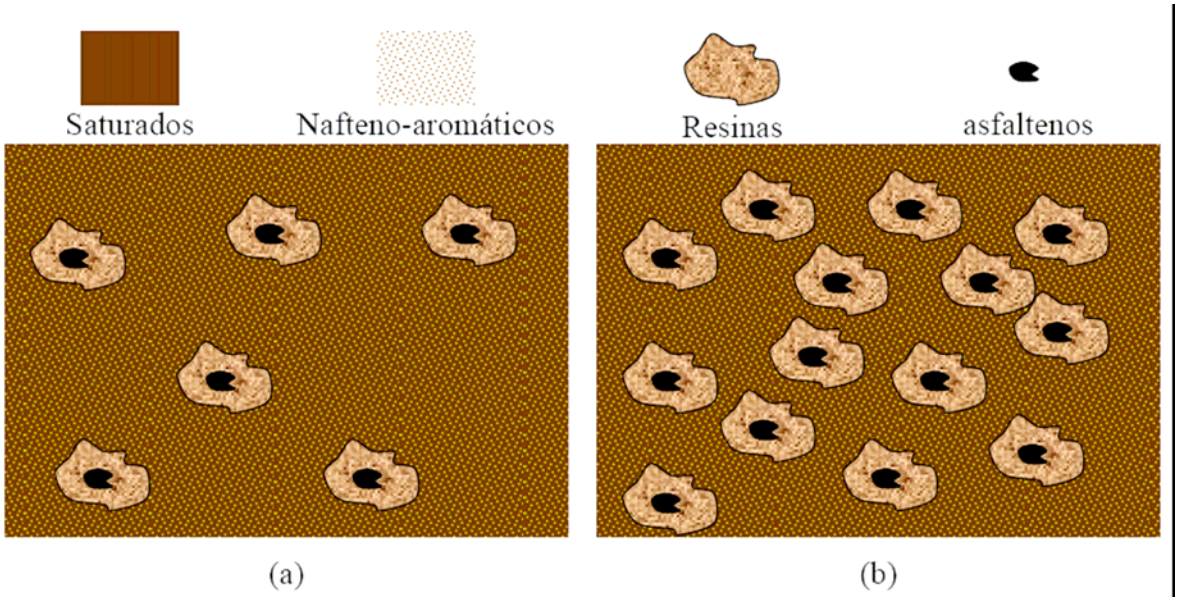


Figura 4: Representação esquemática da distribuição dos grupos químicos no asfalto: (a) normal e (b) transformações após o envelhecimento

Fonte: PINHEIRO, 2004.

O cimento asfáltico é constituído na sua maioria de hidrocarbonetos, 93% e o restante variando de 5 a 10% de heteroátomos. A massa molecular média de um cimento asfáltico pode variar de 300 a 2000 Da. Atualmente o fracionamento químico mais utilizado nos centros de pesquisa dos EUA e Europa é o que separa o CAP em compostos saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A), também conhecido como método de separação SARA. Os asfaltenos, como já mencionados, são separados por precipitação em n-heptano e os demais compostos são separados por cromatografia de adsorção [LUCENA, 2005]. Um estudo interessante sobre a extração e caracterização termoanalítica de asfalteno foi realizado por GONÇALVES *et al.* (2001).

De acordo com FAXINA (2006), o cimento asfáltico utilizado como um ligante é um material complexo em termos da sua constituição e do seu comportamento reológico. A sua composição indica que os ligantes asfálticos formam um sistema coloidal representado por uma suspensão de micelas de asfaltenos em um solvente composto de parafinas saturadas, cicloparafinas e estruturas aromáticas, cuja funcionalidade pode variar de polar a não-polar e de alifática a aromática.

WHITEOAK (1991) *apud* LEITE (1999) afirma que os componentes do CAP têm as seguintes propriedades:

- saturados – têm influência negativa na suscetibilidade térmica. Em maior concentração amolecem o produto;
- aromáticos – agem como plastificantes, contribuindo para a melhoria de suas propriedades físicas;
- resinas – têm influência negativa na suscetibilidade térmica, mas contribuem na melhoria da ductilidade e dispersão dos asfaltenos;
- asfaltenos – contribuem para a melhoria da suscetibilidade térmica e aumento da viscosidade.

SHENOY (2001) afirmou que os cimentos asfálticos são sistemas em que espécies químicas anfotéricas, isto é, aquelas que contêm componentes ácidos e básicos no mesmo composto estão dispersos em uma matriz não-polar.

Segundo PINHEIRO (2004), Corbett desenvolveu um método de análise por fracionamento (ASTM D 4124) que separa os componentes do asfalto em quatro grupos químicos. Primeiramente os asfaltenos são retirados por precipitação. Em seguida a solução de heptano contendo os maltenos é inserida em uma coluna cromatográfica. Nesta, os maltenos são divididos em 3 subgrupos: parafínicos,

nafteno-aromáticos e polar-aromáticos. Os parafínicos ou alifáticos são hidrocarbonetos saturados (alcanos) de cadeia simples ou ramificada. Por não possuírem insaturações são pouco reativos. Os nafteno-aromáticos, também chamados de cíclicos, são moléculas saturadas, cíclicas e aromáticas que apresentam pouca reatividade. São considerados a fração mais leve do asfalto. Já os polar-aromáticos ou resinas são grupos com um ou mais anéis benzênicos. Na Figura 5 é possível observar as estruturas químicas das 4 frações presentes no asfalto.

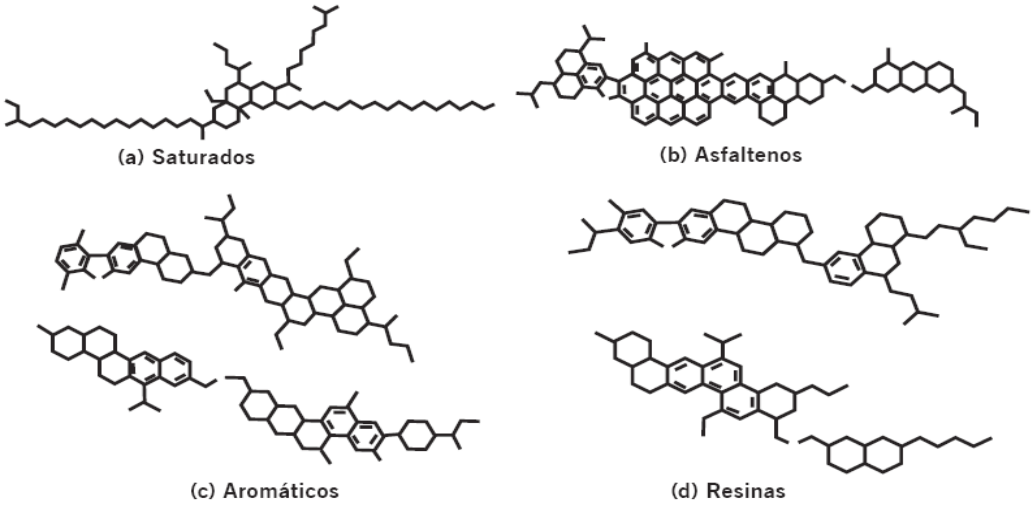


Figura 5: Representação das estruturas químicas das quatro frações betuminosas: saturados, asfaltenos, aromáticos e resinas

Fonte: BERNUCCI *et al.,* 2006.

Modelo Sol-Gel

Em 1920 foi sugerido pela primeira vez, por Nellensteyn que materiais betuminosos formavam um estrutura coloidal, de acordo com as observações feitas pelo efeito Tyndall em betumes (observação ultramicroscópica do movimento Browniano de asfaltenos em solução e a não difusão através das membranas) [LESUEUR, 2009; BONEMAZZI, 1999].

O modelo coloidal (Figura 6) foi desenvolvido por Pfeiffer para explicar as diferenças nas propriedades reológicas entre os ligantes sol e gel. Os ligantes que se comportam como fluidos Newtonianos, cuja viscosidade é independente da tensão de cisalhamento e não apresentam resposta elástica, são os ligantes sol. Os

ligantes que apresentam resposta elástica após o estágio inicial de deformação são chamados de ligantes gel [BONEMAZZI, 1999].

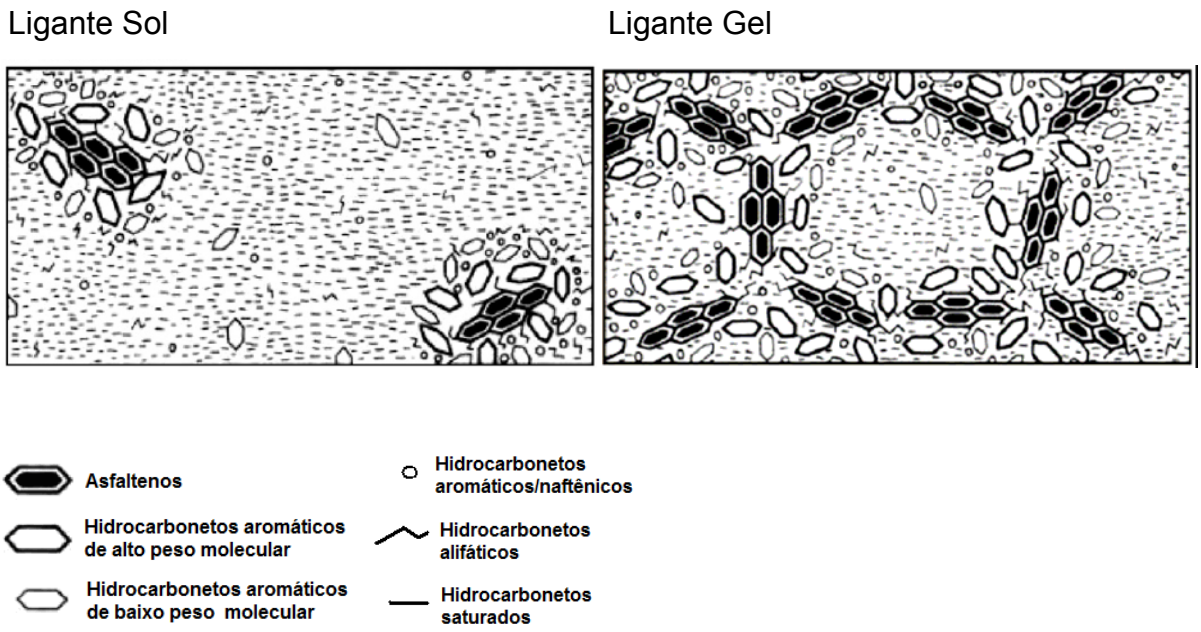


Figura 6: Modelo coloidal original: ligante sol e gel

Fonte: Adaptado de Shell, 2003.

4.3.2 Especificações

4.3.2.1 Especificações Brasileiras

As especificações têm por objetivo definir parâmetros para a produção e utilização, definindo faixas de aceitação baseadas em ensaios físicos, químicos e mecânicos segundo normas determinadas. Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados as especificações para cimento asfáltico de petróleo de acordo com o Regulamento Técnico 01/91 – Rev.02-DNC vigente de 1992 até julho de 2005 [IBP,1999]. Em julho de 2005 foi aprovada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás e Energia (ANP) um nova especificação de CAP para todo o Brasil, em substituição às estabelecidas anteriormente como mostra a Tabela 4.

Tabela 2: Especificação para cimento asfáltico de petróleo, classificação por viscosidade

CARACTERÍSTICAS	UNID.	VALORES			MÉTODOS	
		CAP-7	CAP-20	CAP-40	ABNT	ASTM
Viscosidade a 60°C	P	700 a 1500	2000 a 3500	4000 a 8000	MB-827	D 2171
Viscosidade Saybolt Furol:						
a 135°C	S	100 mín	120 mín	170 mín	MB-517	E 102
a 177°C	s	15 a 60	30 a 150	40 a 150		D 2170 e
Efeito do calor e do ar (ECA) a 163°C por 5h:						D2161(1)
Variação em massa	%	1,0 máx	1,0 máx	1,0 máx	MB-425	D 1757
Relação de Viscosidade		4,0 máx	4,0 máx	4,0 máx	(2)	-
Ductilidade a 25°C	cm	50 mín	20 mín	10 mín	MB-167	D 113
Índice de susceptilibilidade térmica		(-1,5) a (+1,0)	(-1,5) a (+1,0)	(-1,5) a (+1,0)	(3)	-
penetração (100g, 5s, 25°C)	0,1mm	90 mín	50 mín	30 mín	MB-107	D 5
Ponto de fulgor	°C	220 mín	235 mín	235 mín	MB-50	D 92
Solubilidade em tricloroetileno	% massa	99,5 mín	99,5 mín	99,5 mín	MB-166	D 2042

O produto não deve produzir espuma quando aquecido a 175°C.

Esta tabela não se aplica aos tipo de CAP produzidos pela LUBNOR, RLAM e REFAP.

(1) Permitida sua determinação pelo método ASTM D 2170 e sua posterior conversão pelo método ASTM D 2161

(2) Relação de viscosidade $= \frac{\text{VIS. a 60°C (poise) depois ECA}}{\text{VIS. a 60°C (poise) antes ECA}}$

(3) Índice de susceptibilidade $= \frac{500*LOG(PEN) + 20*(t°C) - 1951}{120 - 50 * LOG(PEN) + (t°C)}$

onde (t°C) = Ponto de amolecimento. MB-164

Fonte: IBP, 1999.

Tabela 3: Especificação para cimento asfáltico de petróleo, classificação por penetração

CARACTERÍSTICAS	UNID.	VALORES				MÉTODOS	
		CAP 30/45	CAP 50/60	CAP 85/100	CAP 150/200	ABNT	ASTM
Penetração (100g, 5s, 25°C)	0,1mm	30 a 45	50 a 60	85 a 100	150 a 200	MB-107	D 5
Ductilidade a 25°C	cm	60 mín.	60 mín	100 mín	100 mín	MB-167	D 113
Efeito do calor e do ar (ECA) a 163°C por 5h:							
penetração (100g, 5s, 25°C)	(1)	50 mín.	50 mín	47 mín	40 mín	MB-107	D 5
Variação em massa	%	1,0 máx.	1,0 máx	1,0 máx	1,0 máx	MB-425	D 1757
Índice de susceptilibilidade térmica		(-1,5) a (+1,0)	(-1,5) a (+1,0)	(-1,5) a (+1,0)	(-1,5) a (+1,0)	(3)	-
Ponto de fulgor	°C	235 mín	235 mín	235 mín	220 mín	MB-50	D 92
Solubilidade em tricloroetileno	% massa	99,5 mín	99,5 mín	99,5 mín	99,5 mín	MB-166	D 2042
Viscosidade Saybolt Furol a 135°C	S	110 mín	110 mín	85 mín	70 mín	MB-517	E 102
							D 2170 e
							D 2161 (3)

O produto não deve produzir espuma quando aquecido a 175°C.

Esta tabela se aplica aos tipo de CAP produzidos pela LUBNOR, RLAM e REFAP.

(1) % da penetração original

(2) Índice de susceptibilidade $= \frac{500*LOG(PEN) + 20*(t°C) - 1951}{120 - 50 * LOG(PEN) + (t°C)}$

onde (t°C) = Ponto de amolecimento. MB-164

(3) Permitida sua determinação pelo método ASTM D 2170 e sua posterior conversão pelo método ASTM D 2161

Fonte: IBP, 1999.

Tabela 4: Nova Especificação Brasileira para o Cimento Asfáltico de Petróleo

Características	Unidade	Limites				Métodos	
		CAP 30-45	CAP 50-70	CAP 85-100	CAP 150-200	ABNT	ASTM
Penetração (100g, 5s, 25ºC)	0,1mm	30 a 45	50 a 70	85 a 100	150 a 200	NBR 6576	D 5
Ponto de amolecimento, mín.	ºC	52	46	43	37	NBR 6560	D 36
Viscosidade Saybolt-Furol							
a 135ºC, mín.	s	192	141	110	80	NBR 14950	E 102
a 150ºC, mín.		90	50	43	36		
a 177ºC		40 a 150	30 a 150	15 a 60	15 a 60		
Viscosidade Brookfield							
a 135ºC, mín. SP 21, 20rpm, mín.	cP	374	274	214	155	NBR 15184	D 4402
a 150ºC, mín.		203	112	97	81		
a 177ºC, SP 21		76 a 285	57 a 285	28 a 114	28 a 114		
Índice de Suscetibilidade Térmica		(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	–	–
Ponto de fulgor, mín.	ºC	235	235	235	235	NBR 11341	D 92
Solubilidade em tricloroetileno, mín.	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5	NBR 14855	D 2042
Dutilidade a 25ºC, mín.	cm	60	60	100	100	NBR 6293	D 113
Efeito do calor e do ar a 163ºC por 85 minutos							
Variação em massa, máx.	% massa	0,5	0,5	0,5	0,5		D 2872
Dutilidade a 25ºC, mín.	cm	10	20	50	50	NBR 6293	D 113
Aumento do ponto de amolecimento, máx.	ºC	8	8	8	8	NBR 6560	D 36
Penetração retida, mín.(*)	%	60	55	55	50	NBR 6576	D 5

(*) Relação entre a penetração após o efeito do calor e o ar em estufa RTFOT e a penetração antes do ensaio.

Fonte: BERNUCCI *et al.,* 2006.

Os conceitos dos ensaios estabelecidos e os métodos a que se referem, nas especificações brasileiras, são apresentados a seguir segundo MAGALHÃES (2004):

- Penetração (MB-107 e ASTM D 5)

O conceito de consistência em asfalto sempre esteve associado a valores de penetração. O método empregado consiste em anotar a profundidade, em décimo de milímetros, que uma agulha penetra na amostra, sob condições padronizadas.

- Viscosidade Cinemática (MB-517)

Efetuada a temperaturas altas, onde o escoamento do cimento asfáltico é newtoniano. O teste consiste em verificar o tempo de escoamento, em segundos, de determinado volume de amostra a temperatura constante, em viscosímetros capilares (ASTM D-2170) ou em viscosímetros Saybolt (ASTM E-102). A precisão do método D 2170 foi especificada para CAP na faixa de 30 a 6.000 cSt, a 135ºC. O método E 102 determina a viscosidade Saybolt Furol de material betuminoso a temperaturas especificadas entre 120 e 240°C.

- Ponto de Amolecimento (MB-164 e ASTM D-36)

Este ensaio determina a temperatura em que uma esfera de aço empurra um corpo de prova, constituído de um disco de amostra contido num anel metálico. O ponto de amolecimento é a temperatura em que a amostra amolece, permitindo que a esfera empurre o disco até tocar uma referência.

- Viscosidade Absoluta (MB-827 e ASTM D2171)

As especificações brasileiras são também classificadas pela consistência expressa pela viscosidade absoluta a 60°C, medida em um viscosímetro capilar a vácuo. O resultado é expresso em poise. O teste é efetuado à semelhança da viscosidade cinemática, medindo-se o tempo de escoamento, em segundos, de determinado volume de amostra à temperatura de 60°C (escoamento não newtoniano), sob vácuo (300 mm de Hg).

- Efeito do Calor e Ar (MB-425 e ASTM D-1754)

Os resultados obtidos neste teste permitem avaliar a presença de frações de óleos mais leves e/ou a oxidação que ocorre durante o aquecimento a 163°C durante 5 horas. Tenta-se, assim, simular as condições de usinagem de asfalto.

- Ductilidade (MB-167 e ASTM D-113)

Determina a capacidade de um corpo de prova, em forma de gravata, de alongar-se sem romper quando submetido a tração sob condições padronizadas.

- Ponto de Fulgor (MB-50 e ASTM D-92)

É a indicação da temperatura-limite em que o CAP pode ser aquecido, sem risco de inflamar-se, em contato com chama.

- Solubilidade em Tricloroetileno (MB-166 e ASTM D-2042)

A porção do CAP solúvel em tricloroetileno representa o material que age como ligante; o material restante representa contaminação de natureza mineral, em geral.

- Índice de Susceptibilidade Térmica

Desenvolvido por Pfeiffer Van Doormal, expressa a variação da consistência com a temperatura na faixa de serviço em pavimentos. As demais informações referentes ao cálculo do IST se encontram no item (5.1.4.1).

4.3.2.2 Especificações Superpave

O novo sistema de especificação de ligante asfáltico, no Método Superpave, baseia-se em ensaios reológicos com requisitos relacionados ao desempenho em serviço. São realizados ensaios reológicos com o emprego de reômetros de fluência em viga – BBR e reômetros de cisalhamento dinâmico – DSR e não mais os ensaios empíricos. Os ensaios são realizados no ligante original, no ligante após envelhecimento em estufa de filme fino rotativo – RTFOT que simula o envelhecimento ocorrido durante a usinagem da mistura e após envelhecimento em estufa em vaso sob pressão de ar – PAV que simula o envelhecimento em dez anos de serviço [LEITE *et al.,* 2002].

A seleção do ligante apropriado é realizada a partir do clima e da temperatura no pavimento onde o ligante será aplicado. O que determinará a escolha do ligante adequado é a temperatura em que os resultados dos ensaios atendem ao requisito. A partir de uma classificação, os ligantes são agrupados de acordo com seu Grau de Desempenho PG (*Perfomance Grade)* numa faixa de temperatura, por exemplo, um ligante com PG 64-22 significa que o ligante possui propriedades físicas adequadas na faixa de temperatura entre -22°C e +64°C. LEITE & TONIAL (1994) realizaram estudos para adaptação das especificações Superpave de ligantes às condições brasileiras.

Com o desenvolvimento do Programa Estratégico de Pesquisa Rodoviária, SHRP, avanços foram obtidos na compreensão do comportamento reológico dos

ligantes asfálticos. Houve um acréscimo nos estudos sobre reômetros de cisalhamento dinâmico e reômetros de flexão, fornecendo informações para o estabelecimento de critérios, baseados em desempenho. As especificações do SHRP substituíram as especificações vigentes, baseadas em propriedades reológicas empíricas [FAXINA, 2006]. Uma das principais conclusões do programa SHRP, segundo SHENOY (2001), foi que o comportamento viscoelástico dos ligantes asfálticos, sob diferentes níveis de tensão e de temperatura, pudesse ser compreendido para que as especificações relativas ao desempenho fossem diretamente relacionadas aos defeitos do pavimento.

Os conceitos dos ensaios estabelecidos e os métodos a que se referem, nas especificações Superpave, são apresentados a seguir, segundo MAGALHÃES (2004):

- Viscosidade (ASTM D-4402)

É usado para medir a viscosidade aparente do asfalto nas temperaturas de transporte, usinagem e compactação de forma a assegurar condições adequadas de trabalho.

- Envelhecimento em estufa – RTFOT (ASTM D-2872)

Simula envelhecimento da usinagem, sendo estipulado um valor máximo de perda massa devido a evaporação de voláteis e ganho de massa devido a oxidação de hidrocarbonetos presentes no cimento asfáltico.

- Cisalhamento Dinâmico (ASTM D-7175)

Determina os parâmetros reológicos G*, G’, G’’, δ , J*, J’, J’’, η *.

- Envelhecimento por vaso de pressão – PAV (ASTM D-6521)

Simula envelhecimento em serviço por longo tempo, colocando-se as amostras de ligante, após passagem na estufa RTFOT, num vaso, sob pressão de ar, dentro de estufa com temperatura controlada.

- Rigidez da Fluência (ASTM D-6648)

Determina os parâmetros reológicos “S” e “m”, com o reômetro de fluência de viga.

4.3.3 Ligante Asfáltico Modificado

O ligante asfáltico modificado é aquele que recebeu a adição de um agente modificador de origem natural, sintética ou polimérica. Mesmo que os ligantes convencionais, ou seja, sem qualquer modificação, sejam adequados aos pavimentos aos quais são submetidos; alguns fatores contribuem progressivamente para a utilização desses modificadores tais como [SOARES *et al.,* 2002]:

- Aumento no volume do tráfego;
- Aumento no peso de caminhões e demais veículos;
- Aumento da carga por eixo em veículos pesados;

Desta maneira surgiu uma demanda na obtenção de um pavimento com revestimento asfáltico de maior resistência Os modificadores de ligantes asfálticos surgem como uma melhor opção no aprimoramento das propriedades térmica, reológica e mecânica dos pavimentos.

4.3.3.1 Agentes modificadores

Os agentes modificadores de ligantes asfálticos podem ser provenientes de base natural ou sintética como mencionado anteriormente. Os agentes abordados neste estudo foram: copolímero de estireno-butadieno-estireno, (SBS); poli(ácido fosfórico), (PPA) e anidrido maléico (MA).

Segundo LEWANDOWSKI (1994) a função dos agentes modificadores de ligantes para pavimentação, é aumentar a resistência deste ligante a deformações permanentes em alta temperatura, sem danificar as propriedades dos ligantes em outras faixas térmicas. Normalmente isto é obtido quando na resposta viscoelástica do CAP há um aumento da componente elástica e uma redução da componente viscosa.

Estes agentes devem também ter características tais como: facilidade de produção, baixo custo, resistência à degradação na temperatura de processamento da mistura, boa dispersão no ligante, aumento da resistência do ligante a deformação e ao aparecimento de trincas para serem viáveis a sua aplicação ao ligante [MAGALHÃES, 2004].

4.3.3.1.1 Polímeros

Os polímeros são moléculas de massa molecular da ordem de 10^3 a 10^6 Da na qual sua estrutura se encontra com unidades químicas repetidas denominadas meros [MANO, 1985].

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

Esta modificação nos ligantes, principalmente por polímeros, tem sido uma opção para suprir determinadas deficiências do cimento asfáltico puro. Deseja-se que estes modificadores poliméricos tenham maior recuperação elástica, alto ponto de amolecimento, alta viscosidade, maior ductilidade e maior poder de coesão [AIREY, 2003].

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

Cabe ressaltar que quando o ligante asfáltico é modificado, a caracterização das propriedades reológicas torna-se mais complexa; principalmente pela mudança no comportamento viscoelástico.

Na Figura 7 pode-se observar o efeito da modificação estrutural pela adição de uma matriz polimérica ao asfalto. Há um aumento das partículas de asfalteno e redução da matriz maltênica como conseqüência do aumento de aromáticos necessários para englobar a matriz polimérica [LESUEUR, 2009].

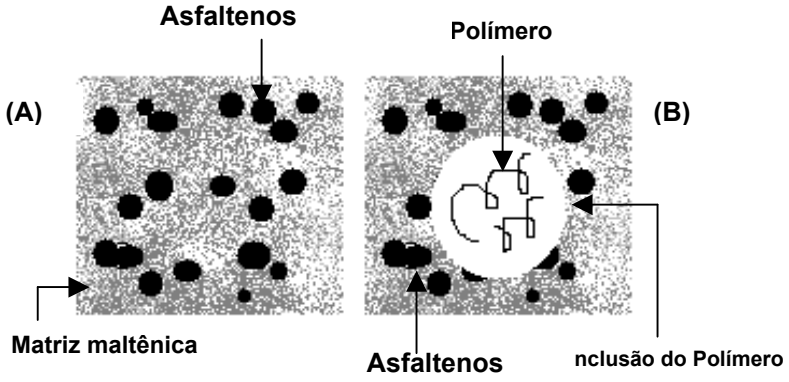


Figura 7: Efeito da modificação na estrutura coloidal de asfalto original (A), asfalto modificado por polímero (B)

Fonte: Adaptado de LESUEUR, 2009.

O copolímero de estireno-butadieno-estireno, SBS, com fórmula molecular apresentada na Figura 8, é um elastômero termoplástico [2], que consiste de cadeias de três blocos, sendo dividido em termos de morfologia em duas fases, com predominância de um bloco esférico de poliestireno numa matriz de polibutadieno. A resistência e elasticidade do SBS se devem as ligações cruzadas que formam uma rede tridimensional. [ISACSSON& LU, 1995; AIREY, 2003].

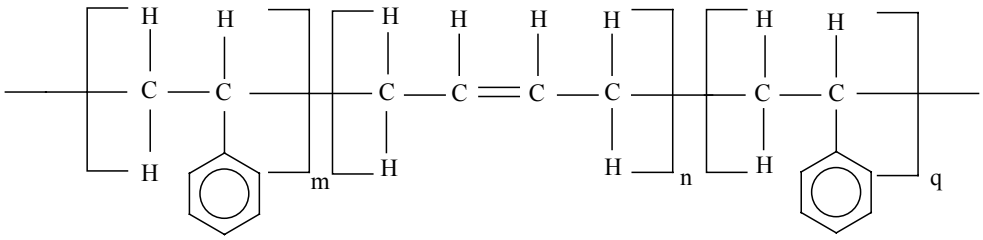


Figura 8: Fórmula molecular do copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) sugerida

Quando o SBS forma uma blenda com o asfalto, a fase elastomérica do copolímero absorve as frações oleosas (maltenos) do betume, e ele expande nove vezes seu volume inicial [GOODRICH, 1991].

[2] Dentre as classificações de polímeros, quanto às características de fusibilidade têm-se os *termoplásticos*: polímeros que se fundem por aquecimento e se solidificam por resfriamento; e os *termorrígidos*: polímeros que por aquecimento ou outra forma de tratamento assumem estrutura tridimensional reticulada, sendo insolúveis e infusíveis [MANO, 1985].

4.3.3.1.2 Ácidos (poliméricos)

O poli (ácido fosfórico), PPA, é um polímero mineral líquido, polimerizado a partir do ácido fosfórico, cuja fórmula molecular e arranjo espacial são mostradas na Figura 9.

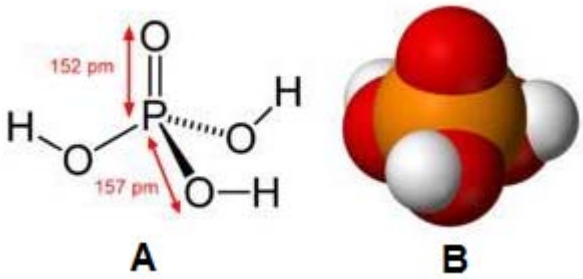


Figura 9: Fórmula molecular (A) e arranjo espacial (B) do ácido fosfórico.
Fonte: Adaptado de WIKIPEDIA, 2009.

O ácido fosfórico tem no mínimo dois átomos de fósforo com massa molecular média de 258 Da. A estrutura do polímero PPA é apresentada na Figura 10.

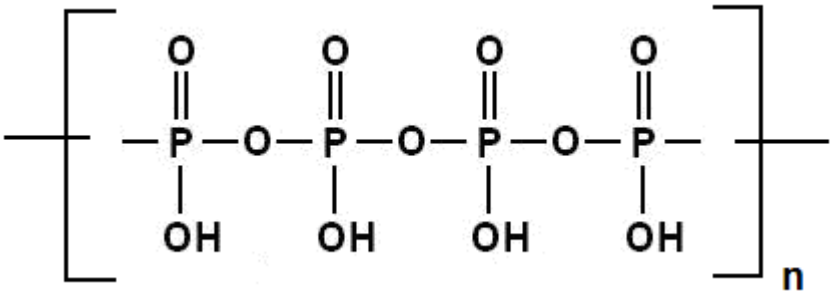


Figura 10: Fórmula molecular do poli (ácido fosfórico) sugerida

O poli (ácido fosfórico) tem sido usado em combinação com demais polímeros para aprimorar a qualidade do pavimento asfáltico. Alguns pesquisadores estudaram o efeito da modificação de PPA em ligantes asfálticos, e mostraram que essa modificação melhora o comportamento dos ligantes em altas temperaturas [AFLAKI & TABATABAEE, 2009].

4.3.3.1.3 Anidrido Maléico

O anidrido maléico é obtido a partir do n-butano como matéria prima, em presença do catalisador Vanádio-P(Fósforo)-O(Óxido de)-(VPO). Normalmente o anidrido é muito utilizado na fabricação de plastificantes, resinas e poliéster [WIKIPEDIA, 2009]. Sua fórmula molecular é exibida na Figura 11.

São algumas as citações na literatura apresentando o anidrido maléico como compatibilizante. BAETA *et al.* (2005) estudaram o uso de anidrido maléico para compatibilização da mistura entre borracha SBR vulcanizada/NBR. As propriedades mecânicas de resistência à tração e rasgamento, mostraram a possibilidade de melhorar as propriedades finais de composições com a adição de anidrido maléico como agente compatibilizante.

Outro estudo avaliou a influência das propriedades do compatibilizante copolímero metacrilato de metila e anidrido maléico (MMA-MA), como massa molar e teor de anidrido maléico, em blendas sintéticas correlacionando as características de interfase e morfologia de fases. Os resultados mostraram que a concentração de anidrido maléico tem um efeito mais significativo nas propriedades das blendas do que a massa molar do copolímero MMA-MA [BECKER, 2006].

ENGEL *et al*. (1991) apresentaram em seus estudos uma resposta favorável no desempenho do anidrido maléico e na estabilização do polímero SBS em betume com uma neutralização com acetato de zinco dihidratado.

HERRINGTON *et al.* (1999) afirmaram que, quando o betume reage apenas com o anidrido maléico há uma redução da sensibilidade térmica e mudança no ponto de amolecimento. No entanto o mecanismo pelo qual o anidrido maléico modifica as propriedades do betume ainda não foi esclarecido.

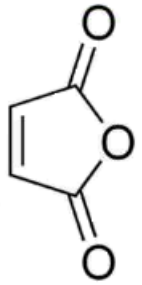


Figura 11: Fórmula molecular do anidrido maléico

Fonte: Adaptado de HENDRICKSON *et al*., 1970.

4.4 Agregados

Agregado refere-se a um material granular de composição mineral, tais como: areia, pedregulho, conchas, escória e pedra britada, que misturado a um material cimentante constitui argamassa ou concreto ou, ainda, isoladamente é usado em camadas de base ou lastros ferroviários [MAGALHÃES, 2004].

Segundo o DNER (1996), os agregados podem ser classificados de acordo com:

- *Natureza*

1. Agregado natural – são constituídos de grãos oriundos da alteração das rochas pelos processos de intemperismo ou produzidos por processos de britagem: pedregulhos, seixos, britas, areias, etc.
2. Agregado artificial – são aqueles em que os grãos são produtos ou subprodutos de processo industrial por transformação física e química do material: escória de alto forno, argila calcinada, argila expandida;

- *Tamanho:*

1. Agregado graúdo – é o material retido na peneira nº 10 (2,0 mm): britas, cascalhos, seixos, etc.
2. Agregado miúdo – é o material que passa na peneira nº 10 (2,0mm) e fica retido na peneira nº 200 (0,075 mm): pó de pedra, areia, etc.
3. Agregado (ou material) de enchimento – é o material que passa pelo menos 65% na peneira nº 200 (0,075 mm): cal extinta, cimento Portland, pó de chaminé, e outros;

- *Graduação:*

1. Agregado de graduação densa – é aquele que apresenta uma curva granulométrica de material bem graduado e contínuo, com quantidade de material fino, suficiente para preencher os vazios entre as partículas maiores.
2. Agregado de graduação aberta – é aquele que apresenta uma curva granulométrica de material bem graduado e contínuo, com insuficiência de material fino, para preencher os vazios entre as partículas maiores. Quanto à natureza física o agregado, especialmente para uso em misturas asfálticas deve apresentar características diversas medidas por ensaios específicos [MAGALHÃES, 2004; DNER, 1996]:

- *Tenacidade, Resistência Abrasiva e Dureza;*
- *Durabilidade e Sanidade;*
- *Forma da Partícula e Textura Superficial;*
- *Limpeza e Materiais Deletérios;*
- *Afinidade ao Asfalto;*
- *Porosidade e Absorção.*

Os agregados representam em torno de 95% em peso e 70 a 85% em volume de toda a mistura asfáltica (IBP, 1999) e contribuem para o desempenho da mistura. Suas características influenciam diretamente nas propriedades volumétricas e como conseqüência nas propriedades de rigidez, resistência ao cisalhamento e na vida de fadiga.

ABO-QUDAIS *et al*. (2007) avaliaram os efeitos físicos e químicos dos agregados no comportamento de misturas asfálticas à quente. Os agregados avaliados foram limestone e basalto. Os resultados indicaram que as misturas preparadas com agregado basáltico resistiram melhor ao creep do que as misturas preparadas com agregado de limestone. Entretanto, as misturas preparadas com basalto foram menos resistentes a deformação por creep do que as com limestone.

SOARES *et al.* (2000) estudaram a variação das propriedades mecânicas de misturas em função da variação das faixas granulométricas de Concreto Betuminoso Usinado a Quente – CBUQ, considerando três tipo de CAP. Verificaram que para os CAP 30/45 e 50/60, a mistura na Faixa A do DNER obteve maior vida de fadiga do que a mistura na Faixa B, e esta maior do que a mistura na Faixa C, indicando que quanto mais grossa a faixa granulométrica, maior a vida de fadiga da mistura.

4.5 Misturas Asfálticas

Misturas asfálticas podem ser definidas como uma combinação de materiais minerais como brita, pó-de-pedra, areia; e ligante asfáltico (cimento asfáltico), emulsão asfáltica ou asfalto diluído. O ligante asfáltico possui grande influência no comportamento da mistura, mesmo que sua porcentagem não seja superior ao 8% p/p do total da mistura. De acordo com o processo de fabricação, a preparação da mistura pode receber a seguinte nomenclatura [CARDOSO, 2004]:

- Concreto asfáltico (concreto betuminoso usinado a quente - CBUQ)

É fabricado em usina, formado pela união de agregados graúdos, agregados miúdos, material de enchimento, cimento asfáltico, que serão compactados de forma reduzir ao máximo o índice de vazios. Dentre as misturas é a mais nobre, com maior resistência e rigidez. A Figura 12 mostra um exemplo de CBUQ utilizado na construção de estradas.

- Pré-misturado a quente (PMQ)

Produzido na usina, também é um concreto asfáltico, porém com diferenças na granulometria do agregado e índice de vazios do CBUQ.

- Pré-misturado a frio (PMF)

É uma mistura fabricada em usina composta de agregado e asfalto diluído ou emulsão asfáltica, com alta resistência e rigidez reduzida.

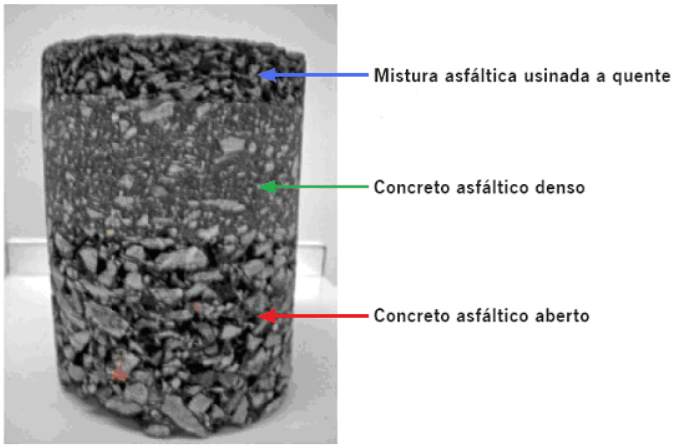


Figura 12: CBUQ retirado de uma pista

Fonte: Adaptado de BERNUCCI *et al.,* 2006.

As misturas asfálticas devem possuir propriedades compatíveis com os esforços aos quais são submetidos. Ao se projetar uma mistura asfáltica devem ser observadas as seguintes propriedades: estabilidade, durabilidade, flexibilidade, resistência a fadiga, impermeabilidade, resistência a derrapagem e resistência a fratura (em baixas temperaturas).

PINHEIRO *et al.* (2003) analisaram parâmetros mecânicos de misturas asfálticas com incorporação de borracha de pneu pelos processos úmido [3] e seco [4]. Pelos resultados observou-se a importância do tipo de digestão no processo seco e que as misturas com borracha apresentaram valores menores de resistência à tração e módulo de resiliência e maior vida de fadiga para baixos níveis de tensão, quando comparados a uma mistura convencional.

MARQUES (2004) elaborou uma metodologia para utilizar o módulo de resiliência como um critério de dosagem de misturas asfálticas. Foi desenvolvido um planejamento de experimentos fatorial para a obtenção do módulo de resiliência e resistência a tração por compressão diametral de misturas asfálticas tipo concreto asfáltico em função do fator citado.

BRANCO (2004) caracterizou misturas asfálticas com utilização de escória de aciaria como agregado. Essas misturas foram caracterizadas mecanicamente através dos ensaios de resistência à tração estática por compressão diametral, módulo de resiliência, fadiga por compressão diametral a tensão controlada e resistência à tração retida por umidade induzida. A escória de aciaria apresentou possibilidade de uso em revestimentos asfálticos de acordo com os resultados mecânicos.

MAGALHÃES *et al. (*2004) estudaram o comportamento de misturas asfálticas de módulo de resiliência elevado, devido a utilização de um ligante duro. Foram realizados ensaios de módulo de resiliência, resistência à tração indireta, resistência a fadiga e resistência à deformação permanente. Os valores para módulo de resiliência, resistência a tração e deformação permanente foram superiores para as misturas com ligante duro.

[3] Processo úmido: método de incorporação de borracha triturada de pneu onde a borracha é adicionada ao CAP aquecido, produzindo um ligante modificado, denominado asfalto-borracha.
[4] Processo seco: método de incorporação de borracha triturada de pneu, que consiste na mistura simultânea dos agregados, ligante e da borracha, denominado agregado-borracha.

4.6 Pavimentação

A pavimentação tem como objetivo garantir a trafegabilidade durante todo o ano e em condições climáticas diversas, de forma a proporcionar aos usuários conforto ao rolamento e segurança. Como o solo natural não é resistente para suportar a repetição de cargas de roda sem sofrer deformações significativas, é necessário a construção de uma estrutura, denominada pavimento. Este é construído sobre o subleito para suportar as cargas dos veículos de forma a distribuir o peso às suas diversas camadas e ao subleito como apresenta a Figura 13 com um esquema ilustrativo e a Figura 14 com uma foto em uma rodovia.

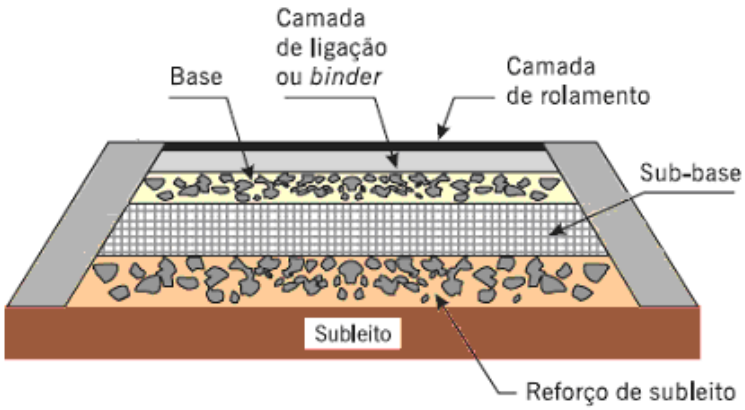


Figura 13: Esquema ilustrativo de um pavimento asfáltico

Fonte: Adaptado de BERNUCCI *et al.*, 2006.

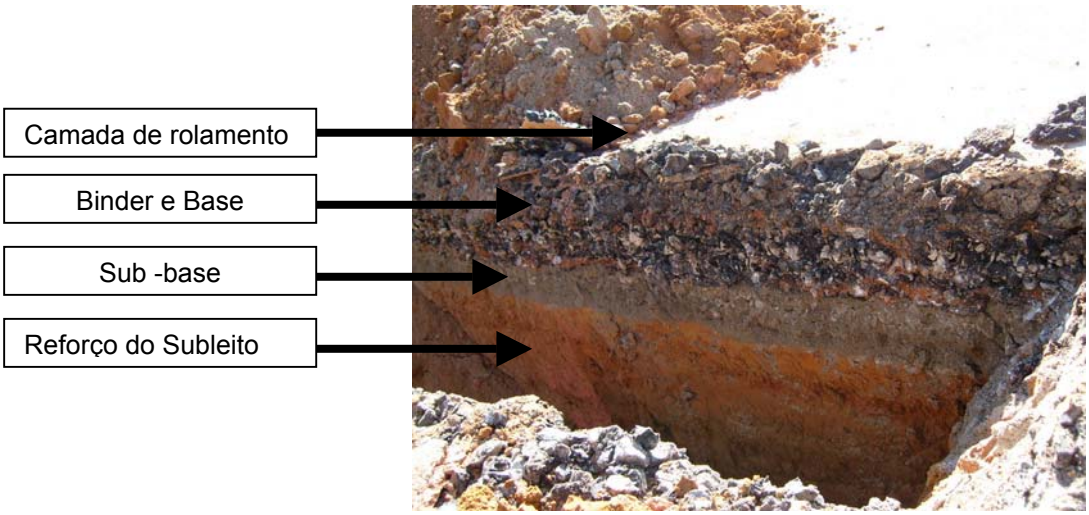


Figura 14: Fotografia em corte na rodovia RJ-132 (que liga o município de Araruama a Saquarema, RJ)

De acordo com o Boletim Estatístico da Confederação Nacional do Transporte (CNT), o Brasil tem 1.603.131 Km de rodovias. Desse total 1.406.851 Km são de terra, não têm pavimento de asfalto ou qualquer outro material. Somente 196.280Km das nossas rodovias são revestidas com pavimentos. A questão da pavimentação no Brasil é de extrema importância. A Figura 15 mostra as rodovias pavimentadas e não pavimentadas no país nos âmbitos federais, estaduais e municipais [IPEA/ DENATRAN, 2006].

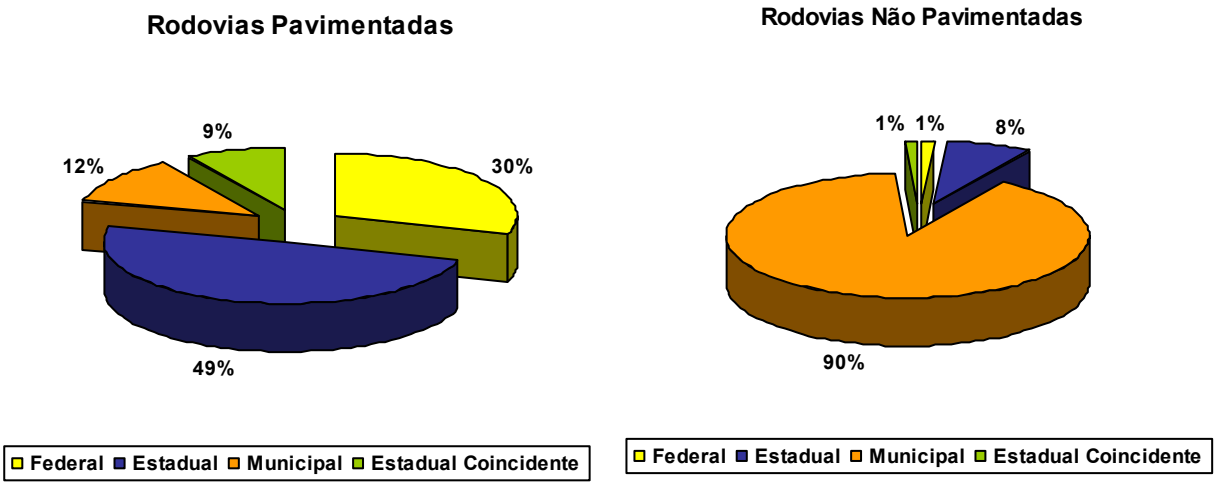


Figura 15: Porcentagens das rodovias pavimentadas e não pavimentadas no Brasil
Fonte: Adaptado de CNT, 2007.

O meio rodoviário é o mais utilizado no Brasil, sendo que este sofre com severa falta de investimentos desde a década de 70, quando os investimentos se tornaram escassos. A conseqüência natural desse processo foi a degradação das rodovias.

É importante destacar o grande número de acidentes causados pela má conservação das rodovias. Traçando um comparativo com outros paises, nota-se que o índice brasileiro de acidentes é bem elevado, como mostra a Tabela 5 [IPEA, 2003]. Isso gera conseqüências graves, tal como, a falta de segurança nas estradas e os gastos do governo com esses acidentes.

Tabela 5: Indicadores de acidentes de trânsito no mundo do ano 2000

País	Taxa de morte por 10 mil veículos
Japão (*)	1,32
Alemanha (*)	1,46
Estados Unidos (*)	1,93
França (*)	2,35
Turquia (*)	5,36
Brasil (**)	6,80

(*) Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico, (OECD), 2000.

(**) DENATRAN, 2000.

Fonte: Adaptado de IPEA, 2003.

Com o surgimento da Petrobras e a criação de impostos destinados a construção de estradas houve um incentivo às rodovias. No entanto um fato foi definitivo para o vigor rodoviário: o próprio carro, que se desenvolvia cada vez mais. Os brasileiros, por sua vez, também foram seduzidos por essa mobilidade. O transporte ferroviário andava prejudicado com a falta de investimentos, e nesse contexto, o carro e o caminhão foram assumindo mais importância para a vida do país.

No entanto o período de poucos investimentos também haveria de chegar para as rodovias. Na década de 70, os recursos se tornaram escassos com a crise do petróleo e a conseqüência natural foi a degradação das estradas, como mostra a Figura 16 [IPEA/ DENATRAN, 2006].

Figura 16: Rodovias BR-101 na Bahia (a) e no Rio Grande do Sul (b)

Fonte: CNT, 2007.

Com base nos dados do Departamento Nacional de Estradas de Rodagem (DNER), atual Departamento Nacional de Infra-Estrutura de Transportes (DNIT), pode-se observar, na Tabela 6, (GEIPOT, 2008) os custos unitários médios das operações de manutenção e reabilitação da malha rodoviária federal.

Tabela 6: Custos unitários médios das operações de manutenção

OPERAÇÃO	CUSTO FINANCEIRO (R$/km)
Construção (pista simples)	400.000
Restauração	150.000
Reconstrução	300.000
Duplicação (região plana)	800.000
Duplicação (região montanhosa)	1.500.000
Tapa Buracos	19,15 *
Conservação Rotineira (pista simples)	4789,75/ano
Conservação Rotineira (pista dupla)	8621,55/ano

* : por m^2

Fonte: GEIPOT, 2008.

Com base nos dados Estatísticos do CNT em 2007, foram estimados R$ 23,6 bilhões em investimentos para que o sistema rodoviário alcançar os padrões necessários de segurança, desempenho e investimentos da ordem de R$ 1,34 bilhão por ano para uma correta conservação e manutenção [www.camara.gov.br, 2007]. De acordo com essas informações o estado das rodovias brasileiras (são considerados todos os trechos rodoviários pesquisados, tanto de rodovias federais como de rodovias estaduais, e, nos dois casos, incluindo rodovias sob gestão estatal e com pedágios) pode ser listado a seguir:

- A falta de um fluxo contínuo de investimentos originou uma situação que se tornou comum para os brasileiros: rodovias perigosas, repletas de buracos e mal sinalizadas;
- A presença de buracos, de afundamentos, de ondulações, de defeitos e a má qualidade do acostamento comprometem a segurança; tempo de viagem do usuário nas rodovias; contribuem para o aumento de seus custos operacionais; a capacidade de suportar as cargas provenientes do tráfego a

que está submetido e as condições de conforto oferecidas aos usuários da rodovia pelo revestimento;

- As rodovias impõem tensões aos motoristas, o que provoca acidentes, por exemplo: não há manutenção no que foi corrigido, não se avalia e não se tomam providências para corrigir o que esta errado;
- A tecnologia aplicada é incompatível com as necessidades de nossos motoristas.

Estatísticas: pavimentação das rodovias brasileiras

A avaliação dos índices de pavimento apresenta, conforme a Tabela 7, e a Figura 17, percentuais preocupantes em nossas rodovias. A pesquisa rodoviária foi feita pela CNT durante 40 dias e avaliou 87.592 Km de rodovias em todo o país. As classificações positivas acumularam 45,5% (39.815 Km) não prevalecendo, portanto, sobre os 54,5%, (47.777 Km) negativas. Um número preocupante é o total de 18,7% classificados como ruins ou péssimos que correspondem a 16.393 Km, trechos em que predominam afundamentos, ondulações e buracos, prejudicando excessivamente o transporte no país.

Tabela 7: Classificação do Pavimento Nacional

Pavimento	**Extensão Avaliada**	
	Km	**%**
Ótimo	34.132	39,0
Bom	5.683	6,5
Regular	31.384	35,8
Ruim	9.442	10,8
Péssimo	6.951	7,9
TOTAL	**87.592**	**100,0**

Fonte: Adaptado de CNT, 2007.

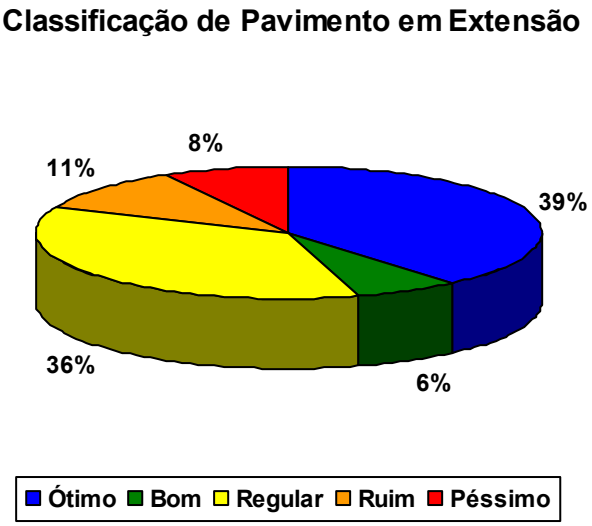


Figura 17: Classificação de pavimento em extensão (Km)

Fonte: Adaptado de CNT, 2007.

Uma avaliação geral das rodovias, levando em conta tanto o pavimento quanto outros problemas relacionados, como a sinalização e a geometria da via, apresentam percentuais desfavoráveis. As classificações positivas acumularam 26,1% (22.893 Km) não prevalecendo, portanto, sobre os 73,9% (64.699 Km) negativas. Um número preocupante é o total de 33,1% classificados como ruins ou péssimos que correspondem a 28.989 Km, como mostra a Tabela 8 e a Figura 18 [www.usp.br/jorusp, 2007].

Tabela 8: Classificação Geral das Rodovias

Pavimento	**Extensão Avaliada**	
	Km	**%**
Ótimo	9.211	10,5
Bom	13.682	15,6
Regular	35.710	40,8
Ruim	19.397	22,1
Péssimo	9.592	11,0
TOTAL	87.592	100,0

Fonte: Adaptado Pesquisa CNT, 2007.

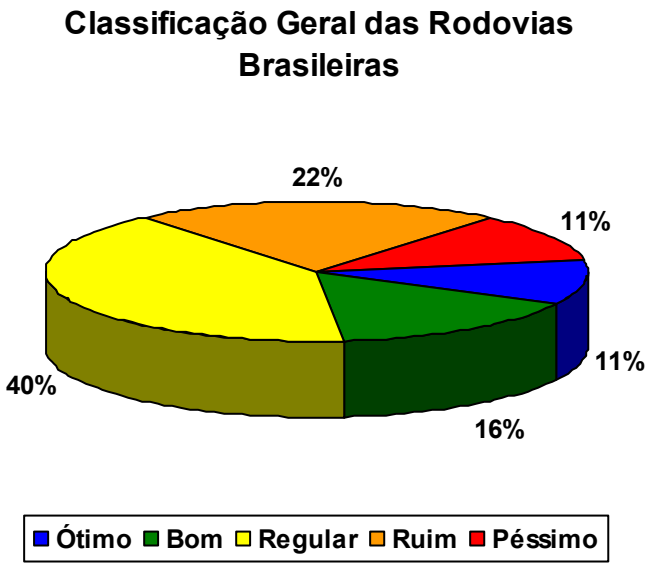


Figura 18: Classificação geral das rodovias brasileiras

Fonte: Adaptado de CNT, 2007.

De toda área pavimentada do Brasil, 15,4% (13.484 Km) está contida no estado de Minas Gerais, sendo somente 30% encontra-se em ótimo estado. São Paulo representa 9,1% (8.032 Km) da área total brasileira pavimentada, 71,0% está em ótimo estado de conservação, configurando-se assim como o estado com a melhor área conservada. Já o estado do Maranhão, representando 4,8% (1.201 Km), possui 28,3% de sua pavimentação classificada como péssima, sendo assim o estado com a pior conservação, estabelecido por um *ranking* pela Pesquisa Rodoviária CNT 2007 que apontou os melhores e os piores corredores rodoviários do país como mostra a Tabela 9 e a malha rodoviária (Tabela 10).

Tabela 9: Ranking da Pesquisa Rodoviária CNT

Melhores Rodovias Brasileiras		
Ranking	Local	Rodovias
1º	Limeira SP – São José do Rio Preto SP	SP-310/BR-364, SP-310/BR-456, SP-330/BR-059
2º	Barretos SP – Bueno de Andrade SP	SP-326/BR-364
3º	Bauru SP – Itirapina SP	SP-225/BR-369

Piores Rodovias Brasileiras		
Ranking	Local	Rodovias
107º	Curvelo MG – Ibotirama BA	BA-030/BR-030, BA-160, BR-122, BR-135, MG-122/BR-122
108º	Rio Verde GO – Itumbiara GO	BR-452/BR-483
109º	Açailândia MA – Miranda do Norte MA	BR-222

Fonte: Adaptado de CNT, 2007.

Tabela 10: Malha Rodoviária – extensão em Km

Rodovias	Pavimentadas	Não Pavimentadas	Total
Federal	58.152	14.857	73.009
Estadual Coincidente	17.016	7.146	24.162
Estadual	98.377	109.942	208.319
Municipal	22.735	1.274.906	1.297.641
Total	196.280	1.406.851	1.603.131

Fonte: Adaptado de CNT, 2009.

A Figura 19 mostra um gráfico de todos os estados brasileiros, observando 9.015 Km na região Norte, 24.785 Km no Nordeste, 13.257 Km no Centro-Oeste, 25.066 Km no Sudeste e 15.469 Km no Sul.

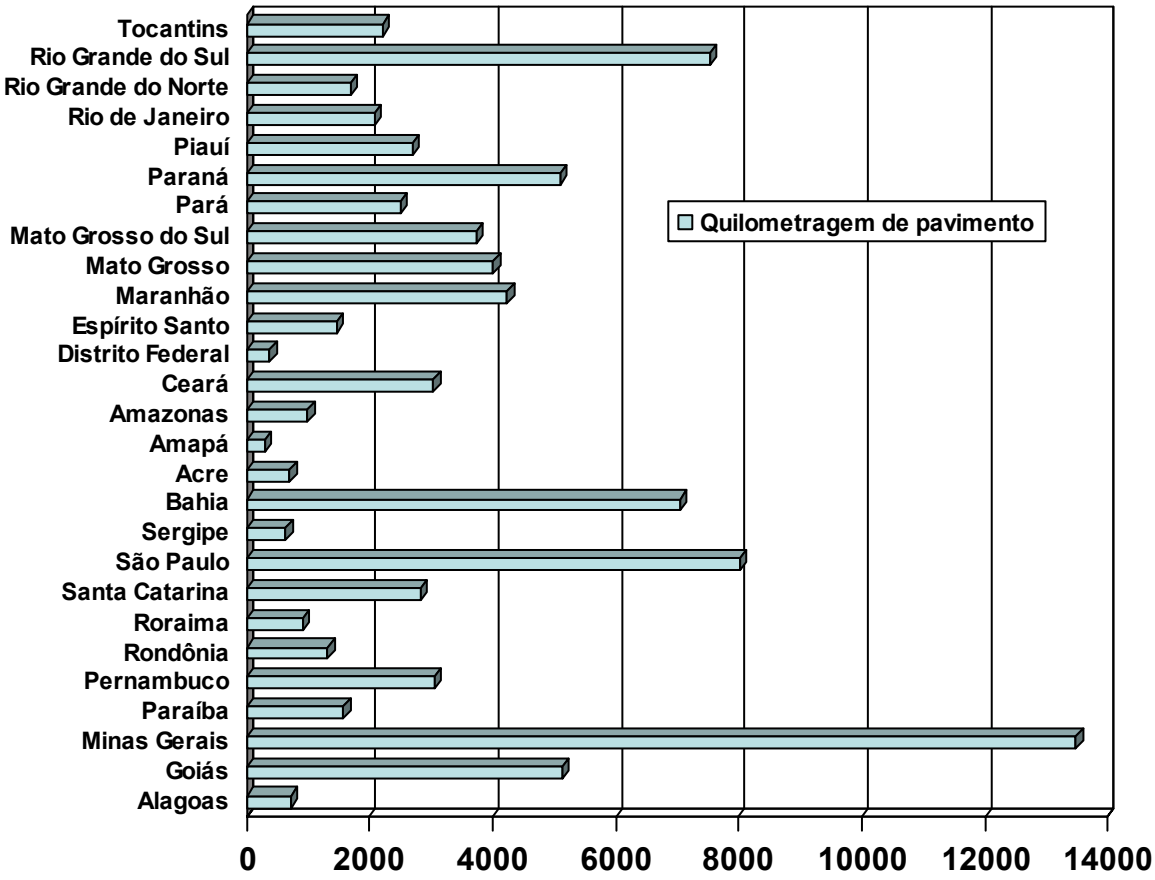


Figura 19: Distribuição por estado brasileiro dos quilômetros pavimentados referente as estradas federais

Fonte: Adaptado de CNT, 2009.

Analisando a condição da superfície do pavimento nas rodovias brasileiras, é possível classificar o pavimento em [www.cidadesdobrasil.com.br]:

- Totalmente perfeito: quando o pavimento está em perfeita regularidade superficial, não há a presença de buracos, e não há nenhum tipo de trepidação dentro do veículo durante o deslocamento;
- Desgastado: quando o pavimento apresenta primeiros sinais de desgaste; consegue-se perceber irregularidades superficiais; e ainda não há buracos;
- Trinca em malha/remendo: já se constata presença de trincas em malha ou presença de remendos no pavimento, gerando trepidação no interior do veículo, mas não há presença de buracos;

- Afundamento, ondulação ou buraco: quando se percebem a presença predominante de afundamentos e/ou ondulações causadas pelo peso dos veículos que trafegam na rodovia ou a presença constante de buracos;
- Totalmente destruído: quando a existência de buracos em função de sua elevada ocorrência, gerando uma situação difícil de solucionar com remendos, obrigando o tráfego de veículos em velocidades bastante reduzidas. Uma alternativa construtiva viável, e ainda pouco utilizada no país, a ser considerada na correção destes problemas é o uso de pavimentos com maior capacidade de suporte, como, por exemplo, os pavimentos de concreto (pavimentos rígidos).

Nos trechos pesquisados em 2007, foi verificado que 53,2% da superfície do pavimento estão totalmente perfeitos e 0,7% está totalmente destruído. Já os trechos com algum tipo de problema, como afundamentos, ondulações e buracos, desgastes, trincas em malha e remendos, apontam para uma situação preocupante [www.abcr.org.br, 2007]. Em 46,1% dos trechos, observa-se algum tipo de defeito, o que indica que a manutenção das rodovias deve ser expandida e aprimorada. Cabe ressaltar que as atividades de restauração de um pavimento devem ser consideradas como um processo contínuo, para que não se tenha um quadro de destruição generalizada no decorrer do tempo, o que gera maiores custos de recuperação, como mostra a Figura 20 abaixo:

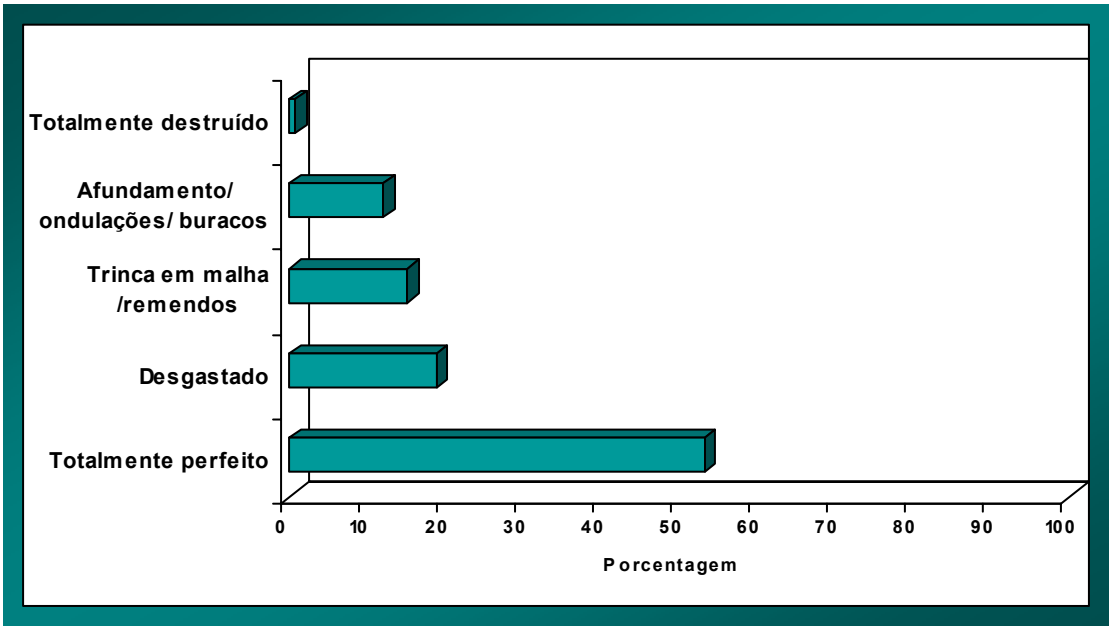


Figura 20: Condições da superfície do pavimento

Fonte: Adaptado de www.abcr.org.br, 2007.

A Figura 21 ilustra a velocidade devido ao estado do pavimento nas rodovias brasileiras, onde mostra claramente que é conseqüência direta de suas condições da superfície do pavimento [www.abder.org.br, 2007; IPEA/DENATRAN, 2006]. Quanto pior a condição da superfície, mais interferência negativa na velocidade, chegando a ponto de, em condições muito precárias do pavimento, exigir grande redução da velocidade. A análise de redução de velocidade devido às condições do pavimento é realizada pela predominância do trecho de 10 Km, que pode ser classificado como:

- Bom: não obriga a redução de velocidade;
- Regular: obriga a redução de velocidade pontual;
- Ruim: obriga tráfego à baixíssima velocidade.

Apesar do alto índice de trechos avaliados que apresentaram algum tipo de defeito na superfície do pavimento, apenas em 12,5% da extensão pesquisada, o motorista é obrigado a fazer reduções de velocidade. Mas em 1,1%, correspondente a 953,5 Km, o motorista deve trafegar à baixíssima velocidade, por causa do grau de destruição do pavimento.

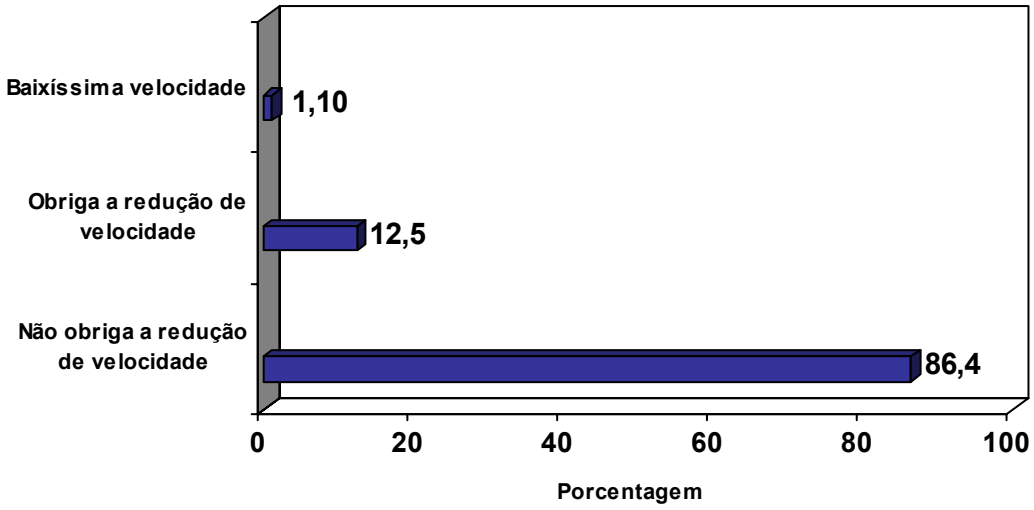


Figura 21: Velocidade de acordo com o pavimento

Fonte: Adaptado de CNT, 2007.

Acidentes nas estradas

Segundo dados disponibilizados pela Organização Mundial de Saúde, OMC, em 2002, cerca de 1,2 milhões de pessoas morreram em todo o mundo como conseqüência de acidentes de trânsito. Estimou-se também que entre 20 e 50 milhões de pessoas ficaram feridas ou inválidas a cada ano em decorrência de acidentes de trânsito no planeta. Os ferimentos devido a acidentes de trânsito representam 2,1% de todas as mortes no mundo e aparecem em 11º lugar como causa de morte. Os acidentes de trânsito respondem por 23% de todas as mortes decorrentes de ferimentos em todo o mundo.

De acordo com a OMS, o custo econômico dos ferimentos decorrentes de acidentes de trânsito é estimado em torno de 1,5% do produto interno bruto nos países subdesenvolvidos e 2% nos países desenvolvidos.

No Brasil, de acordo com as informações da Política Nacional de Trânsito do Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN), a cada ano mais de 33 mil pessoas são mortas e cerca de 400 mil ficam feridas ou inválidas em ocorrências de trânsito. De acordo com o Denatran, de 1999 até 2006, o número de acidentes com vítimas atingiu 2.622.223 como ilustrado na Figura 22. Desses acidentes o número de vítimas fatais chegou a 173.617 e de vítimas não fatais 3.211.865 [CNT, 2009].

Além do número de pessoas envolvidas em acidentes de trânsito, é importante destacar o custo financeiro desses acidentes. Um estudo desenvolvido em 2003 pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA em parceria com a Associação Nacional de Transportes Públicos – ANTP e o DENATRAN, com a finalidade de mensurar o custo social decorrente de acidentes de trânsito em aglomerados urbanos, aponta um custo social anual, em 2003, da ordem de 5,3 bilhões de reais. Projetando-se esse valor para incluir os acidentes ocorridos nas vias rurais estima-se um custo social total da ordem de 10 bilhões de reais [IPEA, 2003].

Na Figura 23 é apresentado o custo total dos acidentes nas rodovias federais de acordo com a gravidade do acidente, no período de julho de 2004 a junho de 2005 [www.geipot.gov.br]. Pode-se constatar que o valor total gasto com acidentes neste período atingiu os R$ 6 bilhões. A Associação Nacional de Transportes Públicos (ANTP), publicou no ano de 2008, uma estimativa dos custos anuais de acidentes de trânsito no Brasil, sendo aproximadamente de R$ 28 bilhões.

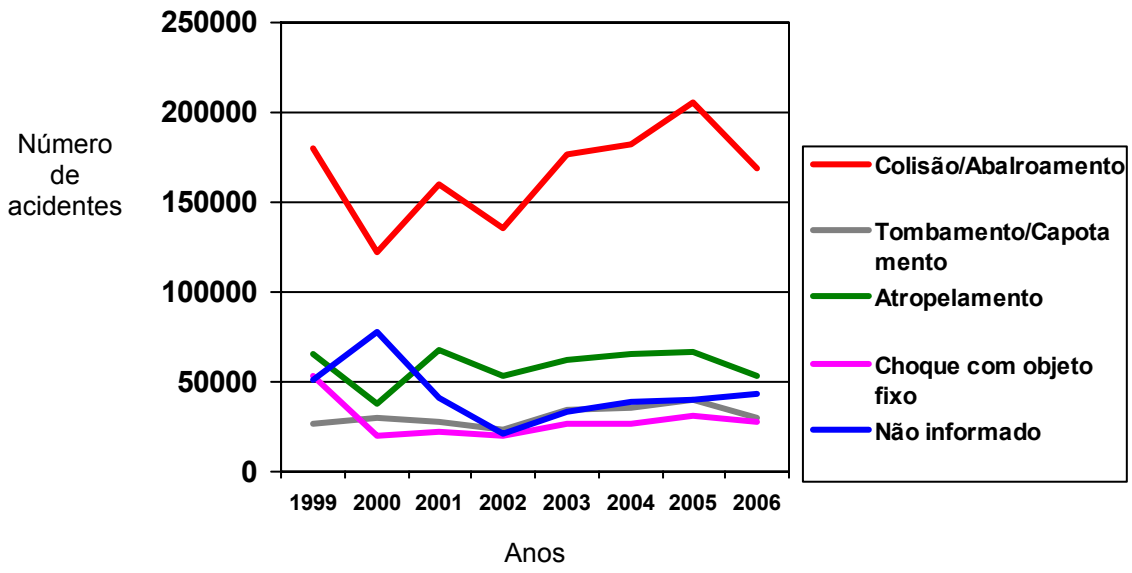


Figura 22: Acidentes de trânsito com vítimas

Fonte: Adaptado CNT, 2009.

Segundo a pesquisa feita em 2006 pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), DENATRAN e ANTP, os custos são relativos à:

- Pessoas – cuidados relacionados à saúde, remoção e o deslocamento das vítimas;
- Veículos – danos materiais, perda da carga e remoção;
- Outros Custos – danos à propriedade pública e privada e deslocamento e atendimento da Polícia Rodoviária.

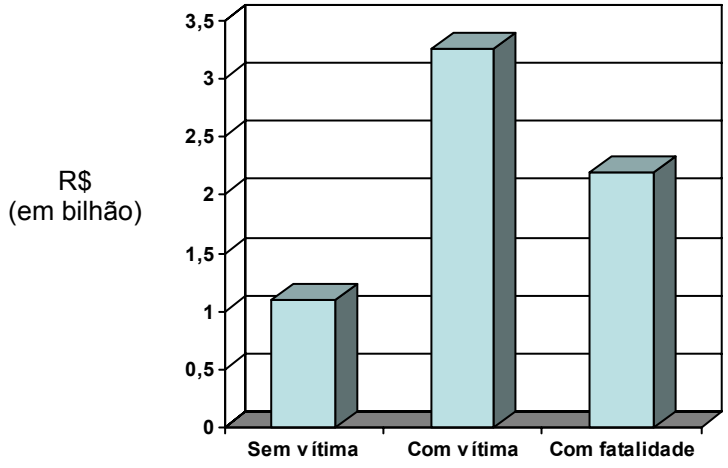


Figura 23: Custo total dos acidentes nas rodovias federais, por gravidade do acidente, (em R$ bilhão); de julho 2004 a junho 2005

Fonte: Adaptado Ipea/Denatran, 2006.

Mais de 50% da malha rodoviária pesquisada encontra-se com o pavimento em estado regular, ruim ou péssimo, totalizando assim 47.777 Km. Dos 87.592 Km analisados, 65,4% (ou seja, 57.253 Km), (www.estradas.com.br) apresentam sinalização com problemas; 8,5% (7.462 Km) possuem placas totais ou parcialmente cobertas por mato e 39,0% (31.880 Km) possuem placas com a legibilidade deteriorada, como mostra a Figura 24. De toda a extensão avaliada 37,5% (32.815 Km) não possuem placas de limite de velocidade. Todos esses fatos favorecem a uma relação direta entre acidentes e conservação das rodovias [www2.cidades.gov.br/renaest].

Figura 24: Rodovia BR-230 – Maranhão (a), Rodovia BR-293 – Rio Grande do Sul (b), BR-467 – Paraná (c), Rodovia MS-134 – Mato Grosso do Sul (d)

Fonte: CNT, 2009.

O Departamento de Transporte de Hong Kong realizou uma pesquisa na área de transporte de forma a quantificar o número de fatalidades em estradas por diferentes cidades pelo mundo, mostrado na Figura 25 [DTHK, 2007]. Observou-se que entre 2006 e 2007, a capital da Malásia apresentou a maior taxa de mortes por habitantes, com 158 mortes/1.000.000 hab.; cerca de 18 vezes a mais que a cidade de Estocolmo, com a menor taxa de mortes em estradas.

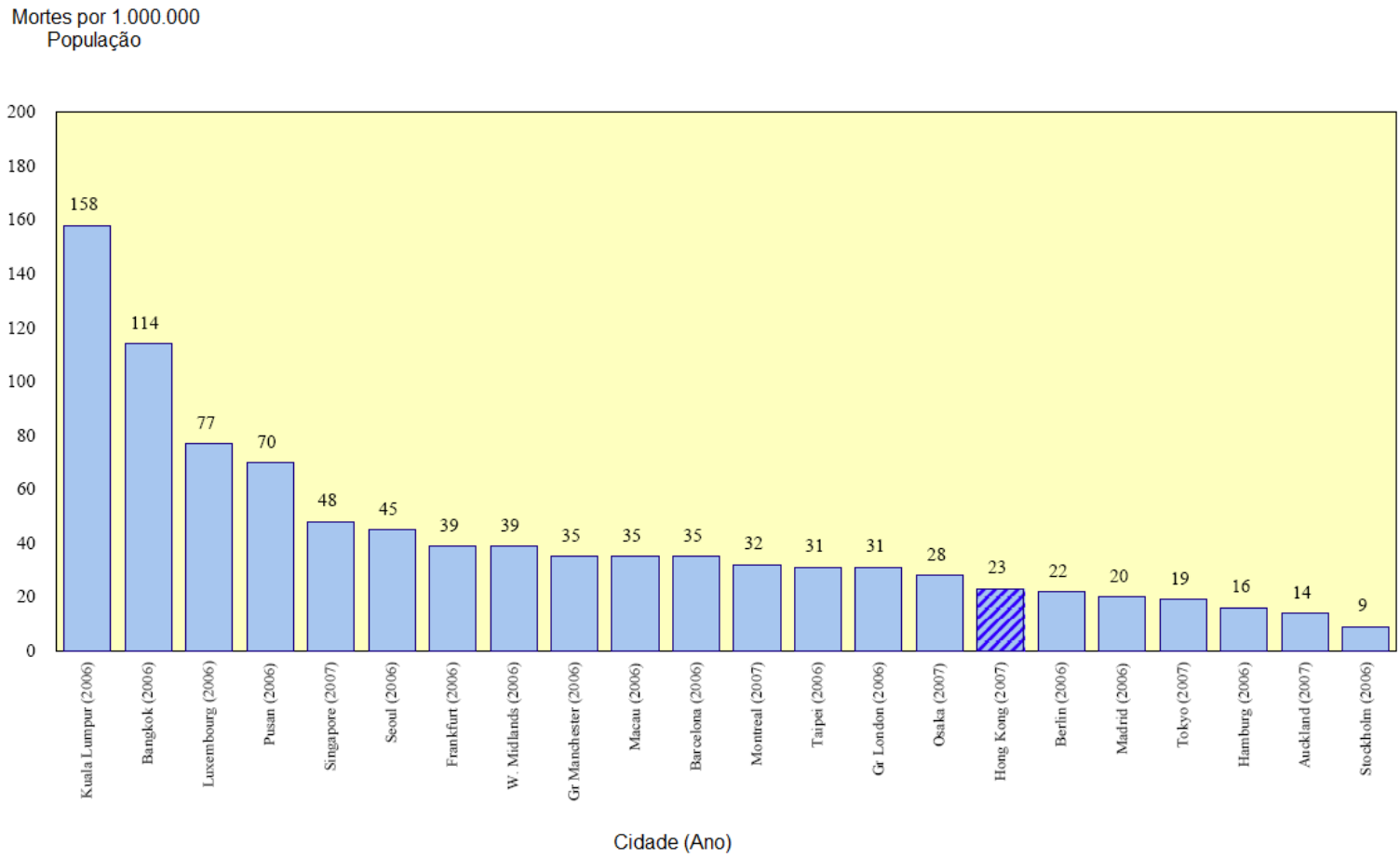


Figura 25: Taxa de mortalidade em estradas por diferentes cidades ao redor do mundo

Fonte: Adaptado de DTHK, 2007.

Investimentos nas rodovias brasileiras

Instituída pela lei nº 10.336/2001, em conseqüência da Emenda Constitucional nº 33/2001, a CIDE, Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico, incide sobre a importação e comercialização de petróleo, gás natural, álcool combustível e seus derivados [IPEA, 2003]. Seu valor é destinado à:

- Pagamento de subsídios a preços ou transporte de álcool combustível, de gás natural e seus derivados e de derivados de petróleo;
- Financiamento de projetos ambientais relacionados com a indústria do petróleo e do gás;
- Financiamento de programas de infra-estrutura de transportes.
- Previsto constitucionalmente, 29% dos recursos arrecadados (percentual dado pela Emenda Constitucional n.º4/2004) com a CIDE devem ser repassados aos Estados e ao Distrito Federal. Os critérios adotados para a distribuição desse percentual foram:
    - 40% proporcionalmente à extensão da malha viária federal e estadual pavimentada existente em cada Estado e no Distrito Federal, conforme estatísticas elaboradas pelo Departamento Nacional de Infra-Estrutura de Transportes - DNIT;
    - 30% proporcionalmente ao consumo, em cada Estado e no Distrito Federal, dos combustíveis a que a CIDE se aplica, conforme estatísticas elaboradas pela Agência Nacional do Petróleo - ANP;
    - 20% proporcionalmente à população, conforme apurada pela Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE;
    - 10% distribuídos em parcelas iguais entre os Estados e o Distrito Federal.

De acordo com o boletim Econômico do Orçamento de Investimento do Ministério dos Transportes, a CIDE em 2007 investiu cerca de R$ 6.242,28 milhões e outras fontes em cerca de R$ 170,59 milhões.

Prejuízos físicos, sociais e econômicos para o país

O aumento do tempo de viagem, elevado consumo de óleo diesel e consertos de veículos danificados por causa dos buracos associados aos riscos de acidentes faz parte dos prejuízos causados pelas estradas, com reflexo direto na economia [www.agenciabrasil.gov.br, 2008]. De acordo com o Sindicato das Empresas de Transporte de Cargas do Estado de Minas Gerais, SETCEMG, as más condições das rodovias prejudicam o transporte, acarretando prejuízos anuais cada vez maiores, por exemplo, quase 30 milhões de grãos foram perdidos em oito anos.

4.6.1 Defeitos de superfície em pavimentos

Irregularidade Longitudinal

Define-se como irregularidade longitudinal, o somatório dos desvios da superfície de um pavimento em relação a um plano de referência ideal de projeto geométrico que afeta a dinâmica do veículo, o efeito dinâmico das cargas, a qualidade ao rolamento e a drenagem superficial da via.

O índice internacional para a medida dessa irregularidade é denominado de IRI – *international roughness index* (índice de irregularidade internacional) em m/Km, que quantifica os desvios da superfície do pavimento. A Figura 26 mostra as faixas de variação do IRI em diferentes tipos de pavimentos [SAYERS E KARAMIHAS, 1998].

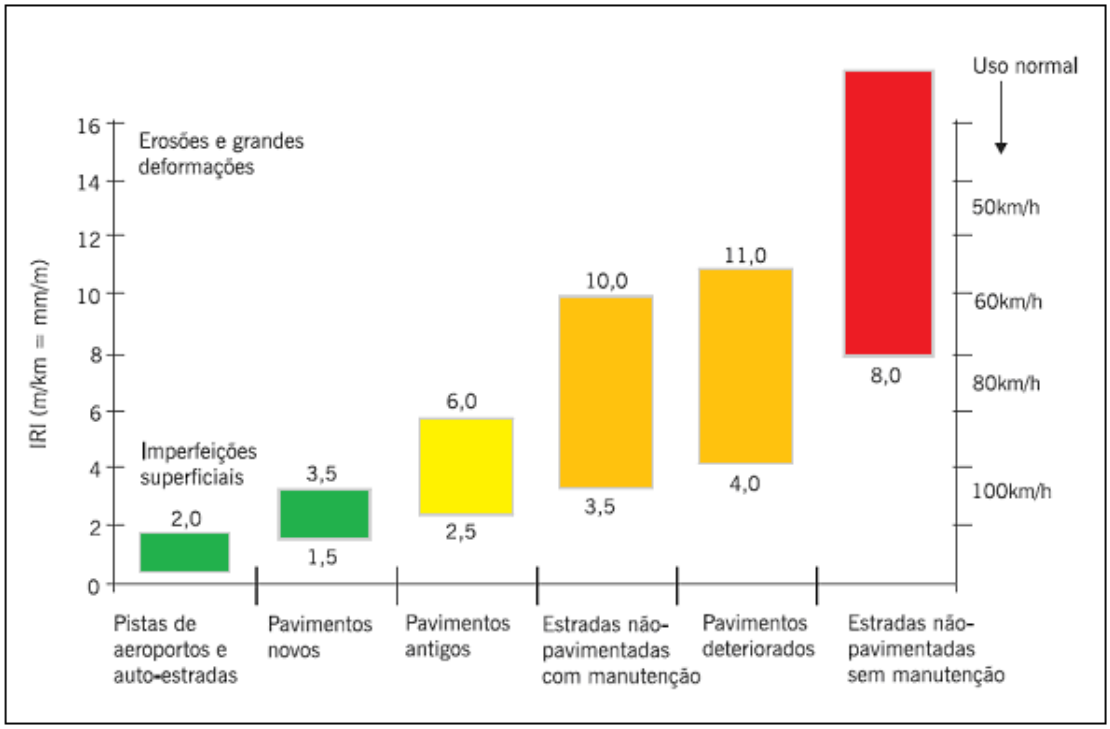


Figura 26: Medida dos índices de irregularidade para diferentes tipos de pavimento

Fonte: Adaptado de BERNUCCI *et al.*,2006.

Defeitos de Superfície

Segundo a classificação dada pela DNIT (2003), os defeitos de superfície em pavimentos são deteriorizações na superfície dos pavimentos asfálticos que podem ser observados a olho nu. A finalidade da identificação dos defeitos permite avaliar o estado de conservação de pavimentos e elaborar um relatório sinalizando uma possível solução técnica adequada para melhorias nas restaurações.

Os tipos de defeitos segundo a norma brasileira são:

- Fendas (trincas);
- Afundamentos (deformações permanentes);
- Corrugação (deformações transversais e ondulações);
- Exsudação (excesso de ligante asfáltico);
- Desgaste (desprendimento de agregados) ;
- Buraco (cavidade no revestimento);
- Remendo (preenchimento com massa asfáltica).

Na Figura 27 são apresentados os principais defeitos encontrados nos pavimentos asfálticos brasileiros.

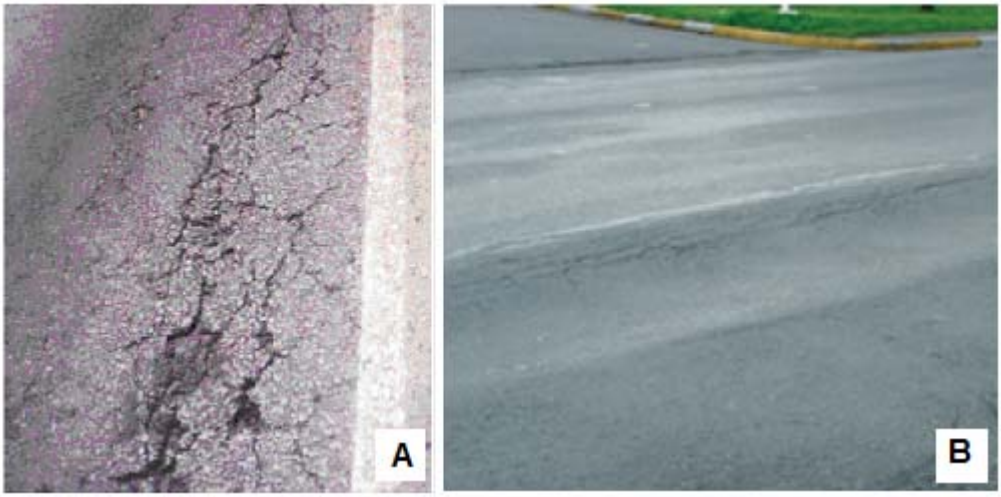


Figura 27: Trinca por fadiga devido a repetição de carregamento (A) e deformação permanente formada pela trilha de roda (rutting)(B)

Fonte: Adaptado de PINHEIRO, 2004, Notas de aula FAXINA, 2006.

4.6.2 Constatações sobre a pavimentação no Brasil

Para um melhor entendimento pode-se analisar o problema da pavimentação no Brasil de acordo com a CNT: 98,24% da extensão municipal total não estão pavimentadas assim como 52,77% da extensão total do estado.

Atualmente, as rodovias representam o elo entre a produção industrial como a agrícola, para que seja distribuída pelo Brasil com alcance a portos e a aeroportos. Por isso é importante destacar a importância das rodovias e o papel da iniciativa privada no processo de recuperação da infra-estrutura de transportes do país. A malha rodoviária concessionada tem 10.803 Km de extensão administrada por iniciativa privada (9.739 Km) ou por operadoras (1.064 Km) [www.estradas.com.br, 2008].

É indispensável recuperar a malha rodoviária como um todo, para que ela seja compatível com o processo de desenvolvimento industrial e agrícola, o que pode resultar em um crescimento anual do país.

A pavimentação das estradas é um mercado em potencial, principalmente pela necessidade de manutenção das rodovias. Para esse segmento, acredita-se no crescimento das vendas do asfalto modificado com polímeros ou aditivos, promovendo assim um asfalto com maior resistência ao tráfego pesado e à ação do tempo.

Novas técnicas de pavimentação rodoviária como micro-revestimentos, reciclagens, o asfalto com adição de pneus, pode minimizar o grande problema do destino dos pneus que acumulam na natureza e afetam todo o meio ambiente, (asfalto/borracha), além de temas na área dos pavimentos de concreto.

Capítulo 5

Métodos de Caracterização

5. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

5.1 Reologia

O termo reologia é originário do grego, rhéos, que significa fluxo e logia, que significa estudo; ou seja, a reologia é a ciência que estuda o comportamento do fluxo ou a deformação de um corpo sob a ação de uma força ou tensão [MOTHÉ *et al.,* 2006]. E. C. Bingham e M. Reiner foram os primeiros a utilizar a palavra Reologia, com o propósito de descrever o estudo do fluxo [STEFFE,1996]. Heráclito, um filósofo de 540 a 475 a.C., fez uma citação na qual afirmava a predominância do movimento sob a estagnação afirmando que: “Tudo flui”.

Dentre algumas das principais razões para estudar o comportamento reológico podem-se citar [MULLER, 1973 *apud* CORREIA, 2006]:

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

A reologia clássica considera dois materiais como ideais: o sólido elástico e o líquido ou fluido viscoso. Os sólidos ideais deformam-se elasticamente e a energia necessária para a deformação é totalmente recuperada quando a força é removida. Os fluidos ideais, tal como líquidos e gases, tendem a se deformar de forma irreversível, dessa forma a energia requerida para a deformação é dissipada pelo fluido sob forma de calor e não é mais recuperada pela remoção da força exercida [MOTHÉ *et al.,* 2006]. Na reologia dos sólidos, o parâmetro viscosidade deve ser o mais importante e na reologia de líquidos o parâmetro de maior interesse deve ser a elasticidade.

5.1.1 Reologia de Sólidos

Quando uma força é aplicada a um material sólido durante uma determinada taxa cisalhante, pode-se obter uma curva resultante em um gráfico Tensão vs. Deformação. Caso a resposta resultante seja uma linha reta, que tenha algum de seus pontos passando pela origem, é possível afirmar que este sólido é ideal, ou um sólido de Hooke [5]. A Lei de Hooke pode ser usada para descrever o comportamento de diferentes sólidos, quando submetidos a pequenas deformações. Deformações significativas podem romper o material ou expressar um comportamento não-linear.

No sólido de Hooke, a deformação é proporcional à força que o produziu, e quando esta é retirada, a deformação desaparece por completo e instantaneamente [MULLER, 1973]. Na equação 1, a tensão (τ) é equivalente ao *Módulo* vezes a deformação (ε_0). Quando a deformação é longitudinal, o módulo é chamado de Módulo de Young (*E*); quando a deformação é por cisalhamento, o módulo é denominado de Módulo de Rigidez (*G*).

$$\tau = Módulo.\varepsilon_0 \qquad [1]$$

Em um material puramente elástico, todo o trabalho realizado para deformar o material é armazenado em forma de energia elástica e é recuperado quando o material retorna a sua forma original [MULLER, 1973].

[5] Robert Hooke (1635-1703), nascido no sul da Inglaterra, na Ilha de Wight, descreveu em 1678, de acordo com a seguinte equação, $\tau = G\dot{\gamma}$, que o comportamento mecânico ideal utilizando uma equação onde, a taxa de cisalhamento $(\dot{\gamma})$ e tensão de cisalhamento (τ) são relacionadas pela constante de proporcionalidade, o módulo G.

5.1.2 Reologia de Fluidos

O estudo da deformação em fluidos pode ser compreendido pelo conceito de viscosidade introduzido por Isaac Newton em 1687, no qual é mostrado a associação de hipóteses do escoamento simples de fluidos colocados entre duas placas paralelas e submetidos a deformação contínua, a uma taxa cisalhante de acordo com a Figura 28.

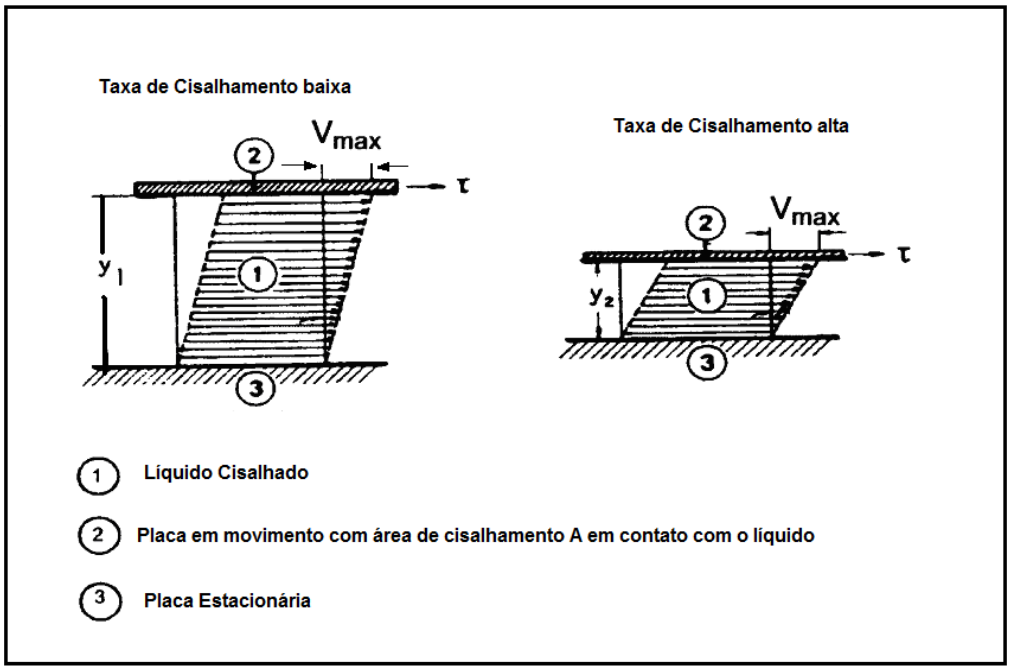


Figura 28: Fluxo entre duas placas paralelas

Fonte: Adaptado de MOTHÉ *et al*., 2006.

A viscosidade pode ser definida como uma propriedade física de um líquido ao resistir ao fluxo induzido pelo cisalhamento. De acordo com BARNES *et al.* (1989), a viscosidade é sinônimo do atrito interno e é a medida da resistência ao escoamento. Na equação 2, pode-se observar uma força (*F*) ao ser aplicada tangencialmente em uma área (*A*), necessária para produzir uma deformação contínua do fluido, também conhecida como tensão de cisalhamento (τ). A unidade de Força é medida em Newton (N) e a unidade de área é medida em (m^2). A relação entre essas duas unidades pode ser denominada de Pascal (Pa).

$$\tau = \frac{F}{A} = \frac{N}{m^2} = Pa \qquad [2]$$

Tensão de cisalhamento é a tensão tangencial observada entre a parede do recipiente e a camada externa do líquido, assim como entre todas as camadas do fluido. O cisalhamento simples pode ser considerado como um processo no qual vários planos paralelos, infinitamente finos, deslizam um sobre os demais [MULLER, 1973].

A taxa de cisalhamento ou taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) pode ser determinada através de uma expressão matemática que relaciona a diferença entre as velocidades de duas partículas com a distância entre elas, como mostra a equação 3.

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta v}{\Delta y} \qquad [3]$$

Onde: Δv é a diferença de velocidade entre duas camadas de fluido adjacentes;

Δy é a distância entre as camadas.

A taxa de cisalhamento é proporcional à tensão de cisalhamento aplicada ao fluido. Essa constante de proporcionalidade é chamada de coeficiente de viscosidade, ou viscosidade dinâmica (μ), segundo a expressão da equação 4.

$$\tau = \mu\left(\frac{\Delta v}{\Delta y}\right) = \mu\dot{\gamma} \qquad [4]$$

Sendo (τ) a tensão de cisalhamento (Pa), μ é a viscosidade dinâmica (Pa.s) e $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento (s^{-1}).

Os dados obtidos em estado estacionário são úteis para a obtenção da curva de escoamento (tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento), para a obtenção de modelos de escoamento; para a avaliação da influência de diversos fatores como: temperatura, concentração, tamanho e presença de partículas em suspensão [SOUSA JR., 2008].

5.1.3 Classificação dos Fluidos

Os fluidos podem ser divididos em ideais e reais. Os ideais são os que possuem viscosidade igual a zero e são hipotéticos. Em um escoamento ideal não existem tensões cisalhantes.

Os fluidos reais são divididos em newtonianos e não-newtonianos. A diferença básica entre eles é que os fluidos newtonianos apresentam viscosidade constante, enquanto os não-newtonianos têm a viscosidade variando com a taxa de cisalhamento e, em alguns casos, com o tempo de cisalhamento. Nos Newtonianos a deformação aumenta de forma continua e linear, independente da tensão aplicada e a viscosidade independe da taxa de cisalhamento. Assim a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento é linear, ou seja, uma linha reta passando pela origem como mostra a equação 5 [MOTHÉ *et al*., 2006].

$$\tau = \eta . \dot{\gamma} \quad [5]$$

Os fluidos não-newtonianos podem ser divididos em duas classes: os viscoelásticos e os inelásticos. Os inelásticos por sua vez se subdividem em Fluidos Independentes do Tempo e Fluidos Dependentes do Tempo. Essas divisões referentes aos fluidos reais são apresentadas na Figura 29.

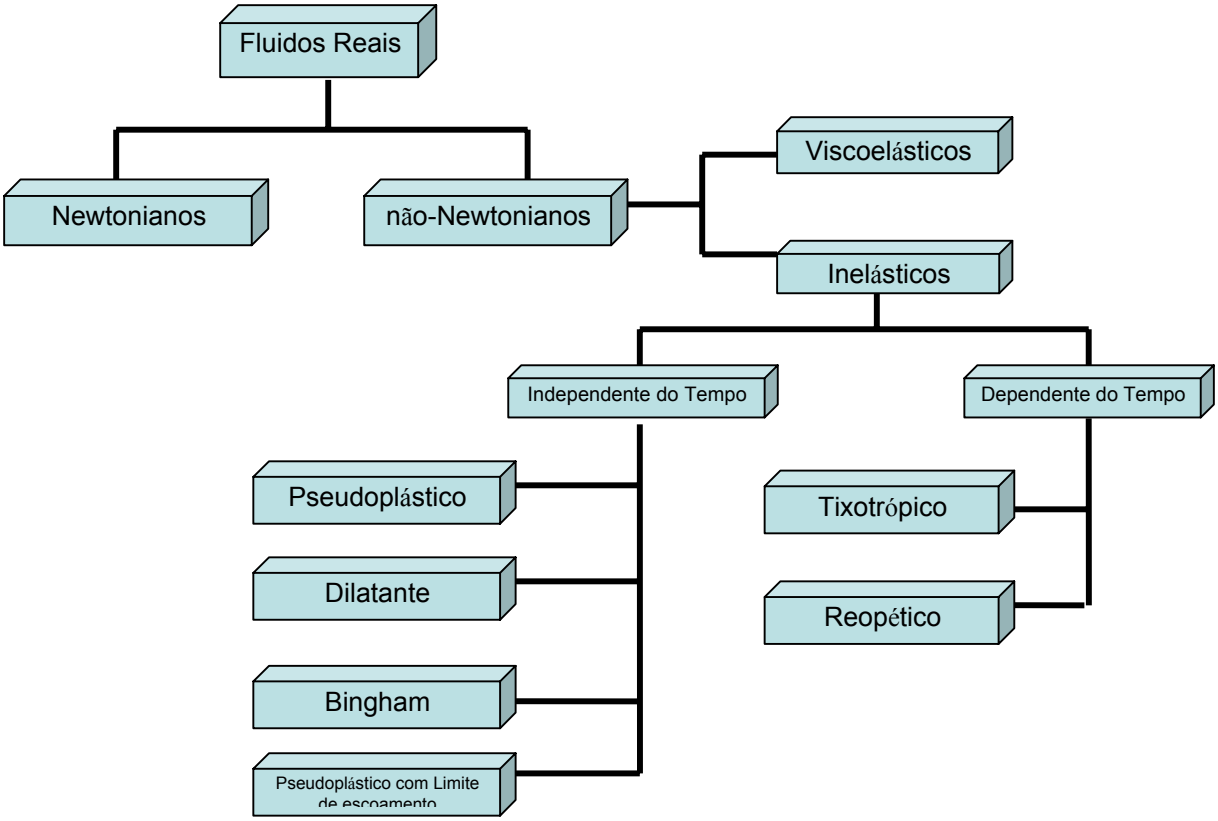


Figura 29: Diagrama de bloco da classificação reológica de fluidos reais

Fonte: Adaptado de MOTHÉ *et al*., 2006.

5.1.3.1 Fluidos Independentes do Tempo

Os fluidos independentes do tempo são aqueles cuja viscosidade depende somente da taxa de cisalhamento e também são chamados de “independentes do tempo de cisalhamento”.

- **Fluidos Pseudoplásticos**

Nos fluidos pseudoplásticos ocorre a diminuição da viscosidade com o aumento da velocidade de cisalhamento. Esse fato pode ser explicado pela orientação das moléculas na direção do fluxo, o que torna a resistência ao escoamento cada vez menor [CORREIA, 2006].

Em soluções poliméricas, além da orientação das macromoléculas na direção do fluxo, dois outros fatores contribuem para suas propriedades pseudoplásticas: o

primeiro é a modificação na forma de moléculas flexíveis, com a velocidade de cisalhamento, e o segundo é o efeito do fluxo no rompimento de interações intermoleculares. No caso de soluções diluídas, a orientação e a mudança na forma das moléculas podem explicar o comportamento pseudoplástico. Em soluções concentradas, o afrouxamento dos entrelaçamentos moleculares é o fator principal [CORREIA, 2006].

- **Fluidos Dilatantes**

Chamam-se dilatantes os fluidos em que se observa aumento da viscosidade com o aumento da velocidade de cisalhamento. O comportamento dilatante pode ser evidenciado em suspensões altamente concentradas, cujas partículas constituintes são irregulares e não se orientam facilmente, ou em polímeros fundidos onde há formação de cristais durante o processo de escoamento [SOARES, 1985].

Nos sistemas pseudoplásticos e dilatantes, a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação não é expressa por uma linha reta, porém é única, ou seja, para cada valor de τ só há um valor de $\dot{\gamma}$ correspondente, e vice-versa. Por esta razão, pode-se escrever a Equação 6 (Lei de Potências):

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \qquad [6]$$

onde, K é o índice de consistência, n é o índice de comportamento do fluxo. K e n são constantes obtidas graficamente. O n constitui uma medida de grau de desvio do comportamento newtoniano. Se n é igual a um, o fluido é newtoniano e K é igual ao coeficiente de viscosidade; se n é maior que um, observa-se espessamento do fluido, e este é dilatante; se n é menor que um, o fluido fica mais “líquido”, e é considerado pseudoplástico [CORREIA, 2006].

- **Fluidos com Limite de Escoamento**

Materiais com limite de escoamento necessitam de uma tensão de cisalhamento mínima para começarem a fluir. O limite de escoamento pode ser

explicado em termos de estrutura interna tridimensional, a qual impede o movimento para tensões inferiores a τ_0. Pode-se dizer que, quando as forças externas são inferiores às forças internas que formam a rede, o material se comporta como um sólido deformando-se elasticamente. Somente quando as forças externas são fortes o suficiente para destruir a rede, a estrutura entra em colapso, e o sólido passa a escoar como um fluido [CORREIA, 2006].

Dois tipos de fluido apresentam este tipo de comportamento: fluidos de Bingham e fluidos com Plasticidade. A principal diferença entre os dois está na região de escoamento, ou seja, após ser atingida a tensão crítica de escoamento (τ_0); para um fluido de Bingham, o líquido escoa mantendo uma relação constante entre a tensão e a taxa de cisalhamento; no caso de fluidos com Plasticidade, essa relação não é constante e o material se comporta como um fluido pseudoplástico.

Na Figura 30 são apresentados os tipos de fluidos independentes do tempo:

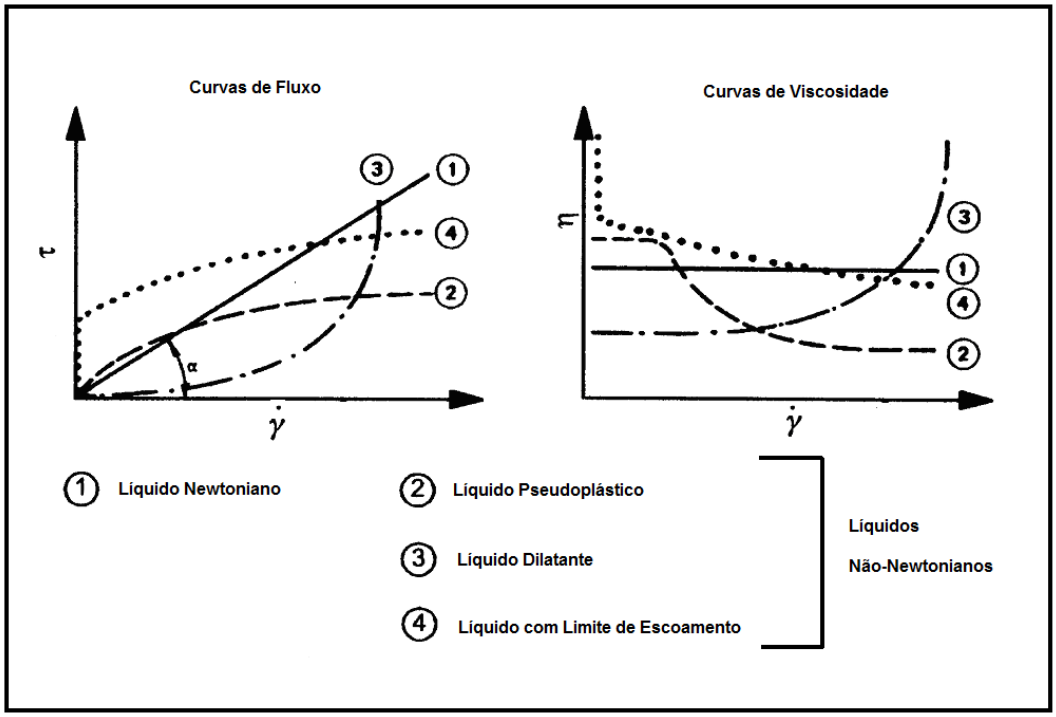


Figura 30: Comportamento de fluidos independentes do tempo

Fonte: Adaptado de MOTHÉ *et al*., 2006.

5.1.3.2 Fluidos Dependentes do Tempo

- **Fluidos Tixotrópicos**

Um sistema é descrito como tixotrópico quando um decréscimo nas suas grandezas reológicas como coeficiente de viscosidade ou módulo de elasticidade, ocorre reversível e isotérmico, com uma nítida dependência do tempo de atuação da deformação cisalhante. Sistemas deste tipo podem apresentar-se como sólidos, de baixo módulo de elasticidade, quando submetidos a baixas tensões. Sob agitação rigorosa, no entanto, esses materiais passam a se comportar como líquidos, permanecendo dessa forma enquanto permanecer a agitação. Quando esta é interrompida, e a dispersão mantida em repouso por algum tempo, observa-se que o sistema volta a adquirir sua rigidez original.

A curva de tixotropia é similar à da pseudoplasticidade enquanto a viscosidade aparente diminui à medida que a taxa de deformação aumenta. Difere dela, porém, quando a viscosidade aparente não depende só da taxa de cisalhamento, mas também do tempo [CORREIA, 2006].

- **Fluidos Reopéticos**

De modo semelhante a um fluido dilatante, um material reopético exibe aumento de viscosidade com o aumento da taxa de deformação. Porém a viscosidade aumenta com o tempo de cisalhamento, a uma variação constante da taxa de deformação. A reopexia é um espessamento dependente do tempo. A tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não são univocamente relacionadas, ou seja, existem dois valores de tensão de cisalhamento para cada valor de taxa de deformação e vice-versa. A Figura 31 mostra o comportamento de fluidos tixotrópico e reopético.

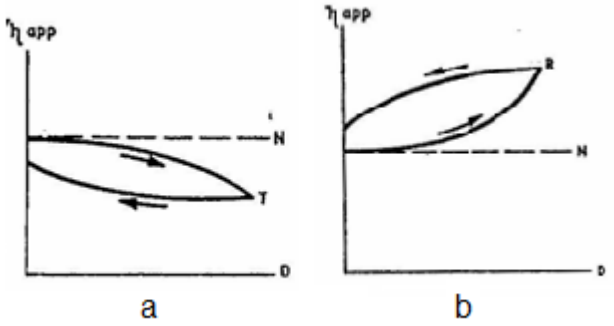


Figura 31: Comportamento de fluidos tixotrópico (a) e reopético (b)
Fonte: SCHRAMM, 2000.

5.1.4 Reologia de Ligantes Asfálticos

Os ligantes asfálticos são materiais de natureza complexa e podem apresentar comportamento elástico e viscoso, dependendo de fatores como temperatura, nível de tensão e tempo de atuação do carregamento, daí serem comumente referidos como materiais viscoelásticos. Um material viscoelástico combina o comportamento elástico, no qual o material armazena o trabalho aplicado e recupera sua conformação original após a remoção das cargas aplicadas, e o comportamento viscoso, no qual o material deforma permanentemente sob carregamento e dissipa o trabalho aplicado principalmente na forma de deformação permanente [FAXINA, 2006].

Segundo LU (2002), o betume [6] é um material viscoelástico, o qual apresenta um comportamento elástico e viscoso, dependendo da temperatura e do tempo. Em temperaturas muito baixas ou tempos de carga pequeno, o betume se comporta como um sólido elástico. Com um aumento significativo da temperatura ou aumento do tempo de carga, o betume comporta-se como um líquido Newtoniano e pode ser descrito como uma taxa de cisalhamento independente do valor da viscosidade.

[6] Betume, igual a asfalto, é definido como um material à prova d'água, aglutinante, completamente solúvel em tolueno, muito viscoso, quase com um comportamento de sólido a temperatura ambiente, podendo ser obtido pelo refino do óleo cru ou estar presente na natureza [ECS, 2000].

É importante entender a reologia dos ligantes asfálticos pelas seguintes razões:

- Permite diferenciar ligantes asfálticos obtidos de diferentes petróleos e por diferentes processos de refino;
- Orienta a seleção das temperaturas para as operações de usinagem e construção das camadas asfálticas;
- Permite determinar como as propriedades reológicas se relacionam com os defeitos de superfície [7].

Propriedades como viscosidade, rigidez, elasticidade, deformação ao longo do tempo (fluência) e taxa de relaxação são de grande interesse para estudar a reologia dos ligantes asfálticos. Por se tratar de material altamente termossensível, alguns parâmetros reológicos são empregados na caracterização destes materiais nas diversas faixas de temperatura que estão submetidos ao longo do processamento das misturas asfálticas (mistura em usina e compactação) e da vida útil dos pavimentos (temperaturas baixas, intermediárias e elevadas) [ANDERSON *et al.,* 1991].

[7] Defeitos de superfície são os danos ou deteriorizações na superfície dos pavimentos asfálticos podendo ser identificados a olho nu e seguindo uma classificação do DNIT 005/2003-TER-DNIT, 2003.

5.1.4.1 Índice de Susceptibilidade Térmica

VAN DER POEL (1954) *apud* LEITE (1999), observou que o ponto de amolecimento (PA) corresponde à temperatura em que qualquer CAP apresenta penetração 800. Também foi observado por Van der Poel que o ponto de ruptura Fraass corresponde à temperatura em que a penetração é igual a 1,5. O índice de suscetibilidade térmica também pode ser determinado pelo gráfico "Bitumen Test Data Chart", BTDC, (criado em 1965), a partir de uma paralela à reta de penetração versus temperatura, na região de serviço, por meio de um ponto marcado como ponto de origem no BTDC. A equação 7 expressa o cálculo do IST:

$$IST = \frac{500 \log PEN + 20PA - 1951}{120 - 50 \log PEN + PA} \qquad [7]$$

Onde: PEN = penetração a 25ºC, 100g, 5s em décimos de mm
PA = ponto de amolecimento em ºC

5.1.5 Modos de Operação do Equipamento Reômetro

São três os modos de realizar testes reológicos: em regime permanente, em regime oscilatório e em regime transiente. Eles se diferenciam quanto ao modo de aplicação da deformação à amostra [RHEOMETRICS, 1990]. O modo transiente não será discutido, visto que não foi utilizado nesta dissertação.

5.1.5.1 Reômetro em Regime Permanente

Em regime permanente, utiliza-se uma rotação contínua para aplicar uma deformação e fornecer uma taxa de deformação ou taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) constante. Quando uma taxa de cisalhamento constante é atingida, mede-se a tensão de cisalhamento (τ) correspondente. A razão $\tau / \dot{\gamma}$ fornece a viscosidade em

regime permanente de cisalhamento η ($\dot{\gamma}$). Geralmente, as medidas são realizadas em uma faixa de taxas de cisalhamento, para estudar o efeito do cisalhamento sobre a amostra [RHEOMETRICS, 1990].

Esse tipo de medida fornece informações importantes sobre tensão crítica, viscosidade, comportamentos pseudoplásticos e tixotrópicos e pode predizer como materiais se comportam em situações reais de processos como: bombeamento, agitação e extrusão.

5.1.5.2 Reômetro em Regime Oscilatório

Em testes em regime permanente, uma deformação é aplicada à amostra e a tensão resultante é medida. Quando se realiza um teste oscilatório com um reômetro rotacional, o rotor não está mais girando continuamente em uma direção, mas sendo girado, alternadamente, como uma função de tempo sinusoidal de pequeno ângulo (δ), para a direita e para a esquerda. O ângulo de deflexão do rotor é quase sempre pequeno, não mais do que 1°; sendo assim, amostras de fluidos viscoelásticos e mesmo de sólidos não serão mecanicamente perturbadas e nem suas estruturas internas serão rompidas durante um teste dinâmico [MOTHÉ *et al.,* 2006].

Os reômetros de cisalhamento dinâmico aplicam carregamento na forma de tensão ou de deformação, conforme o tipo de equipamento, a uma dada freqüência. Se o equipamento trabalha a tensão controlada, o sistema de aplicação de carga aplica um torque à amostra, de forma que ela esteja submetida à tensão escolhida para a realização do ensaio. Se o equipamento trabalha a deformação controlada, o sistema aplica uma deflexão angular à amostra, de forma que ela esteja submetida à deformação escolhida para a realização do ensaio.

Para sólidos que seguem a Lei de Hook, a tensão resultante é proporcional à amplitude de deformação, e a tensão e a deformação estão em fase. Para fluidos que seguem a Lei de Newton, a tensão e a deformação estão fora de fase com um ângulo de 90º. Em um material viscoelástico (aquele que apresenta propriedades intermediárias entre as do sólido de Hooke e as do fluido de Newton) as tensões resultantes oscilarão com a mesma freqüência angular (ω), mas não estarão em fase com a deformação, pois possui uma contribuição da parte viscosa e uma da

parte elástica. A tensão gerada pode ser, então, dividida em dois componentes: uma tensão elástica (τ'), que está em fase com a deformação, e uma tensão viscosa (τ'') que está 90° fora de fase com a deformação [RHEOMETRICS, 1990].

O módulo de armazenamento (G') representa o componente em fase do módulo complexo (G*), já o módulo de perda (G") representa o componente defasado do módulo complexo. As propriedades reológicas podem ser representadas tanto pela variação do módulo complexo (G*); do ângulo de fase (δ) em função da freqüência, sob temperatura constante, denominadas como curva mestre, ou pela variação de G* e δ em função a temperatura [FAXINA, 2006].

A razão da tensão elástica com a deformação é o módulo de armazenamento cisalhante (G') e a razão viscosa com a deformação, é o módulo de perda cisalhante (G''). O módulo de armazenamento (G') é o componente em fase de G*. Ele corresponde a relação entre a tensão, (tensão e deformação estão em fase) e o pico de deformação como a equação 8:

$$G' = \frac{\text{tensão quando } \delta = 0°}{\text{pico de deformação}} = G^* \cos\delta \qquad [8]$$

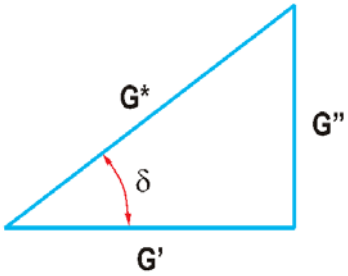
O módulo de perda (G") é o componente fora de fase de G*. Este representa a componente viscosa de G* e é igual à tensão, quando δ = 90º, dividida pela deformação de acordo com a equação 9:

$$G'' = \frac{\text{tensão quando } \delta = 90°}{\text{pico de deformação}} = G^* \operatorname{sen}\delta \qquad [9]$$

A razão entre a energia perdida e a energia armazenada em um ciclo de deformação é denominada tangente de delta, igual a equação 10:

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \qquad [10]$$

As várias relações entre os módulos complexo, de armazenamento e de perda e o ângulo de fase podem ser observadas na Figura 32 e nas equações 11,12 e 13 [FAXINA, 2006].



$$G' = G^* \cos\delta \qquad [11]$$

$$G'' = G^* \operatorname{sen}\delta \qquad [12]$$

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} \qquad [13]$$

Figura 32. Representação das relações entre G*, G’, G” e δ

Fonte: Adaptado de FAXINA, 2006.

5.1.5.3 Ligantes Asfálticos em Regime Permanente e Oscilatório

As propriedades reológicas dos ligantes asfálticos podem ser divididas em:

- Propriedades reológicas fundamentais - são fornecidas por ensaios que medem viscosidade aparente (medida no viscosímetro rotacional), viscosidade cinemática (medida no viscosímetro capilar), módulo complexo, ângulo de fase, módulo de armazenamento, módulo de dissipação e viscosidade complexa (medidas no reômetro de cisalhamento dinâmico - DSR), rigidez sob baixas temperaturas e taxa de relaxação sob baixas temperaturas (medidas no reômetro de flexão em viga - BBR);
- Propriedades reológicas empíricas - medidas de penetração (medido no penetrômetro), ponto de amolecimento (medido pelo "conjunto anel e bola" [8]), viscosidade Saybolt-Furol [9] (medido em viscosímetro Saybolt-Furol), resiliência (medido em "conjunto cuba e esfera" [10]), ductilidade [11] (medido no ductilômetro) e retorno elástico [12] (medido no ductilômetro).

[8] Conjunto anel e bola: refere-se ao ensaio empírico semelhante ao ensaio de ponto de fusão. A amostra de asfalto é moldada em um anel de latão. No centro deste anel é colocado uma esfera de aço com dimensões padronizadas. O conjunto é imerso em um banho aquecido. Quando a amostra amolece, a esfera e a amostra seguem em direção ao fundo de placa. A temperatura na qual a esfera toca o fundo da placa é o valor do ponto de amolecimento [ASTM D36, 2000].

[9] Saybolt é o nome do inventor e Furol: *fuel road oil* [ASTM 102-93; ABNT NBR 14756/2001].

[10] Conjunto cuba e esfera: consiste de uma cuba padronizada com ligante aquecido até tornar-se fluido para então ser vertido em uma cuba, que segue para um resfriamento. A amostra é submetida a um penetrômetro po 5s com carga de 75g. O valor da penetração da amostra é dado por (P). Após 20s é medido a recuperação do ligante, dado por (F). A resiliência (%) é obtida pela equação: (%)=P+100-F [ASTM D 5329].

[11] Ductilidade é a capacidade do material de se alongar na forma de um filamento [ABNT NBR 6293/2001].

[12] Retorno elástico pode ser feito em tração ou torção e mostra o efeito do aumento do teor de elastômero no asfalto modificado. Pode ser realizado a 10, 17 e 25ºC, com alongamento inicial de 20 ou 50 cm, quando realizado sob tração dentro de um ductilômetro [LEITE, 1999].

Estudos primários do comportamento viscoelástico dos ligantes asfálticos utilizaram ensaios de cisalhamento em regime transiente, com viscosímetros de placas paralelas deslizantes e reômetros dos tipos capilar e cone-placa. Nos ensaios atuais têm sido empregados os reômetros de cisalhamento dinâmico, em regime oscilatório conduzidos dentro de faixas de tensões ou deformações em que os materiais apresentam comportamento viscoelástico-linear [FAXINA, 2006].

Na faixa da região de viscoelasticidade linear, as propriedades reológicas variam pouco com os níveis de tensão ou de deformação e é aplicável o princípio de superposição tempo-temperatura. O princípio de superposição tempo-temperatura afirma que o efeito no aumento do tempo de carga (ou redução da freqüência) nas propriedades mecânicas do material é equivalente ao aumento da temperatura [CHRISTENSEN, 2003 *apud* FAXINA, 2006].

A determinação de parâmetros como o módulo complexo e o ângulo de fase, para caracterização reológica dos ligantes asfálticos, é feita por meio de ensaios dinâmicos empregando regime oscilatório. O módulo complexo (G*) representa a resistência total à deformação e o ângulo de fase (δ) representa a distribuição relativa desta resistência entre um componente em fase e outro defasado. O componente em fase é o componente elástico e pode ser diretamente relacionado à energia armazenada em uma amostra a cada ciclo de carregamento, ao passo que o componente defasado representa o componente viscoso e pode ser diretamente relacionado à energia dissipada a cada ciclo de carregamento [BAHIA & ANDERSON, *apud* FAXINA, 2006].

5.2 Ensaios Mecânicos

No Brasil, o método para dimensionamento de pavimentos desde 1966 é baseado no ensaio *California Bearing Ratio* (CBR). O CBR é um ensaio de capacidade de carga estático que compara os valores obtidos para os materiais em uso com um material padrão (brita graduada oriunda da Califórnia). O comportamento estrutural dos pavimentos pode ser observado a partir de estudos sobre a deformabilidade elástica ou resiliência dos materiais [BRANCO, 2004; SOARES, 2000].

A caracterização mecânica das misturas asfálticas utilizadas nesta dissertação foi realizada pelo ensaio de Resistência à Tração por compressão diametral (RT). No entanto outros dois ensaios, que serão vistos a seguir, Módulo de Resiliência (MR) e Vida de Fadiga, também muito utilizados para caracterizar misturas asfálticas.

Resistência a Tração

O ensaio de Resistência à Tração por compressão diametral (RT) foi desenvolvido pelo professor Lobo Carneiro, em 1943, para avaliar misturas de concreto-cimento e posteriormente passou a ser utilizado também para misturas asfálticas. Duas forças concentradas diametralmente opostas são aplicadas no corpo de prova e geram (perpendicular ao diâmetro) tensões de tração. A prensa para realização deste ensaio é uma prensa Marshall adaptada [BRANCO, 2004].

O valor de RT é dado pelas Equação 14:

$$RT = \frac{2F}{\pi DH} \ (kgf/cm^2) \qquad [14]$$

Onde: F é dada em unidade de força;
D e H são dados em unidade de distância

Módulo de Resiliência (DNER - ME 133/94)

O Módulo de Resiliência (MR) é definido como o módulo elástico de misturas asfálticas medido sob carga repetida e em Compressão Diametral. Este ensaio é realizado por compressão diametral com frisos de carga, com aplicação de carga durante 0,1 s e repouso de 0,9 s.

O MR para misturas asfálticas é dado pela relação entre a tensão de tração (σ_t) e a deformação específica recuperável total correspondente à tensão aplicada (ε_t), para este caso a 25ºC (Equação 15). A importância deste ensaio reside no fato de ser possível o cálculo de tensões e deformações em pavimentos para então, poder dimensioná-los.

$$MR = \left(\frac{\sigma_t}{\varepsilon_t} \right)_T \qquad [15]$$

Vida de Fadiga (por compressão diametral)

A vida de fadiga a tensão controlada é o número de aplicações de um certo valor de carga necessário para levar a amostra à ruptura. O ensaio de fadiga pode ser realizado a tensão ou a deformação controlada. A carga aplicada deve induzir tensões normais horizontais de 10% a 50% do valor de RT [PINTO, 1991]. Esta carga é aplicada com duração de 0,1 s e descanso de 0,9 s. A deformação aumenta até o rompimento completo da amostra. Para o caso da deformação controlada, a deformação é mantida constante e a tensão inicial é diminuída até o final do ensaio, que é convencionado por alguns autores como a diminuição do módulo de rigidez em 50% do valor inicial [EPPS & MONISMITH, 1969; BRANCO, 2004].

KIM *et al.* (2006) afirmaram que o trincamento por fadiga em pavimento de concreto asfáltico é considerado um dos quatro principais danos juntamente com afundamentos, rachaduras por temperaturas baixas e danos por umidade. Normalmente a quebra por fadiga inicia-se como micro rachaduras e são seguidos por um processo de propagação da rachadura.

O objetivo deste ensaio é simular a passagem de roda de um veículo no pavimento sendo extremamente importante, visto que a maioria dos defeitos encontrados em pavimentos brasileiros é devido ao fenômeno da fadiga [PINTO, 1991]. A vida de fadiga pode ser expressa pelas Equações 16 e 17:

$$N = K\left(\frac{1}{\sigma_t}\right)^n \quad [16]$$

$$N = K\left(\frac{1}{\Delta\sigma}\right)^n \quad [17]$$

Onde:

N = vida de fadiga;

σ_t = tensão de tração repetida atuante;

$\Delta\sigma$ = diferença entre as tensões de compressão e tração no centro da amostra;

K, n = constantes determinadas a partir dos resultados de laboratório, em escalas logarítmicas.

5.3 Análise Térmica

Análise Térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura [MOTHÉ & AZEVEDO, 2002].

As áreas de aplicação da análise térmica incluem os seguintes estudos: decomposição térmica; determinação de umidade, de voláteis, de resíduos e de teor de cinzas; oxidação térmica; cinética de reação de cura e cristalização; diagrama de fases; determinação de calor específico; determinação de transição vítrea, de fusão, tempo de armazenamento (*shelf-life*) [MOTHÉ & AZEVEDO, 2002].

As vantagens da Análise Térmica são muitas: necessita de uma pequena quantidade de amostra para os ensaios, variedade de resultados em um único gráfico, não há necessidade de preparo da amostra, e sua aplicabilidade ocorre em diferentes áreas, desde a alimentícia até a engenharia civil, dentre outras. São inúmeras suas vantagens por permitirem o estudo de diferentes tipos de materiais, que podem variar de orgânicos a inorgânicos; e o seu estudo se aplica nas áreas da química, termodinâmica, processos, cinética, corrosão, transferência de calor e massa, entre tantas outras.

Dentre as técnicas de caracterização podemos citar as mais utilizadas:

- Termogravimetria (TG)
- Termogravimetria Derivada (DTG)
- Análise Térmica Diferencial (DTA)
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

5.3.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria conceitua-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou transformação química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. É um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material como uma função da temperatura e/ou tempo [MOTHÉ & AZEVEDO, 2002].

A termogravimetria pode ser conduzida de três formas:

- Termogravimetria isotérmica, na qual a massa da amostra é registrada em função do tempo, a uma temperatura constante, como ilustra a Figura 33.

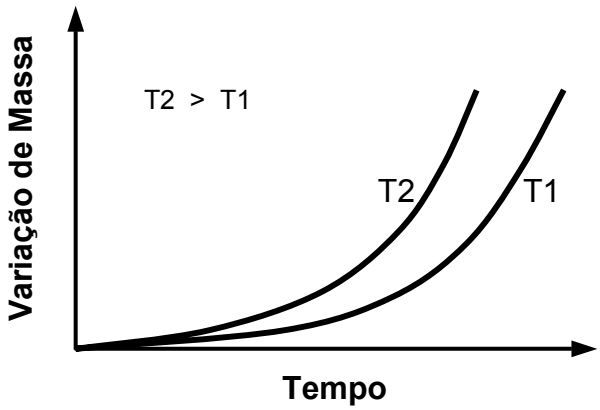


Figura 33: Termogravimetria isotérmica

Fonte: MOTHÉ & AZEVEDO, 2002.

- Termogravimetria semi-isotérmica, na qual a amostra é aquecida à massa constante, a cada série de aumento de temperatura, como ilustra a Figura 34.

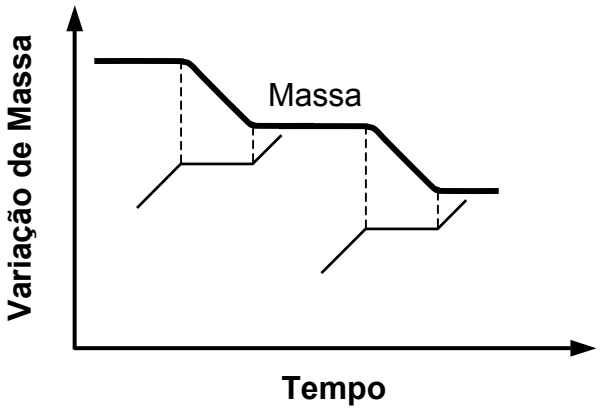


Figura 34: Termogravimetria semi-isotérmica

Fonte: MOTHÉ & AZEVEDO, 2002.

- Termogravimetria dinâmica, na qual a amostra é aquecida em um ambiente onde a variação da temperatura é pré-determinada, preferencialmente a uma velocidade linear, como mostra a Figura 35.

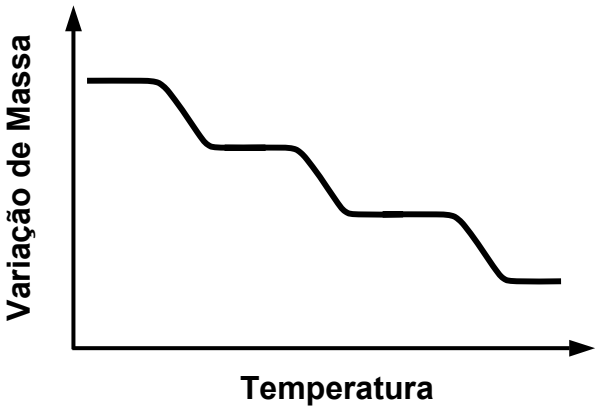


Figura 35: Termogravimetria dinâmica

Fonte: MOTHÉ & AZEVEDO, 2002.

A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por conseqüência, as propriedades físicas dos materiais. Portanto, a curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura. A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais. A estabilidade térmica necessita de ser considerada em termos do ambiente imposto ao material e das funções que ele deve executar [MOTHÉ & AZEVEDO, 2002].

5.3.2 Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria derivada foi desenvolvida com o objetivo de visualizar adequadamente as derivadas da curva de TG. A equação 18 corresponde à derivada primeira da TG. Dessa forma os picos encontrados na DTG registram os degraus apresentados pela curva da TG, sendo que a área dos picos é proporcional a perda de massa da amostra em cada um dos estágios como pode ser observado na Figura 36 [MOTHÉ & AZEVEDO, 2002].

$$\frac{dm}{dt} = f(T \; ou \quad t) \qquad [18]$$

Os picos mostrados nas curvas de DTG indicam a temperatura em que a velocidade de decomposição é máxima. É possível também, com o auxílio das curvas de DTG, determinar variações de massa que possam estar sobrepostas na TG, dificultando sua identificação.

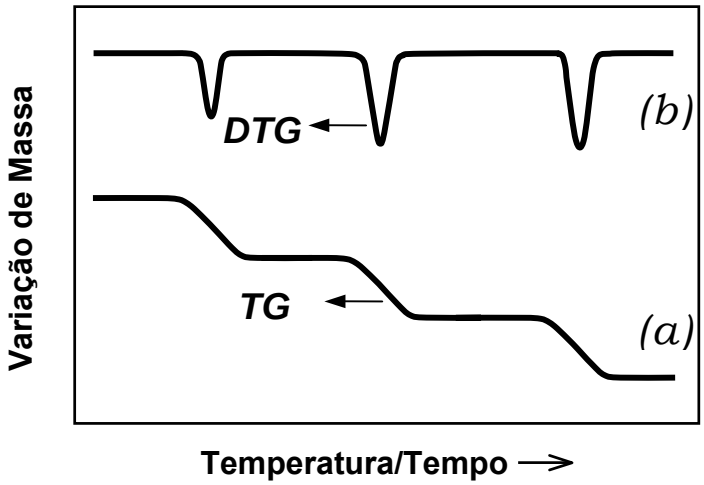


Figura 36: Comparação entre as curvas de TG (a) e DTG (b)

Fonte: MOTHÉ & AZEVEDO, 2002.

5.3.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica térmica na qual é medida a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), quando ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura [MOTHÉ & AZEVEDO, 2002].

Mudanças da temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas (endotérmica ou exotérmica) devido a mudanças de fase, fusão, vaporização, reações de desidratação, oxidação, reações de redução entre outras. As mudanças de temperatura ocorridas durante estas variações físico e/ou químicas são detectadas pelo método diferencial.

Uma curva típica de DTA apresentada na Figura 37 mostra quatro diferentes tipos de transições:

(a) transição de segunda ordem detectada com mudança horizontal na linha de base;

(b) pico endotérmico causado pela fusão ou transição da fusão;

(c) um pico endotérmico devido à reações de decomposição ou fusão;

(d) pico exotérmico causado por mudança da fase cristalina.

Como a área do pico é proporcional à mudança de calor envolvido, a técnica pode também ser útil para determinar o valor do calor de reação.

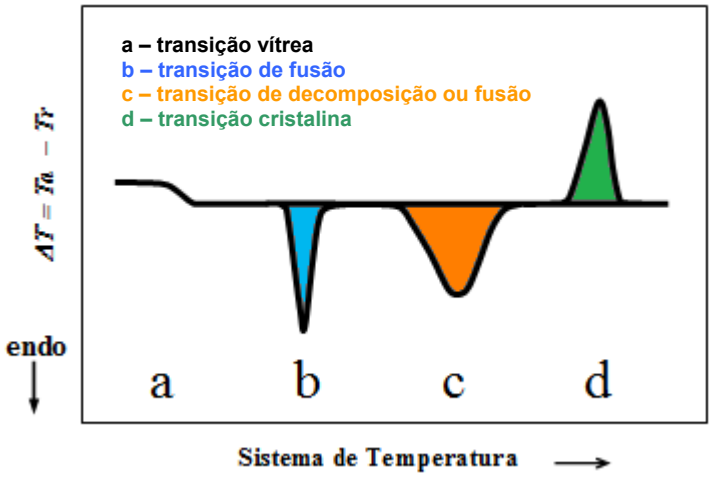


Figura 37: Curva típica obtida pela técnica DTA

Fonte: Adaptado de MOTHÉ & AZEVEDO, 2002.

5.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial pode ser definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica [MOTHÉ & AZEVEDO, 2002].

A técnica de DSC pode prover informações sobre:

- Temperatura de transição vítrea (T_g),
- Temperatura de fusão (T_m),
- Temperatura e tempo de cristalização,
- Calor específico,
- Pureza da amostra,
- Estabilidade térmica,
- Cinética de reação e outros.

Na Figura 38 é mostrada uma curva típica de DSC. O pico no sentido vertical crescente indica um aumento de entalpia, correspondendo a um evento endotérmico, enquanto a outra curva de sentido oposto, um pico exotérmico. No entanto dependendo do equipamento, o eixo referencial pode ser invertido.

A mudança da linha base significa uma mudança de fase, especialmente, a transição vítrea do material (T_g). A temperatura de transição vítrea corresponde ao valor médio da faixa de temperatura onde as cadeias da fase amorfa adquirem mobilidade. Em temperaturas abaixo da T_g, o material está no estado vítreo, não tendo energia interna suficiente para o deslocamento de uma cadeia em relação a outra por mudanças conformacionais [CANEVAROLO Jr. *apud* ARAÚJO 2003].

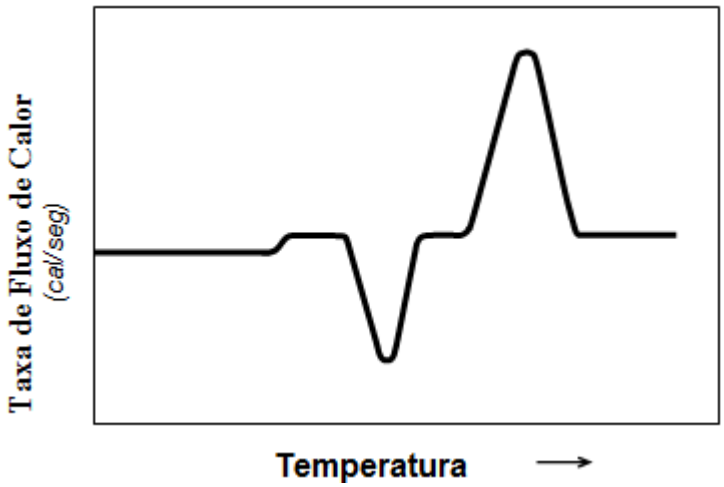


Figura 38: Curva típica obtida no DSC

Fonte: MOTHÉ & AZEVEDO, 2002.

5.3.5 Estudo Cinético de Decomposição Térmica

A determinação de parâmetros cinéticos envolve cálculos mais complexos na aplicação de modelos matemáticos, porém com o advento de “software” e pacotes eletrônicos pode-se realizar um estudo minucioso dos experimentos e materiais podem ser avaliados pelo cálculo da energia de ativação (E) de uma reação química até o tempo de estocagem (shelf-life) do material [MOTHÉ & AZEVEDO, 2002].

5.3.5.1 Método das Isoconversões

O estudo cinético consiste na determinação da fração decomposta (α), em função do tempo de reação (T) em processos nos quais a temperatura é mantida constante ou em processos nos quais a temperatura varia linearmente com o tempo. Na TG, a fração decomposta (α) é definida de acordo com a equação 19 [ARAÚJO & MOTHÉ, 2003]:

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_f} \qquad [19]$$

Onde*: m_o = massa inicial*

m_t = massa no tempo t

m_f = massa final

Em geral, a taxa de reação pode ser descrita em função de k(T) e f(α):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\, f(\alpha) \qquad [20]$$

Pela substituição da equação de Arrhenius k(T) = A.exp(E/RT) , a equação 20 fica:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \qquad [21]$$

Introduzindo na equação (21) a razão de aquecimento β = dT/dt, obtêm-se a equação 22:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{B}\exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \qquad [22]$$

Onde:
α = grau de conversão
f(α)= modelo cinético
A = fator pré-exponencial
T = temperatura em kelvin
R = constante universal dos gases
β = razão de aquecimento
E = energia de ativação

Integrando a equação (22):

$$G(\alpha) = \int_{0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{B} \int_{To}^{T} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \qquad [23]$$

G(α), na equação 23, representa o mecanismo da reação e o segundo termo da equação não apresenta solução analítica, podendo ser resolvido através de métodos numéricos aproximados. Para o cálculo desta integral, vários aproximações têm sido propostas, utilizando diferentes modelos cinéticos para determinação de parâmetros cinéticos por termogravimetria.

Com o software Thermokinetics pode-se realizar análise cinética model-free, baseados nas aproximações dos modelos: Ozawa-Flynn-Wall e Friedman.

5.3.5.1.1 Método de Ozawa-Flynn-Wall

O método de Ozawa-Flynn-Wall é um método de isoconversão usado para estimar as energias de ativação. O sucesso da aplicação desse método deve-se à expressão aproximada da integração da equação de Arrhenius [ARAÚJO & MOTHÉ, 2003; OZAWA, 2000a].

A técnica de termogravimetria é uma técnica muito útil para análise cinética de decomposição térmica em uma faixa de temperatura definida. São obtidas algumas relações à partir da repetições nas varreduras de temperatura. Dessa forma para realizar um estudo cinético de dados não isotérmicos, os métodos de isoconversão são os que podem fornecer parâmetros cinéticos confiáveis, como energia de ativação e fator pré-exponencial [OZAWA, 2000b].

Visto que o método de isoconversões necessita de no mínimo três razões de aquecimento diferentes; diversos valores para a Energia de Ativação (E) podem ser obtidos, à partir do gráfico log β versus 1000/T, para cada grau de conversão α.

Considerando $\alpha = \varphi(\theta)$, a equação 24 pode ser descrita:

$$\theta = \int_0^t e^{\frac{-E}{RT}} dt \qquad [24]$$

Resolvendo a integral, tem-se a equação 25:

$$\theta = \frac{Ea}{\beta R} p\left(\frac{E}{RT}\right) \qquad [25]$$

A função (*p*) é proposta por Doyle (1962) de acordo com a equação 26:

$$\log p\left(\frac{E}{RT}\right) = -2{,}315 - 0{,}4567\left(\frac{E}{RT}\right) \qquad [26]$$

Sendo θ constante para uma dada conversão é possível obter a equação do método de Ozawa-Flynn-Wall como mostra a eq. 27:

$$\log \beta + 0{,}4567\left(\frac{E}{RT}\right) = cte \qquad [27]$$

Realizando algumas aproximações matemáticas obtêm-se a equação 28 e na equação 29 temos o cálculo aproximado para a energia de ativação:

$$\frac{\partial \log \beta}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \cong -\left(\frac{0{,}457}{R}\right)E \qquad [28]$$

$$Ea \cong -18{,}2\left(\frac{\partial \log \beta}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right) \qquad [29]$$

5.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A radiação na região do infravermelho se refere à parte do espectro eletromagnético de comprimento de onda maior que a região do visível e menor que a região das microondas. A região da radiação do infravermelho, entre 4000 e 600 cm^{-1}, é muito útil. A energia da radiação nessa região é absorvida pela molécula orgânica e convertida em vibração molecular. A configuração de energia de absorção obtida é chamada de espectro de infravermelho. Em sua forma usual, ele é um gráfico de intensidades (% de transmitância ou absorbância) versus comprimento de onda ou freqüência de absorção. A unidade do comprimento de onda é o mícron (μ), igual a 10^{-3} mm. As freqüências geralmente são expressas em termos de número de ondas (□), cuja unidade é o recíproco em (cm^{-1}).

As intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). Transmitância é a razão da força radiante transmitida por uma amostra pela força incidente na amostra. Absorbância é o logaritmo na base 10 do recíproco da transmitância, $A=\log_{10}(1/T)$.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica que permite verificar, através de absorções em determinadas faixas de comprimentos de onda, a presença ou ausência de grupos funcionais que podem levar à estrutura molecular.

As duas áreas mais importantes para um avaliação preliminar estão nas regiões acima de 1350 cm^{-1} e na região entre 900-650 cm^{-1}. As bandas entre as regiões acima são, em geral, complexas, e são examinadas de acordo com o que é visto no espectro nas regiões de maior e menor energia.

No entanto a interpretação total de um espectro não é necessária. Muitas questões levantadas na interpretação de um espectro de infravermelho podem ser respondidas por dados obtidos com outras técnicas como espectrometria de massas, ultravioleta e ressonância magnética nuclear [SILVERSTEIN & BASOLER, 1964; CORREIA, 2006].

5.5 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Os primeiros conceitos sobre microscopia eletrônica de varredura foram propostos por Von Ardenne, na Alemanha em 1938 e por Zworykin nos EUA em 1943.

O princípio de funcionamento do SEM consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento [DUARTE *et al.,* 2003].

O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra como representado na Figura 39. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de ~1 μ m a ~6 μ m, dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise [http://fap01.if.usp.br, 2009]. A superfície da amostra deve ser recoberta com uma película de material condutor de eletricidade e calor (metalização).

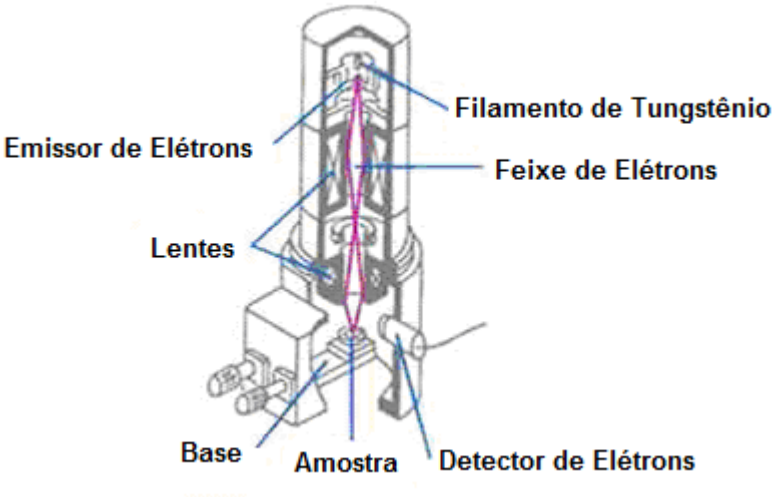


Figura 39: Corte ilustrativo em um microscópio eletrônico de varredura

Fonte: Adaptado de www.colegiosaofrancisco.com.br, 2009.

Capítulo 6

Materiais e Métodos

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Materiais e Equipamentos

Os ligantes asfálticos estudados neste trabalho foram:

- Cimento asfáltico de petróleo 40/2005, **CAP 40**, proveniente da REDUC, Refinaria de Duque de Caxias, no Rio de Janeiro;
- Lote SBS 440/2002, **SBS 440**, CAP + 3% copolímero de estireno-butadieno-estireno, proveniente da Refinaria de Duque de Caxias, no Rio de Janeiro.
- Lote 1861/2004, **L1861**, CAP + 0,5% de poli (ácido fosfórico), proveniente do petróleo Roncador da Bacia de Campos, no Rio de Janeiro;
- Lote 2000/2004, **L2000**, CAP + 1% de poli (ácido fosfórico), proveniente do petróleo Roncador da Bacia de Campos, no Rio de Janeiro;
- Lote 784/2005, **L784**, CAP + 3% de anidrido maléico, proveniente da Refinaria LUBNOR (Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste), no Ceará;

Tabela 11: Propriedades das amostras de ligantes asfálticos

Amostra	Densidade em 20/4ºC (g/ml)	Penetração em 25ºC,100g (dmm)	Ponto de Amolecimento (ºC)	Viscosidade 135ºC (cP)	%Enxofre	Metais (mg/Kg) Fe /V/ Ni	SARA
CAP 40	1,06	30	54	570	-	-/100/28	3% saturados 41% aromáticos 44% resinas 12% asfaltenos
SBS 440/02	1,07	52	51,4	720,8	-	-	-
L1861/04	1,03	66	50,6	356,7	0,94	-/51/24	-
L2000/04	1,03	102	46	233	0,932	-/60/40	-
L784/05	1,05	33	60,1	900	-	-/10/78	10% saturados 40% aromáticos 18% resinas 32% asfaltenos

A autora expressa seus agradecimentos ao Centro de Pesquisa Leopoldo A. Miguez de Melo (CENPES)/Petrobras pela doação das amostras de ligantes asfálticos.

Além dos equipamentos e vidrarias comuns aos laboratórios, foram usados na caracterização dos ligantes asfálticos os seguintes equipamentos apresentados nas Figuras 40, 41, 42, 43 e 44:

- Analisador Termogravimétrico, modelo SDT 2960 e Calorímetro, modelo DSC 2010, da marca TA Instruments[(a)]
- Espectrofotômetro Spectrum One FTIR Spectrometer, marca Perkin Elmer[(a)]
- Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo JSM-5610LV, marca JEOL[(b)]
- Prensa Marshall Elétrica, marca PAVITEST – Cap. 5000 kgf (sens 2,5 kgf) [(c)]
- Reômetro CVOR 200 DSR Bohlin Gemini, 200 ADS Rotonetic drive II, marca Malvern Intruments[(a)]

Figura 40: Equipamento de Análise Térmica da marca TA Instruments

A autora expressa seus sinceros agradecimentos às unidades citadas abaixo pela colaboração para realização desta dissertação:

[(a)] Departamento de Processo Orgânicos (EQ/UFRJ)

[(b)] Instituto de Macromoléculas Profa. Eloisa Mano (CT/UFRJ)

[(c)] Laboratório de Geotecnia e Pavimentação (DEC/UFS)

Figura 41: Espectrofotômetro da marca Perkin Elmer

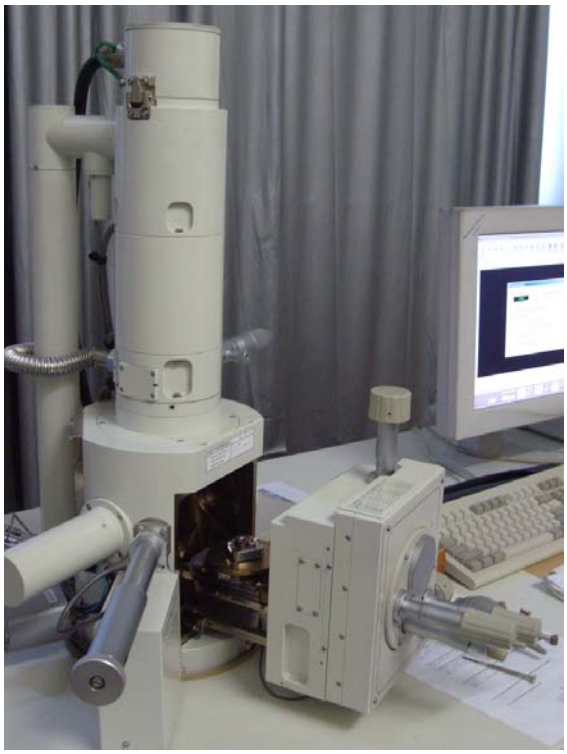


Figura 42: Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL

Figura 43: Prensa Marshall Elétrica da marca PAVITEST

Figura 44: Reômetro CVOR 200 DSR Bohlin Gemini da Malvern Instruments (acoplado a ETC, secador de ar comprimido, sistema de circulação, cilindro de nitrogênio)

6.2 Preparo dos ligantes

As amostras de ligantes asfálticos ao serem recebidas em latas de 2 Kg ou em béchers foram transferidas para embalagens de alumínio, como apresentado na Figura 45. Todas amostras foram aquecidas até 70ºC em banho maria, para que pudessem ser manuseadas.

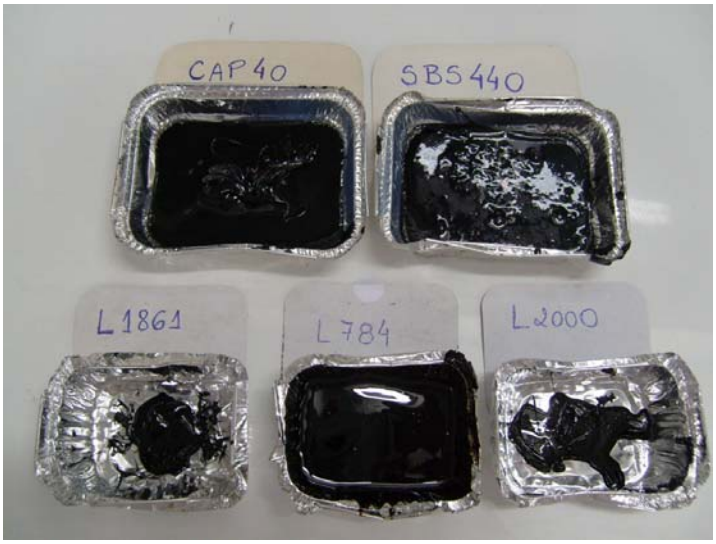


Figura 45: Amostras de ligantes asfálticos estudadas

6.3 Análise Reológica

Os ensaios reológicos foram realizados em um Reômetro CVOR 200 DSR Bohlin Gemini. A descrição do equipamento e das condições de análise são informadas a seguir.

6.3.1 Reômetro CVOR 200 DSR

As propriedades reológicas dos ligantes asfálticos foram determinadas por métodos dinâmicos que englobam o comportamento do material e a viscosidade pelos testes de viscosimetria; e a varredura da amplitude e varredura da freqüência no modo oscilatório. Os testes de viscosimetria e os testes oscilatórios foram realizados em um reômetro dinâmico cisalhante (DSR) da Bohlin CVOR 200, utilizando duas placas paralelas com geometrias de 8 mm e 25 mm de diâmetro com

gap (espaço entre as placas paralelas durante a análise) de 2 mm e 1 mm para cada geometria respectivamente. Para as análises, as amostras de ligantes foram aquecidas e colocadas em moldes de silicone de 8 e 25 mm de diâmetro. As placas e moldes utilizados se encontram na Figura 46. Assim que as amostras foram resfriadas e novamente se solidificaram, foram removidas dos moldes e posicionadas na placa superior do DSR. O procedimento utilizado para posicionamento da amostra encontra-se na Figura 47. A placa superior foi gradualmente abaixada de acordo com a programação pelo software Bohlin R6.50.5.7. O ligante é comprimido pelas placas e o excesso de amostra é retirado por uma espátula aquecida. A seleção da geometria para o teste é baseada nas condições operacionais, para temperaturas de -5 a 40°C o diâmetro normalmente utilizado é o de 8 mm, já para temperaturas de 40 a 80°C, o diâmetro usado é o de 25 mm.

As propriedades reológicas dos ligantes foram medidas em termos da tensão de cisalhamento, viscosidade, módulo de cisalhamento complexo (G*) e ângulo de fase.

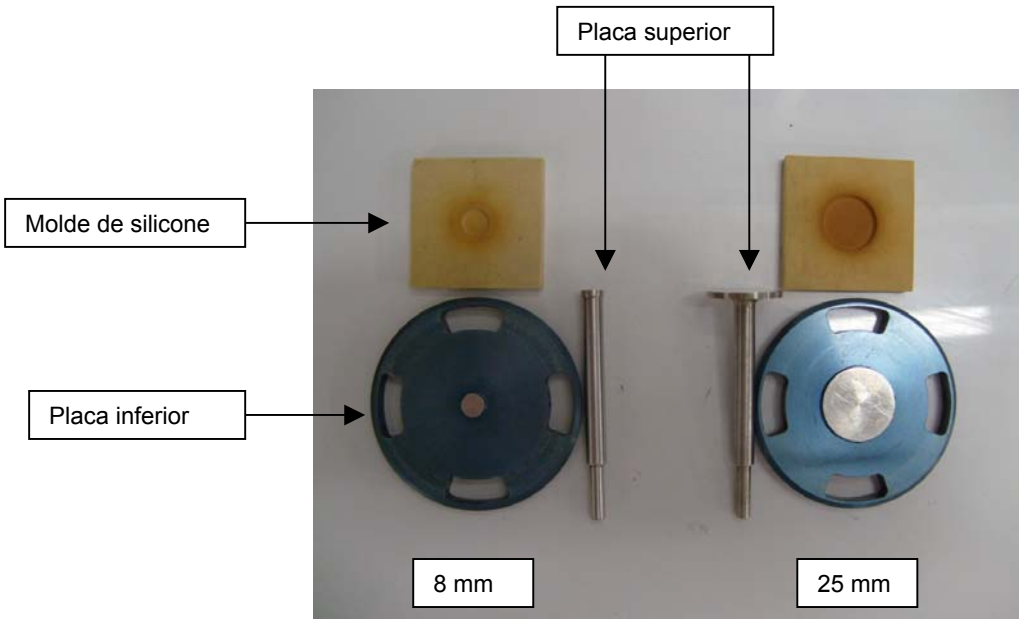


Figura 46: Placas paralelas e molde de silicone

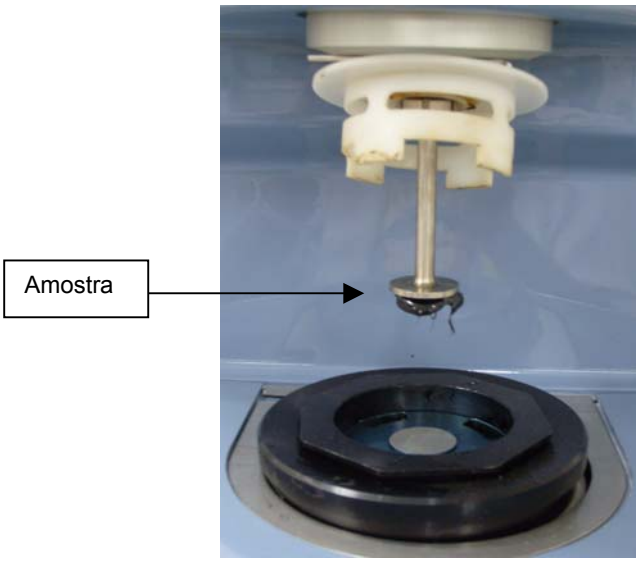


Figura 47: Posicionamento da amostra para realizar análise no reômetro

6.4 Análise Mecânica

6.4.1 Preparo das misturas

Densidade Máxima Teórica (DMT)

DMT pode ser definido como a razão entre a massa total de agregados e ligante asfáltico e a soma dos volumes de agregados, dos vazios impermeáveis, os vazios permeáveis não preenchidos e do total de asfalto. Este parâmetro pode determinar o valor da:

- Densidade efetiva do agregado;
- Absorção de asfalto pelo agregado (teor de asfalto efetivo; volume de vazios, Vv; massa específica de misturas asfálticas já compactadas em campo, dentre outros.)

A composição do corpo de prova com os ligantes e agregados é apresentado na Tabela 12:

Tabela 12: Composição dos corpos de prova para as misturas asfálticas

Amostra	**Ligante**		**Agregados**					
			Areia		**Brita**		**Seixo rolado**	
	Massa (g)	**(%)**	**Massa (g)**	**(%)**	**Massa (g)**	**(%)**	**Massa (g)**	**(%)**
Corpo de prova	66	5,5	344	28,35	1130	14,18	4029	51,97

Massa total dos ligantes: 66 g

Massa total dos agregados: 5503 g

Massa total do corpo de prova: 5569 g

6.4.2 Ensaio de Resistência a Tração por compressão diametral

O ensaio de resistência a tração (RT) por compressão diametral foi realizado de acordo com a Norma DNER-ME-138 (1994) nas misturas asfálticas preparadas. O período de acondicionamento dos corpos de prova foi de 4 horas em sala fechada sob a temperatura de 25ºC, antes da ruptura. A velocidade de deformação foi de 0,8 mm/seg = 48mm/min.

Para realização do ensaio de RT, o corpo de prova deve ser posicionado entre dois frisos metálicos, como mostra a Figura 48, para evitar que ocorram desvios no contato entre o corpo de prova e o prato da prensa em uma curvatura adequada.

A aparelhagem utilizada para a realização deste ensaio:

- Prensa Marshall elétrica (da Pavitest) com sensibilidade igual a 2,5 kgf (capacidade 5000Kgf);
- Sistema de refrigeração capaz de manter a temperatura de ensaio (25ºC);
- Paquímetro para medição das dimensões dos corpos de prova .

Para a execução do ensaio normalmente faz-se a medida da altura (H) e o diâmetro (D) do corpo de prova com o paquímetro. Em seguida deve-se manter os corpos de provas em temperatura de 25ºC por pelo menos 2 horas. Os corpos de provas são posicionados entre dois frisos metálicos e deve ser feito um ajuste nos pratos da prensa de forma a manter a posição do corpo de prova. Pode-se aplicar uma carga progressivamente até que ocorra a ruptura do corpo de prova. Na Figura 49 é observado os corpos de provas após a ruptura. Então é realizado a leitura em um extensômetro (L) e multiplica-se o valor da leitura pela constante do anel dinamométrico da prensa utilizada para obtenção da carga de ruptura (F).

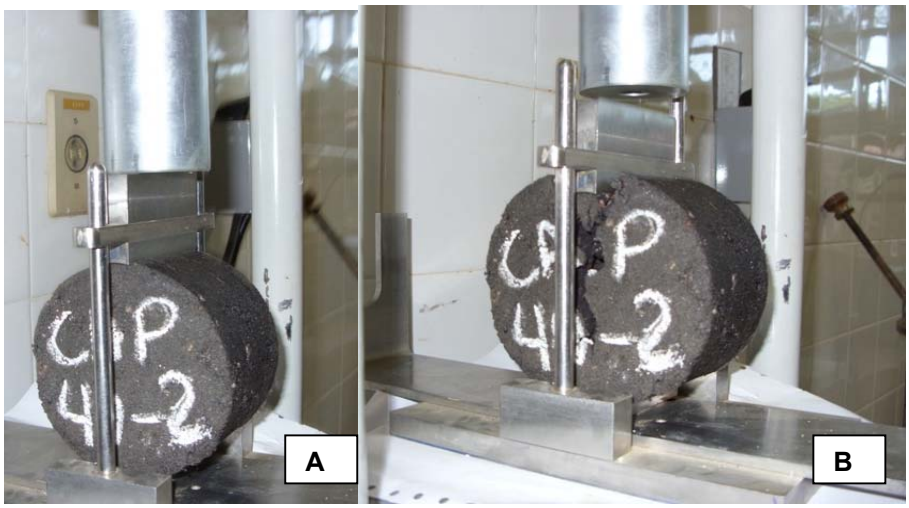


Figura 48: Corpo de prova antes (A) e após (B) o ensaio de resistência a tração

Figura 49: Corpos de prova das misturas asfálticas após o ensaio de resistência a tração

6.5 Análise Térmica

6.5.1 Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As técnicas de TG/DTG e DTA foram utilizadas para estudar a estabilidade e decomposição térmica das cinco amostras de ligantes asfálticos. As curvas de TG permitem uma avaliação do comportamento térmico dos ligantes puros e dos ligantes com agentes modificadores, e através de parâmetros cinéticos pode-se estudar a energia de ativação e o fator pré-exponencial desses materiais. Foi utilizado o Analisador Termogravimétrico, modelo SDT 2960, da marca TA Instruments. A variação de temperatura foi de 25ºC até 1000ºC, a 120mL/min em atmosfera inerte com três razões de aquecimento: 8, 10 e 12ºC/min para cada amostra, com massa de aproximadamente 5 mg. Os cálculos cinéticos foram realizados com o auxílio do programa Termokinetics 2 da Netzsch, utilizando os modelos de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall.

6.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC foi utilizada para verificar as transições térmicas existentes nos ligantes asfálticos e realizar uma possível comparação com os valores obtidos nas curvas mestres, pelo teste oscilatório de varredura de freqüência (realizado no Reômetro CVOR 200 da Bohlin). As amostras foram analisadas utilizando um Calorímetro 2010 da marca TA Instruments, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de nitrogênio de 30mL/min, massa da amostra em torno de 5 mg, razão de aquecimento de 10ºC/min, que foram aquecidas de na faixa de -50ºC até 200ºC.

6.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As amostras de ligantes asfálticos foram submetidas à análise no Espectrômetro modelo Spectrum one FTIR Spectrometer, da marca Perkin Elmer Co., (Norwalk, CT, USA) com comprimento de onda de 4000 a 650 cm^{-1}.

6.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para obter-se informações sobre a superfície dos ligantes utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Jeol, JSM - 561 OLV, Kyoto, Japão. As amostras de ligantes asfálticos foram recobertas com ouro e observadas no microscópio (Figura 50). As micrografias das superfícies recobertas foram obtidas com a aplicação de feixes de elétrons secundários de 15 KV.

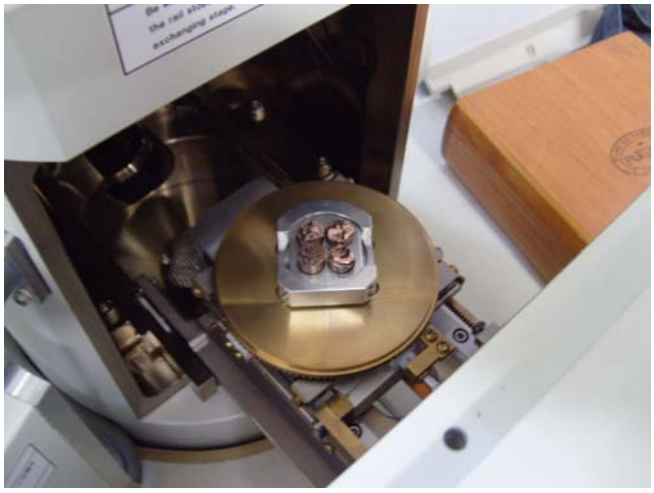


Figura 50: Posicionamento da amostra no SEM

Capítulo 7

Resultados e Discussão

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Análise Reológica

O estudo do comportamento reológico dos ligantes asfálticos, **CAP 40, SBS 440** (CAP + 3% copolímero de estireno-butadieno-estireno)**, L1861** (CAP + 0,5% de poli (ácido fosfórico)), **L2000** (CAP + 1% de poli (ácido fosfórico)), **L784** (CAP + 3% de anidrido maléico) foi realizado pelos ensaios do Índice de Susceptibilidade (IST) e testes nos modos de oscilação no equipamento Reômetro CVOR 200 DSR.

7.1.1 Índice de Susceptibilidade Térmica (IST)

O IST pode ser definido como a expressão que relaciona a variação da consistência com a temperatura na faixa de serviço em pavimentos de acordo com a PORTARIA nº 05, de 11 de março de 1993.

O IST da ordem de –2 a +1 identifica o CAP de uso rodoviário; de valor zero significa susceptibilidade adequada, e valores abaixo de –1,5 indicam CAP susceptíveis, que podem variar muito de consistência com a temperatura.

De acordo com a Tabela 13 podemos observar que todos os ligantes se encontraram dentro da faixa de -1,5< IST <1, e indicam que não são amostras susceptíveis a temperatura; sendo assim estes ligantes poderão ser utilizados na pavimentação de rodovias.

Tabela 13: Índice de susceptibilidade térmica dos cinco ligantes estudados

Amostra	Penetração (décimos de mm)	Ponto de Amolecimento (ºC)	IST
CAP 40	30	54,0	-1,32
SBS 440	52	51,4	-0,76
L1861	66	50,6	-0,37
L2000	102	46,0	-0,41
L784	33	60,1	0,098

7.1.2 Reômetro CVOR 200 DSR

A caracterização reológica das amostras foi obtida pelos ensaios no Reômetro CVOR 200 DSR com testes no modo oscilação para avaliar o comportamento dos ligantes em diferentes condições de tempo e temperatura em função da tensão ou deformação. No entanto, para a realização das análises reológicas foi necessário pelo menos 200g de cada amostra para a realização dos testes; lamentavelmente não houve disponibilização dos mesmos lotes em quantidades suficientes até o fechamento desta dissertação. Assim para os ensaios reológicos no Reômetro CVOR 200 DSR só serão apresentados os resultados obtidos para as seguintes amostras:

- Lote 40/2005, **CAP 40,** (cap puro);
- Lote SBS 440/2002, **SBS 440**, (cap + 3% copolímero de estireno-butadieno-estireno;
- Lote 2000/2004, **L2000**, (cap + 1% de poli (ácido fosfórico)).

A Figura 51 apresenta componentes elásticas e viscosas na temperatura de 5°C para os ligantes CAP 40, SBS 440 e L2000. Observa-se que a predominância do G' (módulo armazenamento) é maior na faixa de freqüência estudada (0,01 a 10 Hz) para o ligante CAP 40. Todas as amostras tendem a apresentar um comportamento mais elástico em baixas temperaturas. As amostras CAP 40 e SBS 440 apresentaram os maiores módulos (G' e G"), indicando serem as menos resistentes a trincas térmicas em baixa temperatura, ou seja 5ºC.

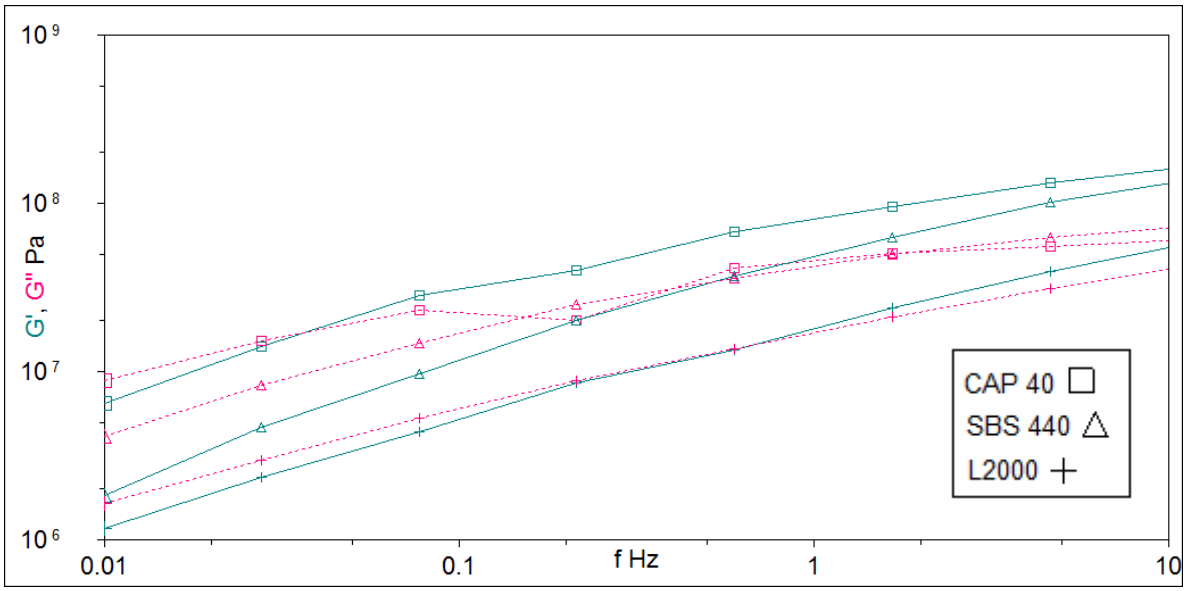


Figura 51: G' e G" *versus* freqüência para as 3 amostras de ligantes na temperatura de 5ºC

A varredura dos G' e G'' em função da freqüência, na faixa de temperatura de 10 a 40ºC, para os ligantes CAP 40, SBS 440 e L2000 são exibidas nas Figuras 52, 53 e 54, respectivamente. Diferente do que ocorreu na temperatura de 5ºC, o módulo de perda é predominante sob o módulo de armazenamento para todos os ligantes na faixa 10 a 40ºC.

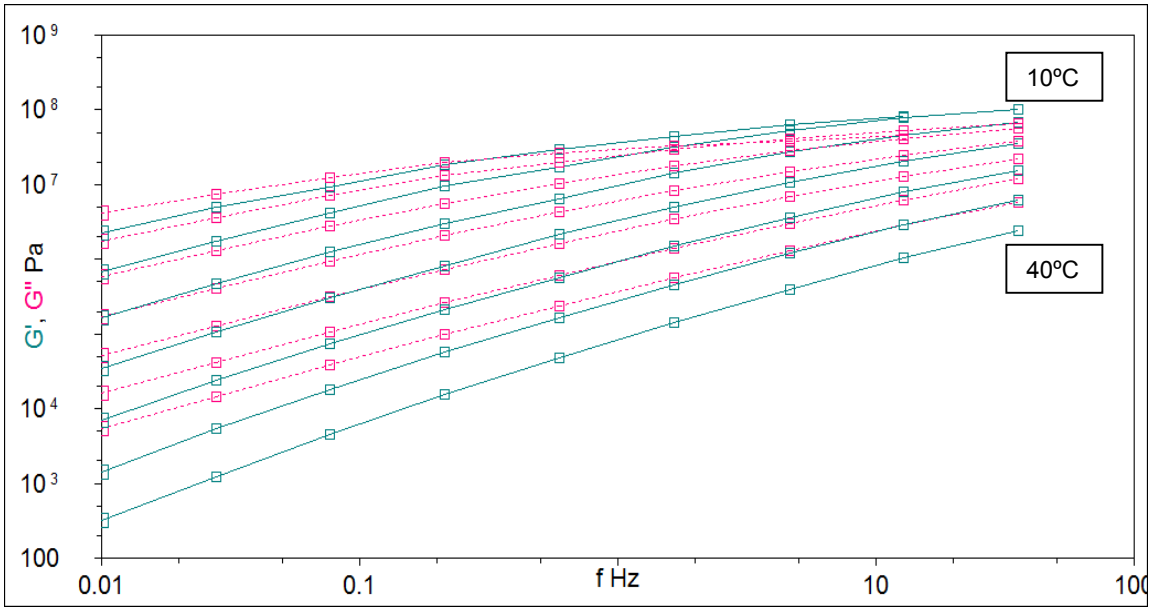


Figura 52: G' e G" *versus* freqüência para a amostra de CAP 40 na temperatura de 10 a 40ºC

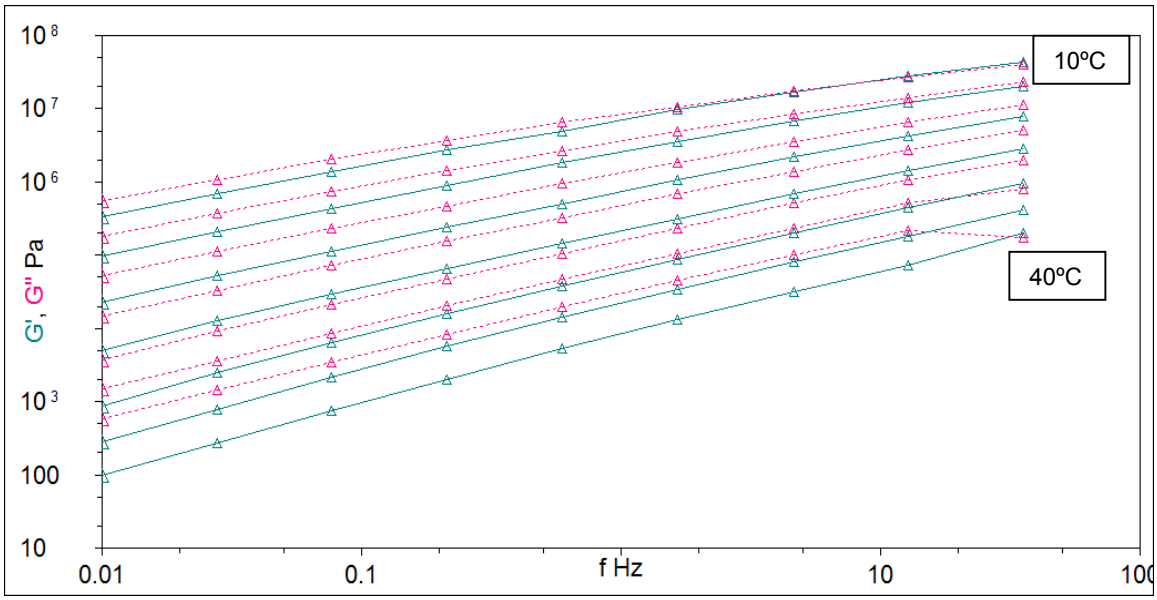


Figura 53: G' e G" *versus* freqüência para a amostra de SBS 440 na temperatura de 10 a 40ºC

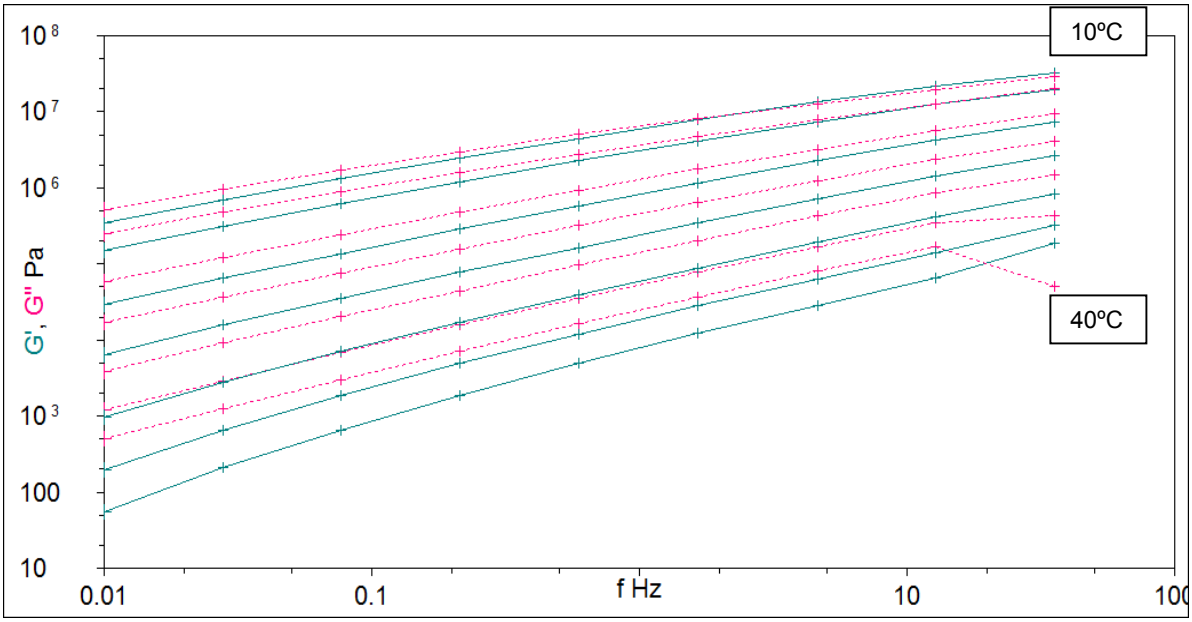


Figura 54: G' e G" *versus* freqüência para a amostra L2000 na temperatura de 10 a 40ºC

O comportamento reológico dos ligantes CAP 40, SBS 440 e L2000 também foi avaliado na faixa de temperatura considerada alta, de 45 a 65ºC, como mostram as Figuras 55, 56 e 57. Nesta faixa, fica mais evidente a predominância do módulo de perda para as três amostras.

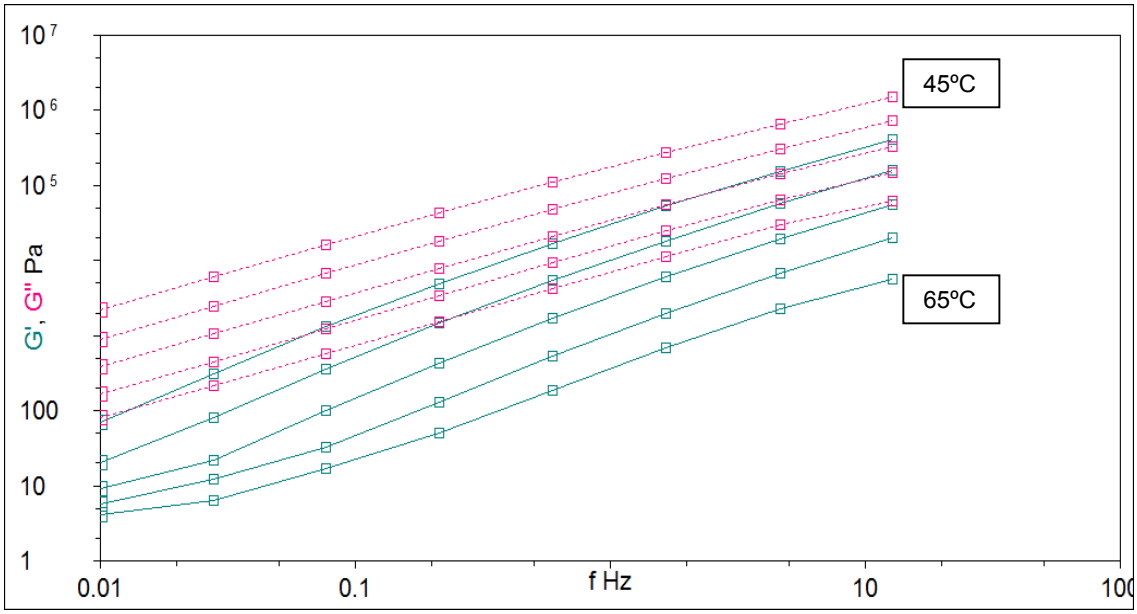


Figura 55: G' e G" *versus* freqüência para a amostra de CAP 40 na temperatura de 45 a 65ºC

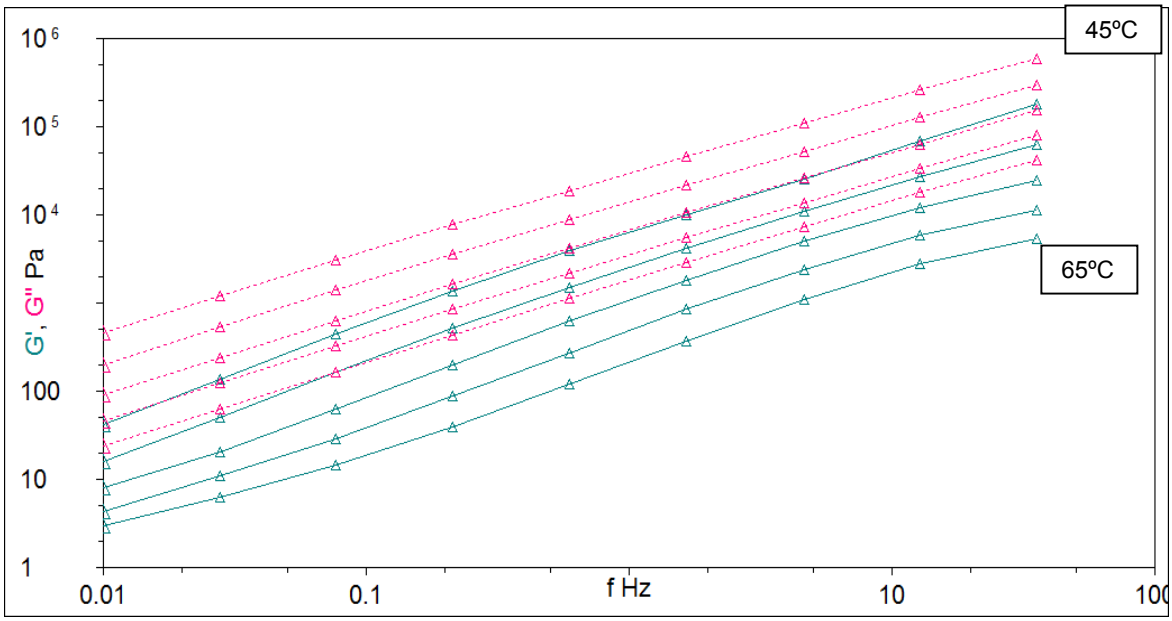


Figura 56: G' e G" *versus* freqüência para a amostra de SBS 440 na temperatura de 45 a 65ºC

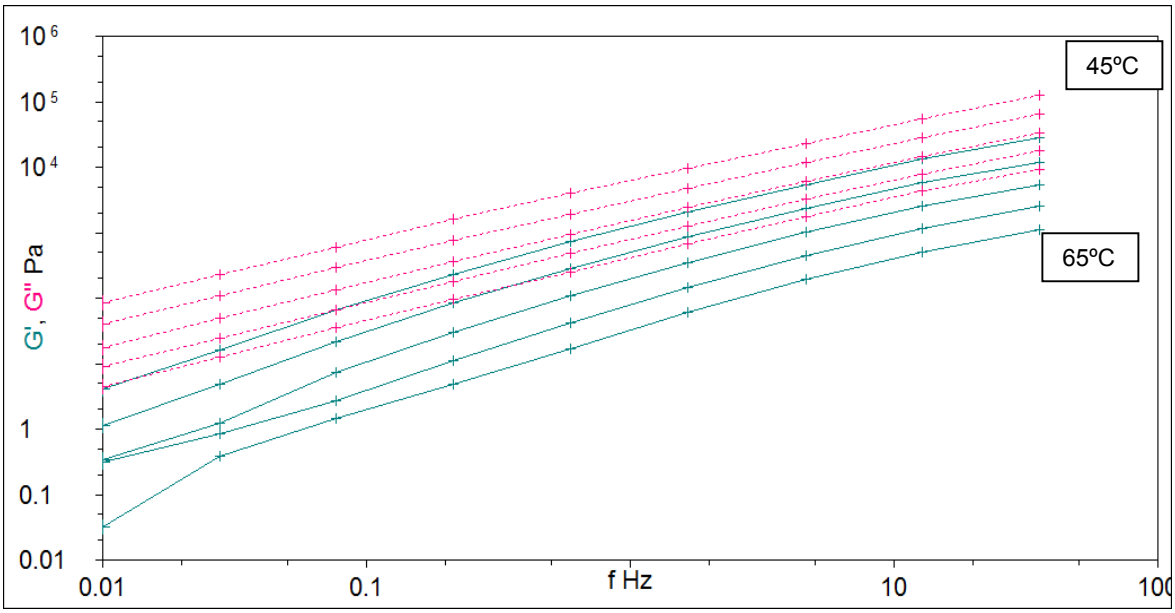


Figura 57: G' e G" *versus* freqüência para a amostra L2000 na temperatura de 45 a 65ºC

Segundo MEDANI & HUURMAN (2003) *apud* LIMA *et al*. (2008) a curva mestre para um polímero amorfo possui cinco zonas de comportamento reológico, (1ª zona de fluxo; 2ª zona de fluxo elástico; 3ª região do platô elástico; 4ª região de transição vítrea; 5ª zona vítrea) e explica as mudanças no comportamento molecular desses materiais nas condições de tempo e temperatura determinadas. Como o ligante asfáltico é um material viscoelástico, geralmente é possível observar as regiões da zona de fluxo elástico como mostra a Figura 58.

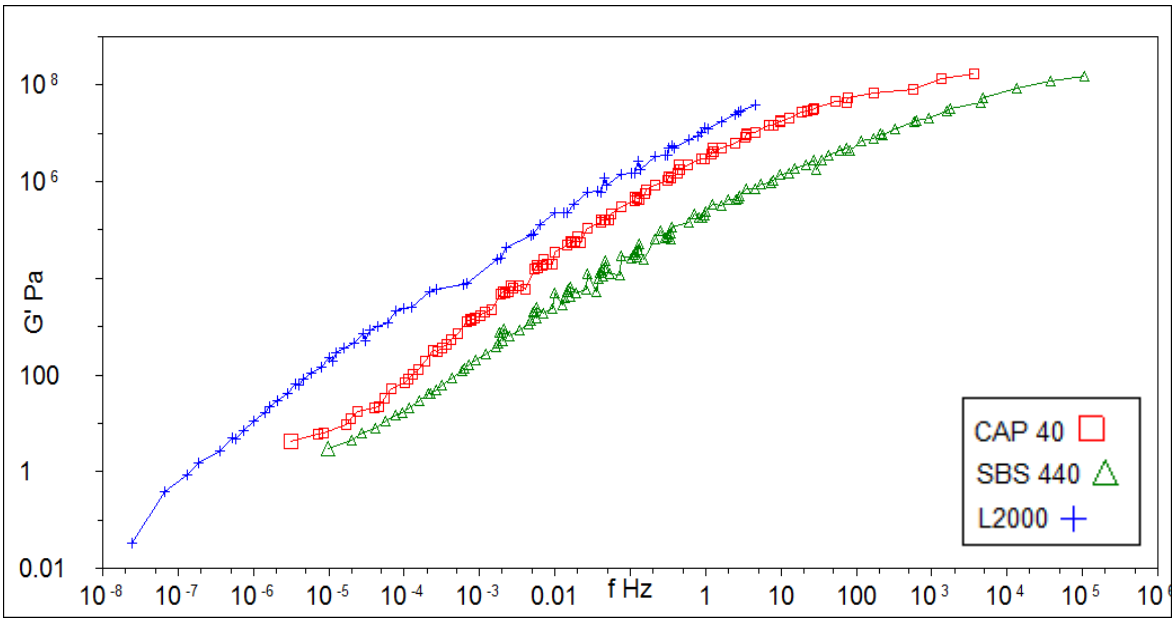


Figura 58: Curva mestre em função do G' das amostras de CAP 40, SBS440 e L2000, com temperatura de referência de 25ºC

As curvas mestre dos ligantes asfálticos, CAP 40, SBS 440 e L2000, são apresentadas em função do módulo complexo (G*), Figura 59; e do ângulo de fase (δ), (Figura 60), na temperatura de referência de 25ºC.

Pelas curvas das três amostras observa-se um aumento no módulo complexo (G*), na Figura 59. O L2000 é o ligante que apresenta maior resistência a deformação (até a frequência de 10 Hz).

Na Figura 60 é visualizado uma redução do ângulo de fase para as três amostras com o aumento da freqüência, mostrando o aumento da resposta elástica. Entre 1 e 10 Hz, a amostra que apresentou menor decréscimo no ângulo de fase foi a L2000, que possui poli(ácido fosfórico) em sua composição, sugerindo que esta é a amostra menos elástica.

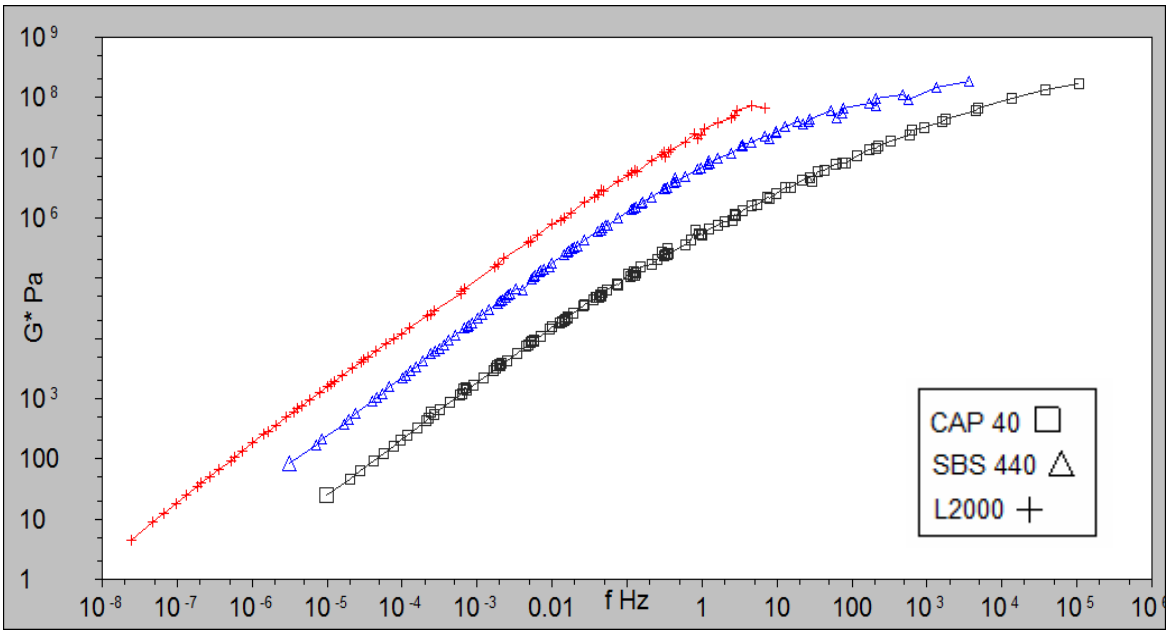


Figura 59: Curva mestre em função do G* das amostras de CAP 40, SBS440 e L2000, com temperatura de referência de 25ºC

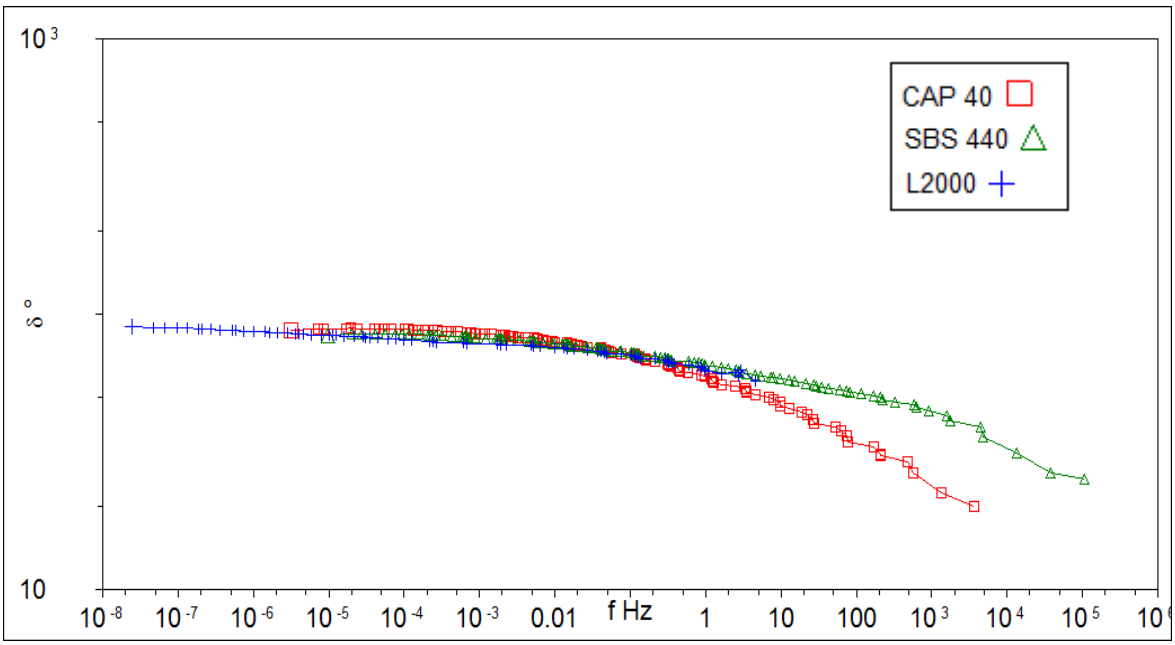


Figura 60: Curva mestre em função do ângulo de fase das amostras de CAP 40, SBS440 e L2000, com temperatura de referência de 25ºC

O Diagrama Black, (que pode ser considerado a região de impressão digital reológica) é ilustrado na Figura 61 para as três amostras de ligantes asfálticos CAP 40, SBS440 e L2000, na temperatura de referência de 25ºC. A amostra SBS possui valores ligeiramente menores de ângulo de fase do que as demais, sugerindo o maior amortecimento (damping), como esperado.

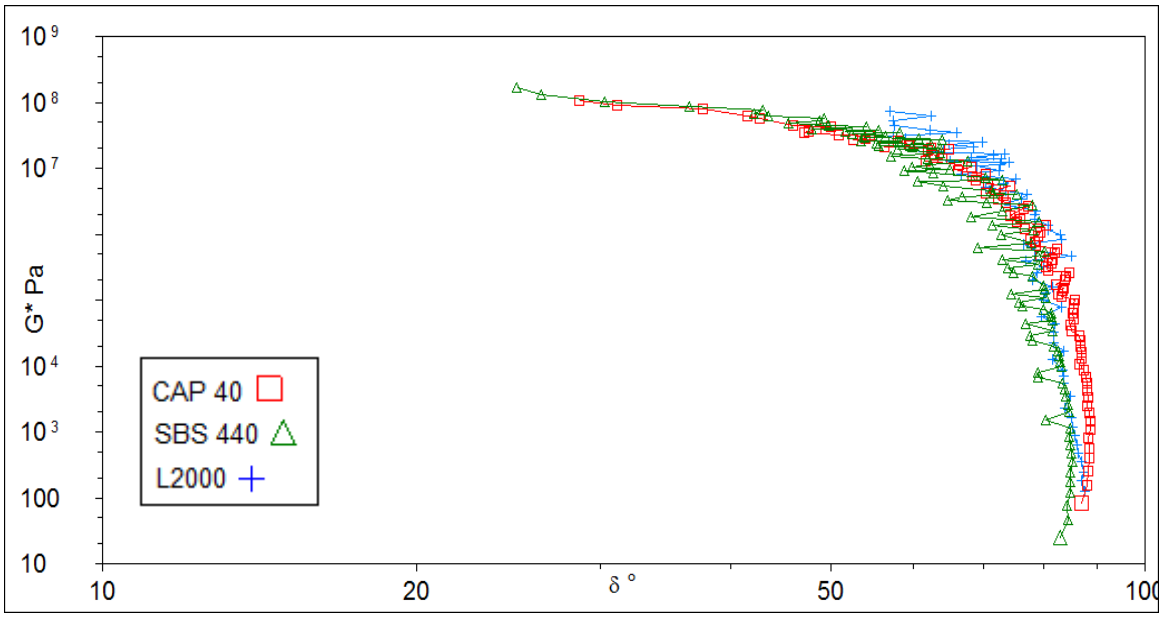


Figura 61: Diagrama Black das amostras de CAP 40, SBS440 e L2000, com temperatura de referência de 25ºC

7.2 Caracterização Mecânica

7.2.1 Resistência a Tração por compressão diametral

Para a realização dos ensaios de resistência à tração por compressão diametral foi necessário a quantidade de 1,0 Kg de cada ligante. Assim nas quantidades suficientes, ou seja de 1,0 Kg, somente foi possível a realização nos lotes abaixo mencionados:

- Lote 40/2005, **CAP 40,** (cap puro);
- Lote SBS 440/2002, **SBS 440**, (cap + 3% copolímero de estireno-butadieno-estireno;
- Lote 2000/2004, **L2000**, (cap + 1% de poli (ácido fosfórico)).

Os valores de resistência à tração por compressão diametral foram obtidos a partir de corpos de prova moldados na prensa Marshall elétrica. O ensaio foi realizado de acordo com a norma DNER-ME 138/94, na temperatura de 25°C, utilizando-se frisos de carga acoplados a guias para evitar desvios na posição do carregamento sobre a geratriz do corpo de prova. Os resultados obtidos para as misturas com os três ligantes deste estudo são apresentados na Tabela 14 e Figura 62.

Foi possível observar uma variação de 400% entre o maior e o menor valor para resistência à tração nos corpos de prova das três misturas ensaiadas, indicando haver influência dos agentes modificadores na estrutura do ligante. A mistura com CAP 40 apresentou os maiores valores (média de 1,97 MPa) enquanto que a mistura preparada com asfalto modificado por SBS 440 apresentou valores intermediários (média de 1,11 MPa) e a mistura preparada com asfalto modificado por 1% poli(ácido fosfórico) apresentou o valor mais baixo de 0,49 MPa.

Tabela 14: Valores para Resistência a Tração por Compressão Diametral (RT)

AMOSTRA	D (cm)	H (cm)	Força (kgf)	Força (N)	RT (MPa)
CAP-40 (1)	10,16	6,43	2026,72	20267,20	1,98
CAP-40 (2)	10,16	6,42	1998,04	19980,40	1,95
SBS-440 (1)	10,15	6,53	1070,72	10707,20	1,03
SBS-440 (2)	10,15	6,38	1185,44	11854,40	1,17
SBS-440 (3)	10,16	6,34	1147,20	11472,00	1,14
L2000	10,16	6,41	497,12	4971,20	0,49

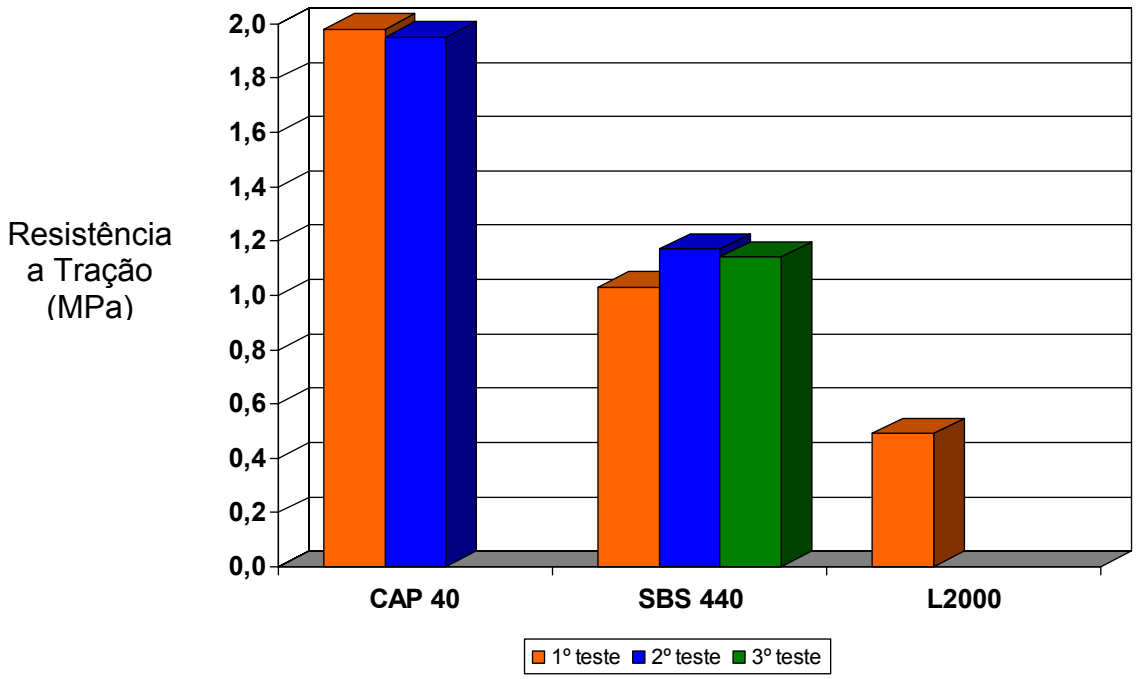


Figura 62: Análise da variação da resistência à tração em corpos de prova obtidos com a prensa Marshall para os ligantes CAP 40, SBS 440 e L2000

Os valores encontrados para resistência a tração de misturas asfálticas em outros estudos (PINHEIRO, 2004; MAGALHÃES, 2004), apresentaram valores inferiores (para CAP modificado com SBS: 0,9; 1,1; 1,0 e CAP puro: 1,52) aos encontrados neste trabalho.

7.3 Análise Térmica

As técnicas de análise térmica utilizadas nesta dissertação foram:

- Termogravimetria (TG)
- Termogravimetria Derivada (DTG)
- Análise Térmica Diferencial (DTA)
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

7.3.1 Termogravimetria, Termogravimetria Derivada e Análise Térmica Diferencial

O desenvolvimento da termogravimetria, termogravimetria derivada (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA) com suas aplicações, surgiram da necessidade de determinação da estabilidade e decomposição térmica; e transições térmicas principalmente dos materiais contidos nas amostras. O conhecimento de tais processos é de extrema importância para o monitoramento das formulações de ligantes asfálticos e das condições de processo dos materiais estudados.

As técnicas de TG, DTG e DTA foram muito úteis na caracterização térmica das amostras de **CAP 40, SBS 440** (CAP + 3% copolímero de estireno-butadieno-estireno)**, L1861** (CAP + 0,5% de poli (ácido fosfórico)), **L2000** (CAP + 1% de poli (ácido fosfórico)), **L784** (CAP + 3% de anidrido maléico).

As análises de TG, DTG e DTA das cinco amostras de ligantes asfálticos foram realizadas em um equipamento SDT 2960 da TA Instruments, sob atmosfera de nitrogênio, com massa da amostra de aproximadamente 5 mg para todos os ligantes, com razão de aquecimento de 10°C/min, aquecidas de 25 até 1000ºC. O fluxo de nitrogênio durante os experimentos foi de 120 ml/min.

Para o estudo cinético foram realizadas análises de TG/DTG e DTA das cinco amostras nas razões de aquecimento de 8, 10, 12°C/min.

A Figura 63 referente a amostra de cimento asfáltico puro, CAP 40, apresenta as curvas de TG/DTG e DTA. Na curva de TG foi observado apenas um estágio com temperatura inicial de decomposição de 320ºC (T_{onset}) e temperatura final de 504°C, com perda de massa de aproximadamente 80% sugerindo a decomposição de maltenos e asfaltenos. A curva de DTG confirmou o único estágio de

decomposição da TG e mostra a velocidade máxima de decomposição em 462°C. A DTA apresentou um evento endotérmico na temperatura em torno de 462°C, referindo-se a decomposição de asfaltenos.

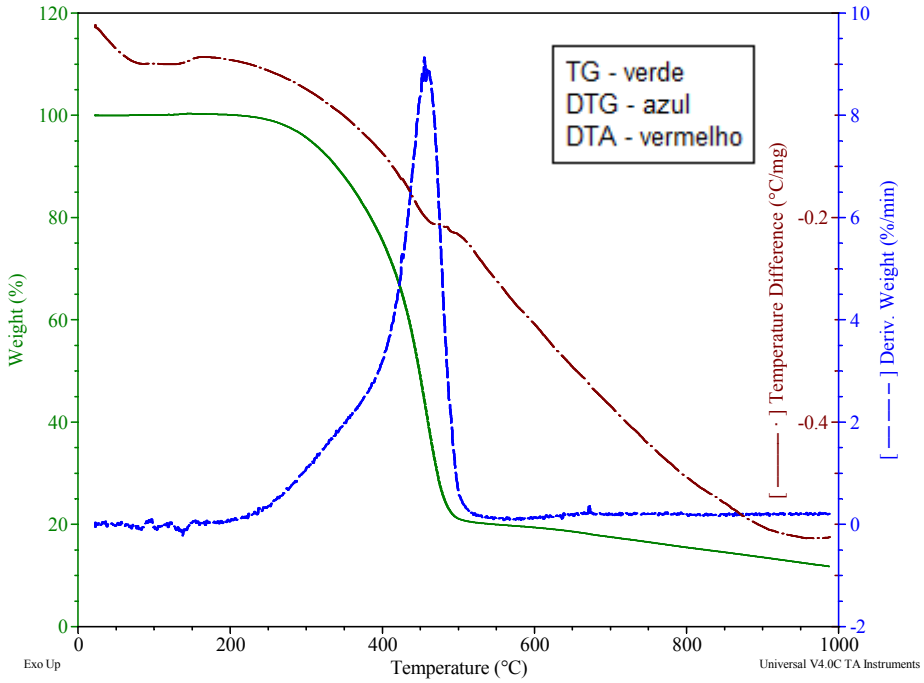


Figura 63: Curvas de TG/DTG e DTA da amostra de CAP 40

A Figura 64 descreve a estabilidade térmica e transições térmicas da amostra de cimento asfáltico modificado por 3 % de SBS (copolímero de estireno-butadieno-estireno). A curva de TG apresentou um único estágio de decomposição com T_{onset} em 345 °C e temperatura final de decomposição em 502ºC referente a degradação dos compostos naftênicos, aromáticos e asfaltênicos com perda de 83% da massa. A DTG confirmou o estágio mostrado pela TG com velocidade máxima de decomposição em 447ºC e nesta mesma temperatura um evento endotérmico suave foi observado no DTA.

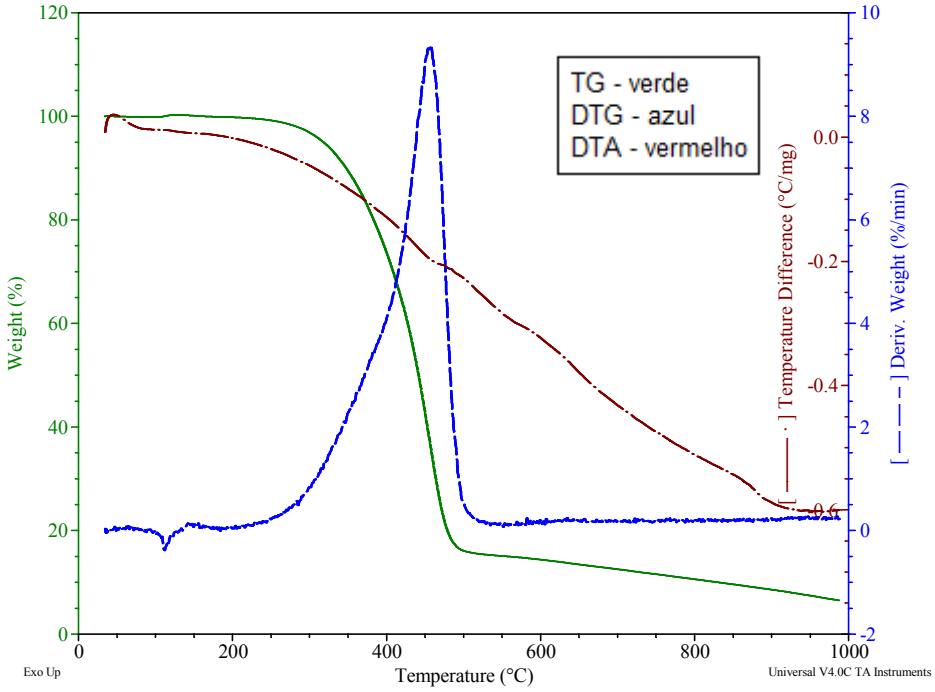


Figura 64: Curvas de TG/DTG e DTA da amostra de SBS 440

As curvas de TG, DTG e DTA para a amostra de cimento asfáltico modificado com 0,5% de poli (ácido fosfórico) podem ser visualizadas na Figura 65. A termogravimetria mostrou o estágio principal de degradação com a temperatura inicial (T_{onset}) de 366ºC e a temperatura final de decomposição em 508ºC referente a uma perda de massa de 84% sugerindo a degradação dos maltenos e asfaltenos. A curva de DTG apresentou sua velocidade máxima de decomposição em 457ºC. Dois eventos endotérmicos foram observados na DTA, em 457ºC e em torno de 700ºC sugerindo a presença de componentes fosfóricos.

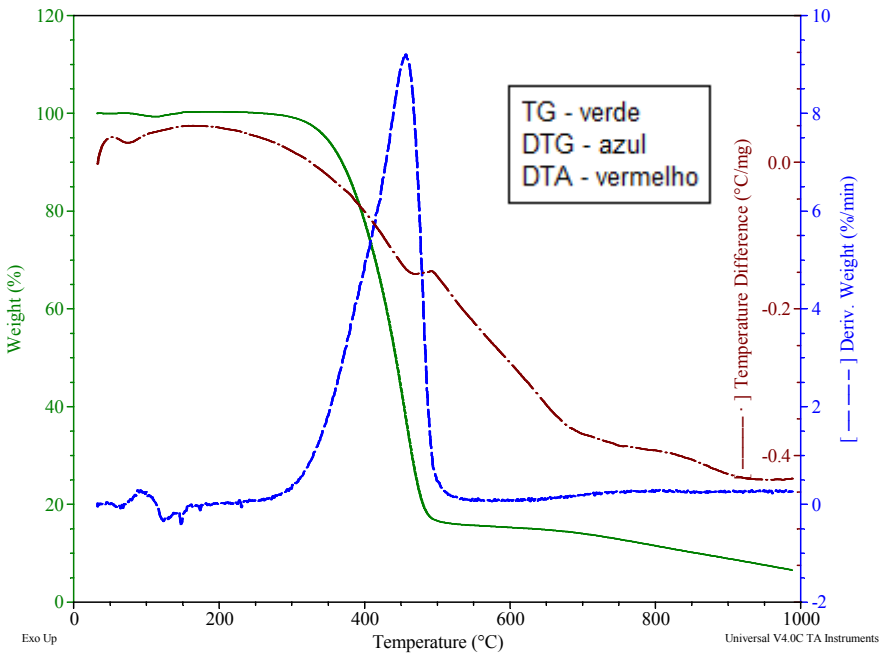


Figura 65: Curvas de TG/DTG e DTA da amostra de L1861.

A Figura 66 mostra as curvas de TG/DTG e DTA da amostra de cimento asfáltico modificado por 1% de poli (ácido fosfórico). Na curva de TG foi exibido um estágio principal de degradação na temperatura de 310ºC (T_{onset}) referente a decomposição das frações maltênicas e asfaltênicas, com temperatura final de decomposição em 491ºC, com perda de massa de 84%. A velocidade máxima de decomposição da DTG ocorreu em 464ºC. Foi possível observar em torno de 400ºC um ombro sugerindo a presença do PPA na curva de DTG. Dois eventos endotérmicos foram mostrados na DTA, o primeiro em 464ºC confirmando a degradação da matriz maltênica com asfaltenos e outro evento em torno de 700ºC referindo-se a presença de compostos fosfóricos.

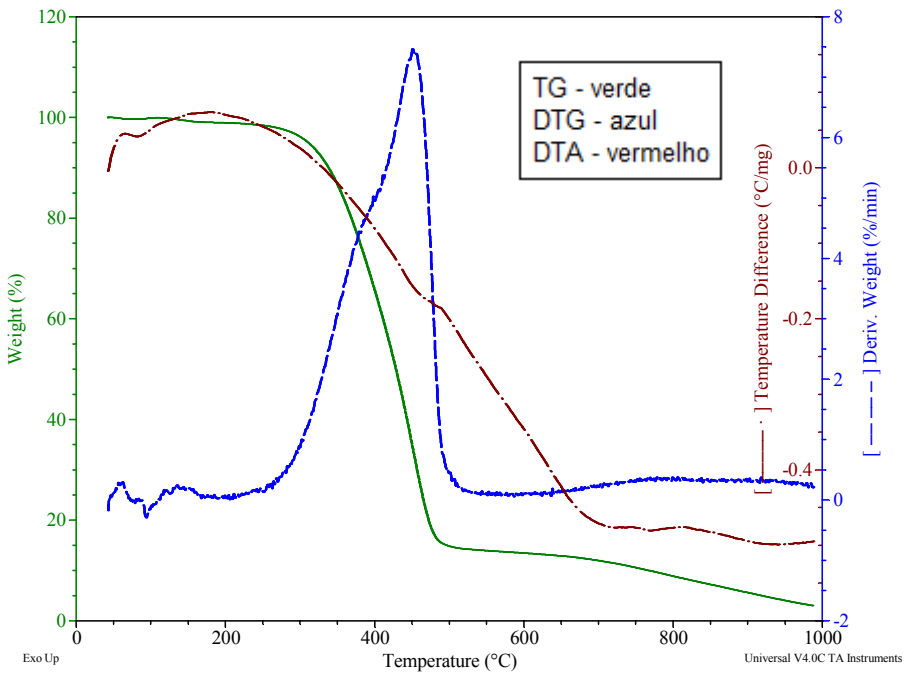


Figura 66: Curvas de TG/DTG e DTA da amostra de L2000

As curvas de TG/DTG e DTA da amostra de cimento asfáltico modificado com 3% de anidrido maléico é apresentada na Figura 67. A termogravimetria exibiu apenas um estágio de decomposição em 280ºC (T_{onset}) referente a decomposição das frações maltênicas e asfaltênicas, com temperatura final de decomposição em 508ºC. A perda de massa registrada pela TG refere-se a 84% da massa total da amostra. A curva da DTG ilustrou um ombro em 343ºC sugerindo a presença do anidrido e um estágio de decomposição em 460ºC referente a velocidade máxima de decomposição dos maltenos e asfaltenos. A curva da DTA apresentou um evento endotérmico em 473ºC.

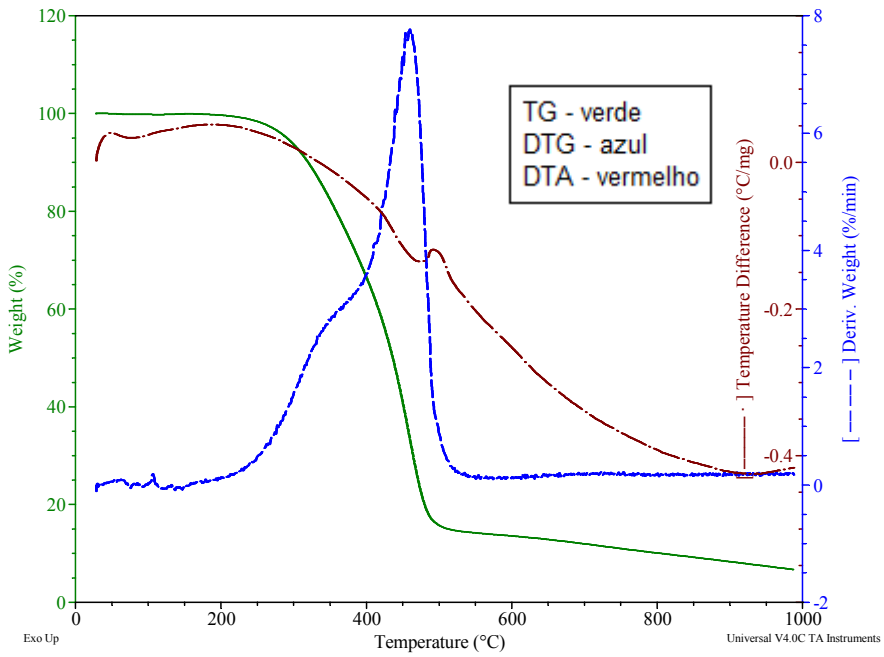


Figura 67: Curvas de TG/DTG e DTA da amostra de L784

A Figura 68 mostra uma comparação das curvas de TG para as cinco amostras de ligantes asfálticos, uma de cimento puro, uma modificada por elastômero, duas modificadas por PPA e uma por anidrido maléico. Todas as amostras exibiram um único estágio de decomposição similar. A amostra L1861 apresentou a maior estabilidade térmica dentre os demais ligantes. A amostra com maior percentual de resíduos foi a de cimento asfáltico puro, com 12%; seguido pela L1861, L784, SBS 440 e L2000 com 6,5%; 6,3%; 6% e 3% de resíduo, respectivamente.

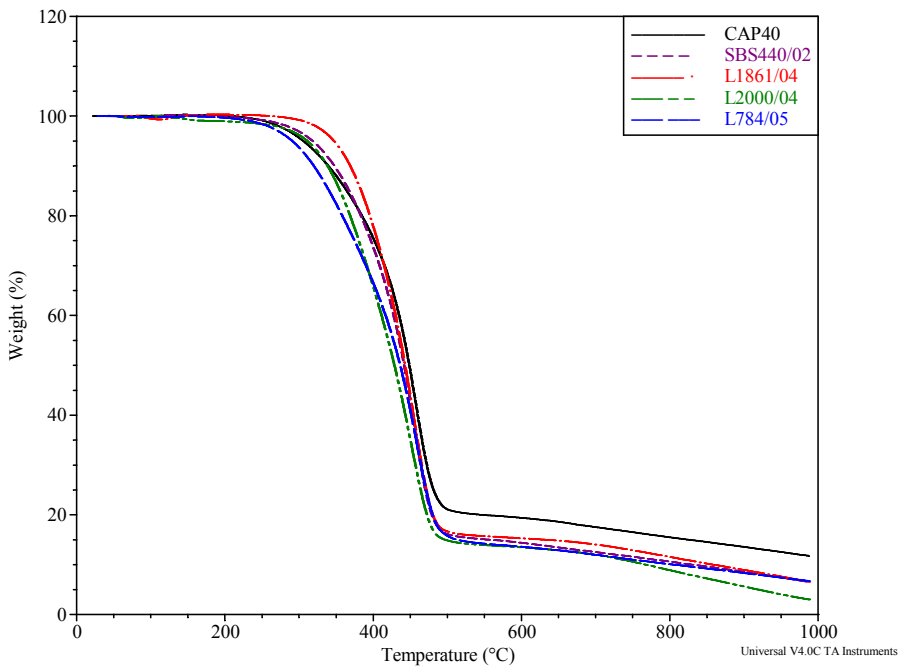


Figura 68: Comparação das curvas de TG para as cinco amostras de ligantes asfálticos

As curvas de DTG sobrepostas para os ligantes asfálticos apresentaram seus estágios principais de decomposição semelhantes na Figura 69. No entanto observa-se claramente a presença de ombros para as quatro amostras (excluindo o CAP 40), na faixa de temperatura de 275ºC a 410ºC, sugerindo a decomposição dos agentes modificadores de cada ligante.

A Figura 70 mostra as curvas de DTA sobrepostas das cinco amostras de ligantes asfálticos, ilustrando um evento endotérmico na faixa de temperatura de 447 a 473ºC. Os ligantes L2000 e L 1861 exibiram um evento endotérmico em torno de 700ºC sugerindo a degradação de componentes fosfóricos. A amostra SBS 440 também exibiu um evento endotérmico bem suave em 900ºC, sugerindo a presença de inorgânicos. Os eventos do DTA corroboraram com os encontrados na DTG.

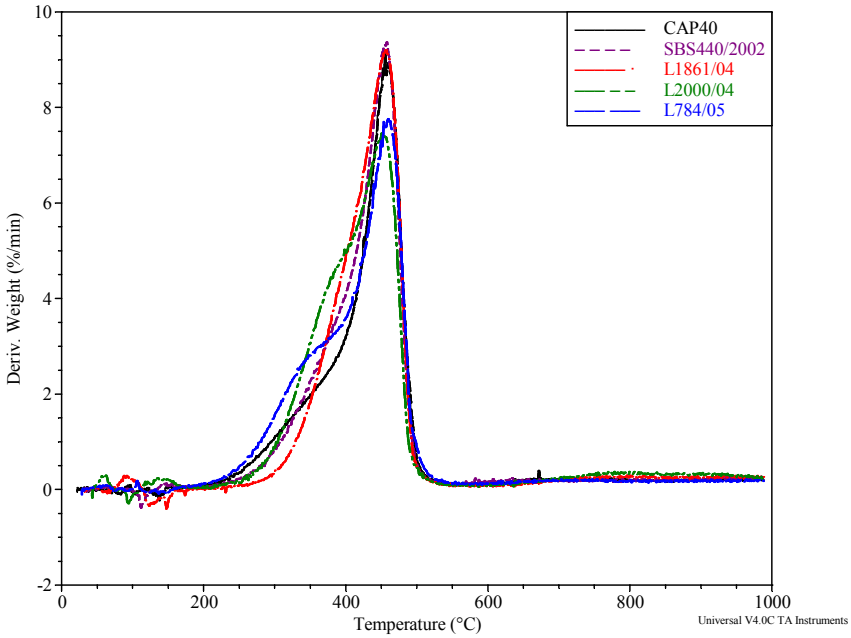


Figura 69: Sobreposição das curvas de DTG para as cinco amostras de ligantes asfálticos

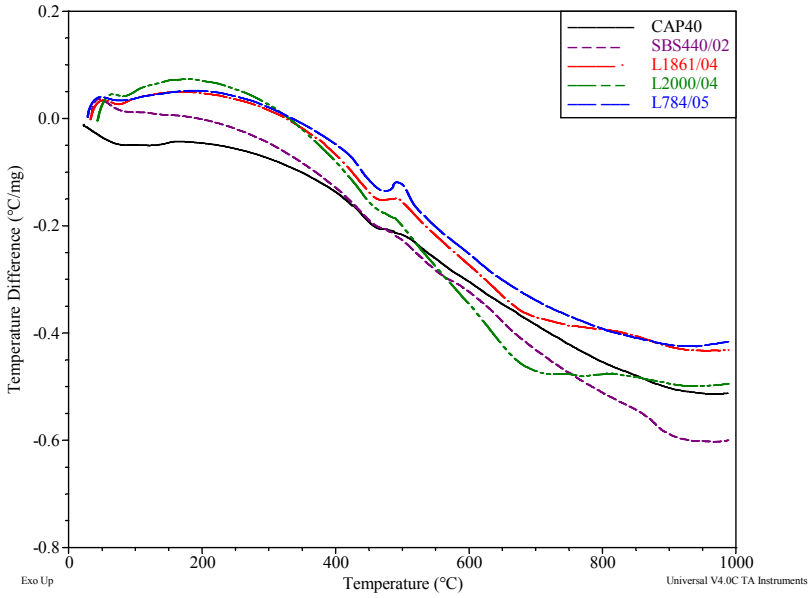


Figura 70: Sobreposição das curvas de DTA para as cinco amostras de ligantes asfálticos

A Tabela 15 apresenta um resumo dos resultados das curvas de análise térmica (TG/DTG e DTA). Cabe mencionar que para todas as amostras citadas ocorreu um comportamento térmico semelhante na temperatura máxima de decomposição, porém respostas diferentes para os primeiros estágios de decomposição. Também vale ressaltar que houve diferenças significativas na quantidade de resíduo a 1000ºC para as cinco amostras, sugerindo a presença de constituintes inorgânicos.

Tabela 15: Resumo dos resultados das análises de TG/DTG e DTA para as amostras de asfalto

Amostra	T_{onset} (ºC)	TFD (%)	Perda de massa (%)	TMD (ºC)	Eventos (ºC)	Resíduo a 1000ºC (%)
	(TG)	(TG)	(TG)	(DTG)	(DTA)	(TG)
CAP 40	320	504	78	462	Endo=462	12
SBS 440	345	502	83	447	Endo=447; 900	6
L1861	366	508	84	457	Endo=457; 719	6,5
L2000	310	491	84	464	Endo=464; 709	3
L784	280	508	84	460	Endo=473	6,3

TFD: temperatura final de decomposição

TMD: temperatura máxima de decomposição

Segundo dados da literatura (LUCENA et al., 2004; BENBOUZID & HAFSI, 2008), a termogravimetria de cimentos asfálticos puros e modificados apresentam apenas um estágio de decomposição em atmosfera de nitrogênio.

7.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de análise térmica, DSC, tem sido muito utilizada nas últimas décadas para estudar a microestrutura do betume relacionando com suas propriedades físicas (MASSON & POLOMARK, 2001), para identificar as frações responsáveis pelos efeitos térmicos T_g e frações cristalizáveis [PLANCHE *et al.,* 1998].

As transições térmicas das cinco amostras de ligantes asfálticos foram estudadas por DSC, que mede a temperatura e o fluxo de calor associados às transições térmicas do material. A Figura 71 apresenta a curva de DSC do CAP 40. Observou-se dois eventos endotérmicos, o primeiro em torno de 0ºC referente a T_m da água e entre 12,30 e 19,65ºC com entalpia de 14,24 J/g, referente a fusão de frações cristalizáveis.

Segundo diferentes autores, pela curva de DSC, além das transições térmicas normalmente observadas em ligantes asfálticos, referente aos hidrocarbonetos aromáticos e saturados (que não cristalizam), também podem ser visualizados os eventos endotérmicos que referem-se a porcentagem de frações cristalizáveis ou seja, os n-alcanos, também denominados de parafinas [BENBOUZID & HAFSI, 2008; LUCENA *et.al.,* 2004; MASSON *et.al.,* 2005; WU *et.al.,* 2008].

BRULÉ *et.al.* (1991) desenvolveram uma metodologia para quantificar essas frações cristalizáveis em asfalto, utilizando o valor de 200 J/g para a entalpia de fusão dos n-alcanos com cadeias de 30 a 40 átomos de carbono. O teor de frações cristalizáveis em cimentos asfálticos refere-se ao seu endurecimento em baixas temperaturas [LUCENA, 2005].

Pela equação 24 é possível obter a porcentagem de frações cristalizáveis, (%FC) na amostra:

$$\%FC = \left(\frac{\Delta Ho \times 100}{200} \right) \qquad [24]$$

Onde:

%FC = porcentagem de frações cristalizáveis

$\Delta Ho =$ entalpia relativa a dissolução das parafinas

Para o CAP 40, a porcentagem de parafinas é de %FC= 7,12%. Este valor é considerado alto, pois acima de 6% pode acarretar surgimento de trincas térmicas no pavimento a baixas temperaturas [BRULÉ *et.al.,* 1991].

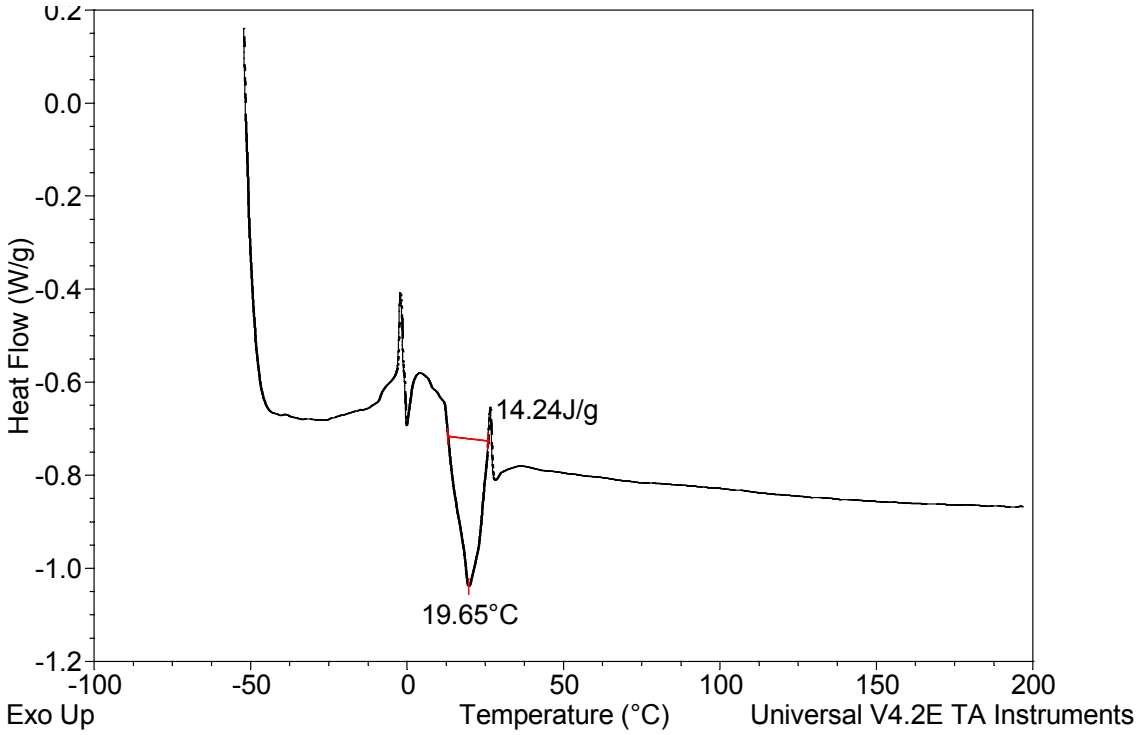


Figura 71: Curva de DSC para a amostra CAP 40

A Figura 72 exibe a curva de DSC da amostra SBS 440. Observou-se um evento endotérmico em torno de 0ºC referente a T_m da água. Uma transição térmica em 2,5 ºC também pode ser observada.

Na Figura 73 é observado a curva de DSC para a amostra de L1861 com dois eventos endotérmicos; o primeiro em torno de 0ºC, referente a T_m da água, e o segundo entre 10,88 e 12,68 referente a T_m dos n-alcanos com entalpia de 1,357 J/g. O valor para FC= 0,678% para a amostra de L1861.

A curva de DSC da amostra L2000 é ilustrada na Figura 74. Foram observados dois eventos endotérmicos, o primeiro em torno de 0ºC referente a T_m da água e o outro entre 7,22 e 10,93ºC com entalpia de 6,32 J/g, referente a fusão de frações cristalizáveis. Para a L2000, a porcentagem de parafinas é de %FC= 3,16%. Este valor indica a não formação de trincas térmicas em baixas temperaturas.

A Figura 75 apresenta a curva de DSC do L784. Observou-se dois eventos endotérmicos, o primeiro em torno de 0ºC referente a T_m da água e entre 14,88 e 18,18 ºC com entalpia de 12,25 J/g, referente a fusão de frações cristalizáveis. Para o L784, o valor de %FC= 6,13%.

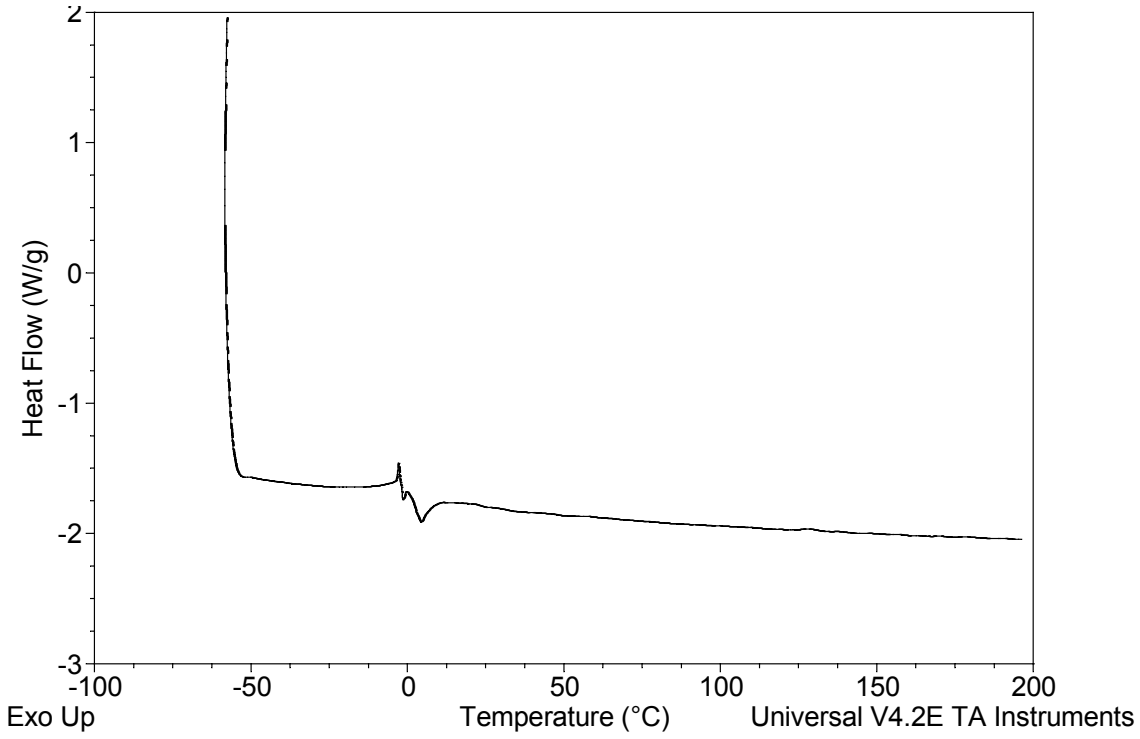


Figura 72: Curva de DSC para a amostra SBS 440

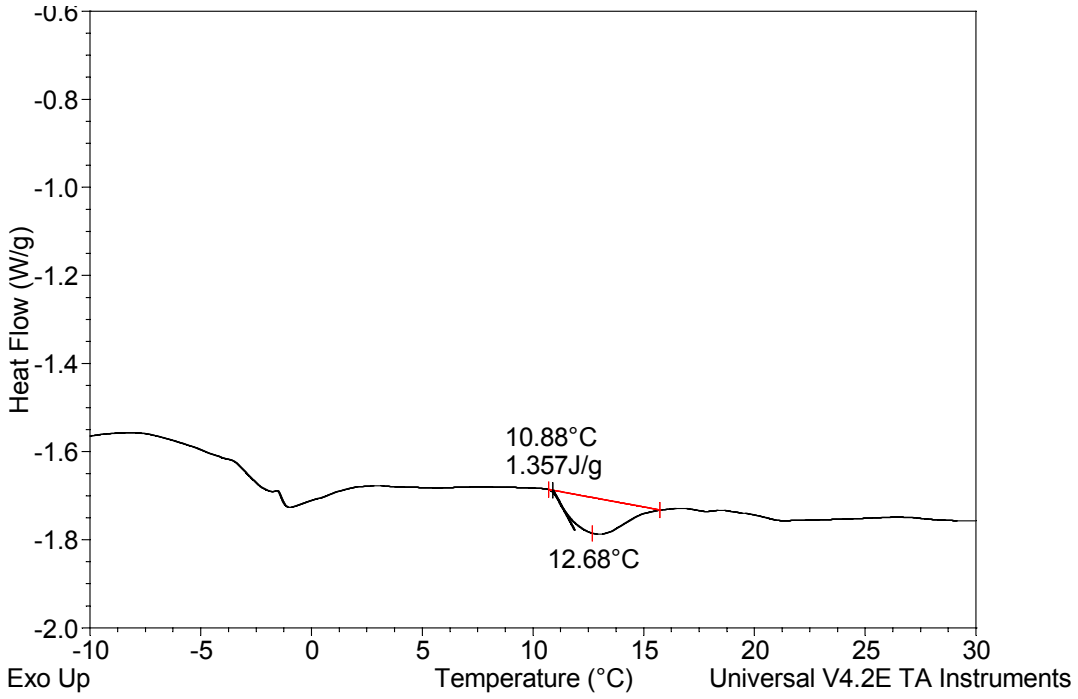


Figura 73: Curva de DSC para a amostra L1861

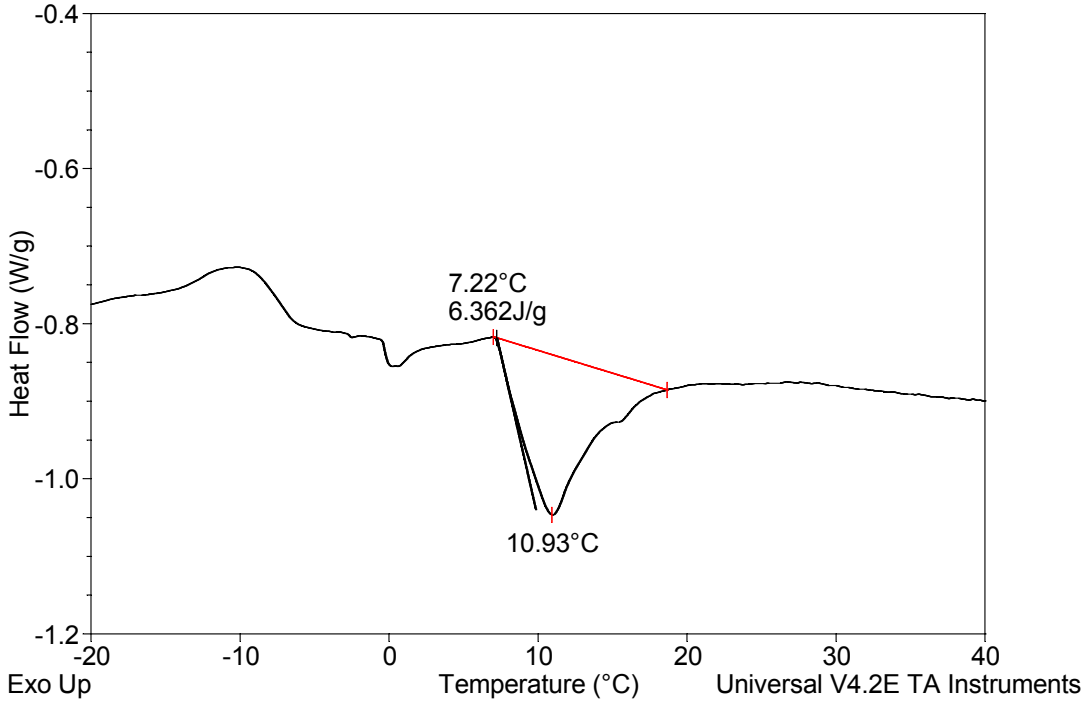


Figura 74: Curva de DSC para a amostra L2000

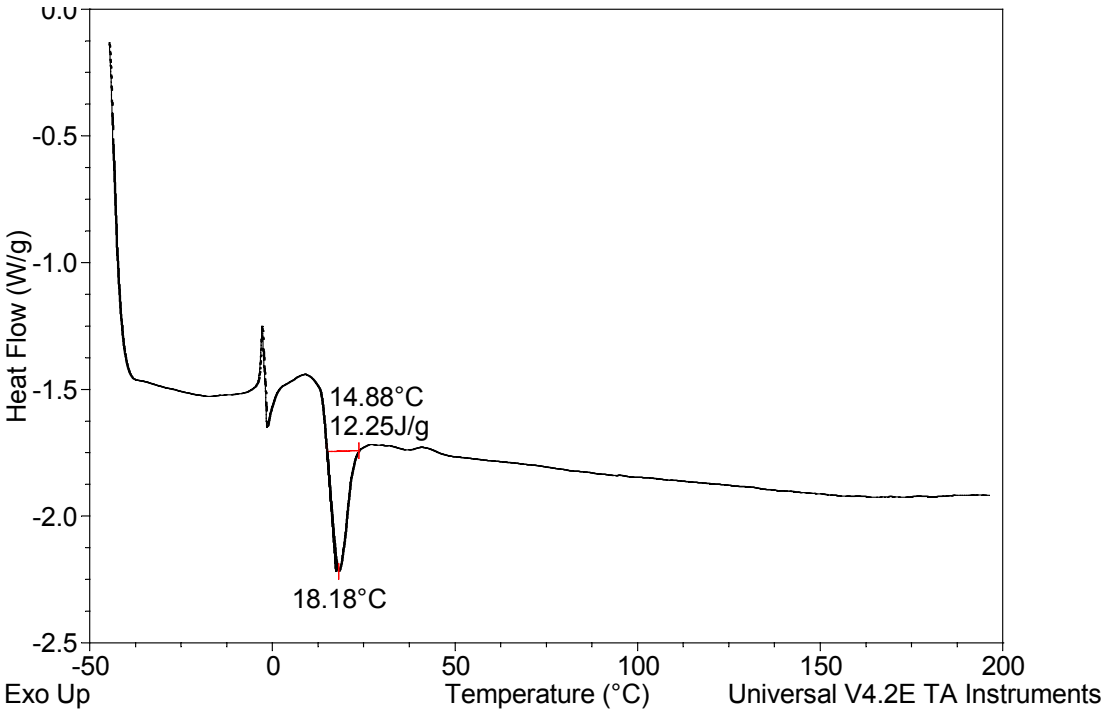


Figura 75: Curva de DSC para a amostra L784

Através de um zoom nas curvas de DSC das cinco amostras (Figura 76) foi possível visualizar as temperaturas para as transições térmicas. Na amostra CAP 40 não foram observadas temperaturas de transição vítrea, apenas duas T_m (da água e dos n-alcanos) como mostrado na Tabela 15. A amostra SBS 440 apresentou uma T_m da água e uma transição térmica (T_g), em 2,5ºC. As amostras com poli (ácido fosfórico), L1861 e L2000, apresentaram duas T_m (da água e dos n-alcanos). O ligante L784 apresentou apenas T_m (da água e dos n-alcanos).

Na Tabela 16, além das temperaturas dos eventos de 1ª e 2ª ordem, também é exibido as porcentagens de frações cristalizáveis. Observou-se que o CAP 40 apresenta maior teor de n-alcanos.

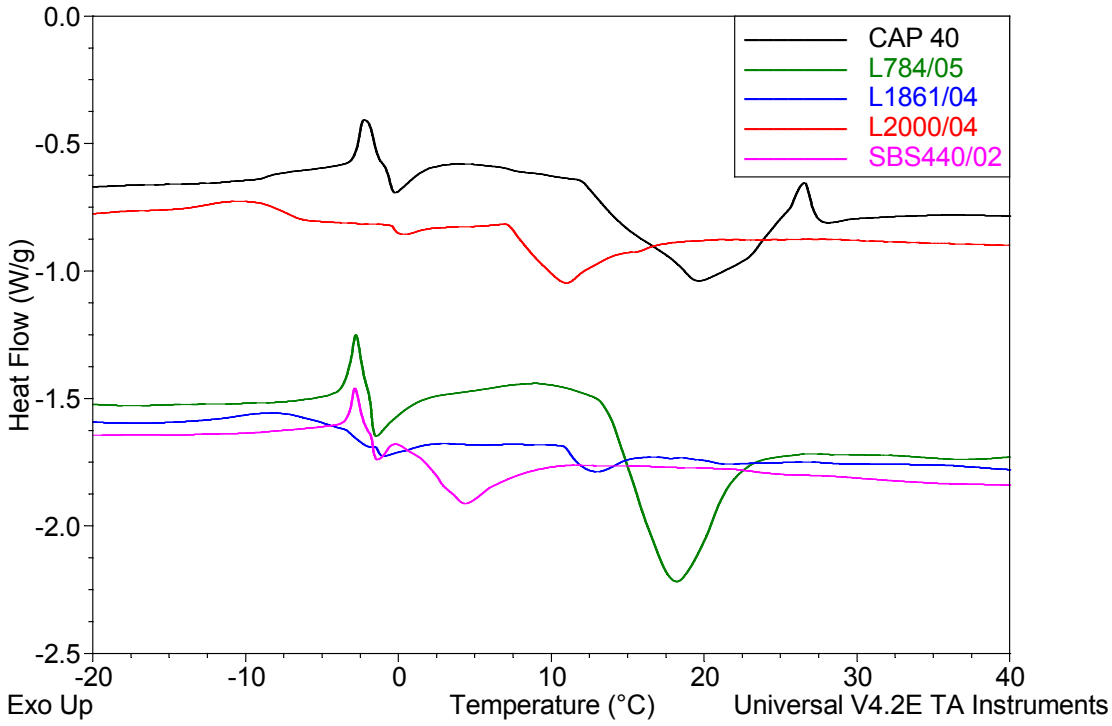


Figura 76: Sobreposição das curvas de DSC para as cinco amostras de asfalto com razão de 10ºC/min

Tabela 16: Eventos de 1ª e 2ª ordem nas curvas de DSC para as cinco amostras

Amostra	**T_m** (Água) **(ºC)**	**T_m** (n-alcanos) **(ºC)**	**ΔH_o** (n-alcanos) **(J/g)**	**T_g (ºC)**	**% FC**
CAP 40	≈ 0	12,30 -19,65	14,24	-	7,12
SBS 440	≈ 0	-	-	2,5	-
L1861	≈ 0	10,88-12,68	1,357	-	0,678
L2000	≈ 0	7,22-10,93	6,362	-	3,16
L784	≈ 0	14,88-18,18	12,25	-	6,13

7.3.3 Cinética de Decomposição Térmica por Análise Térmica

Enquanto diversos trabalhos na literatura têm abordado o comportamento reológico de ligantes asfálticos e suas propriedades mecânicas (POLACCO *et at.,* 2006a; OUYANG *et al.,* 2006; ODA & FERNANDES JR., 2001; POLACCO *et at.,* 2006b), são poucas as pesquisas que envolvem o estudo cinético das reações [BENBOUZID & HAFSI *et al.,* 2008; LUCENA *et al.,* 2004]. Dados cinéticos são extremamente importantes para o desempenho e compreensão do mecanismo do material, através de predições matemáticas e modelos numéricos, devido a conjunção de fatores como transferência de calor, transferência de massa e fenômenos de reações químicas e estabilidade térmica [KÖK *et al.,* 1998].

O conhecimento dos parâmetros cinéticos como, energia de ativação e fator pré-exponencial auxiliam na determinação do mecanismo das reações no estado sólido, podendo ser de grande utilidade na determinação do tempo de vida útil de um determinado material, sua estabilidade térmica, dentre outros [ARAÚJO, 2003]. Segundo MOTHÉ & AZEVEDO (2002), a estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades durante o processamento térmico.

7.3.3.1 Modelos Cinéticos de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall

A determinação dos parâmetros cinéticos das amostras de ligantes asfálticos **CAP 40, SBS 440** (CAP + 3% copolímero de estireno-butadieno-estireno)**, L1861** (CAP + 0,5% de poli (ácido fosfórico)), **L2000** (CAP + 1% de poli (ácido fosfórico)) e **L784** (CAP + 3% de anidrido maléico), foi realizada pelo pacote “Model-Free”, com o software NETZSCH THERMOKINETICS, para modelagem cinética. A base do “Model-Free” consiste na transformação de um sinal (fluxo de calor; perda de massa) em grau de conversão (α) para cada etapa da decomposição. Dessa forma é possível calcular as energias de ativação, fator pré-exponencial e demais parâmetros cinéticos para diferentes graus de conversão [OPFERMANN, 2002].

CAP 40

A Figura 77 mostra a análise de Friedman para o CAP 40, ligante asfáltico puro. É possível observar apenas um pico, que ocorre em torno de 416 a 467ºC (1,35 a 1,45). A presença de um pico pela análise de Friedman mostra que a decomposição do CAP 40 ocorre em apenas uma etapa, corroborando com o que foi discutido pelas técnicas de TG,DTG e DTA.

A dependência da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) com o grau de conversão (α) para a análise de Friedman é mostrada na Figura 78. A faixa do grau de conversão compreendida entre 0,2 e 0,7 apresentou um aumento progressivo na energia de ativação de 120 a 260 KJ/mol e no (log A), de 6 a 16,5 s^{-1}. As variações bruscas nos valores de energia de ativação e fator pré-exponencial podem ser referentes a oscilações nos dados experimentais.

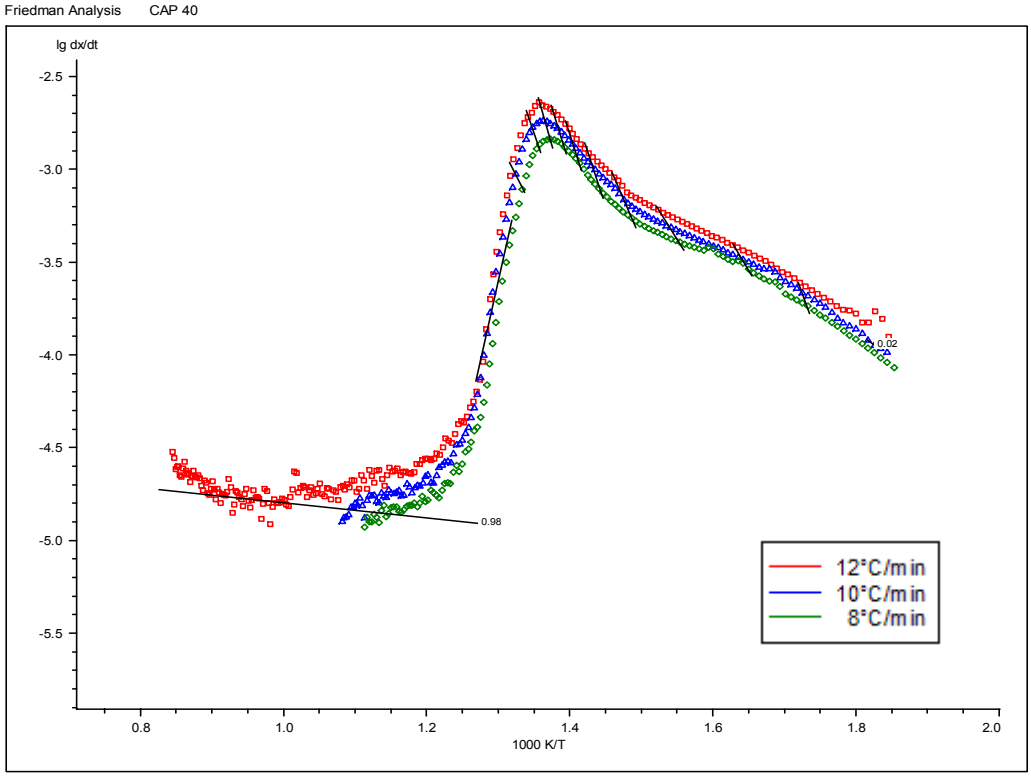


Figura 77: Análise de Friedman para CAP 40

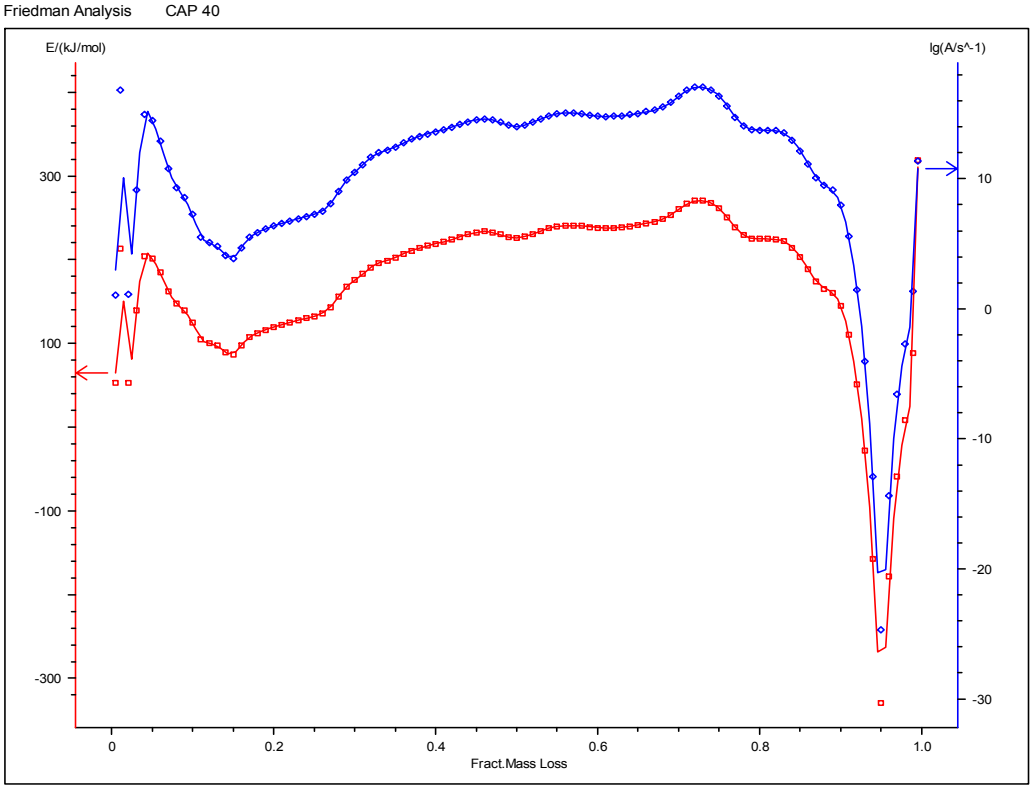


Figura 78: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o CAP 40, na análise de Friedman

A Figura 79 exibe a análise de Ozawa-Flynn-Wall para o CAP 40. Foi observado que os valores para cada razão de aquecimento se localizaram de acordo com as faixas das isoconversões, informando que o modelo se adequa bem ao experimento.

O perfil da dependência entre (E) e (log A) com o grau de conversão (α) para o CAP 40 é apresentado na Figura 80. Na faixa entre 0,3 e 0,8 observou-se um aumento gradativo dos valores de (E) e log (A) ou seja, a energia de ativação foi crescente com o aumento da decomposição (isoconversão de 0,3 a 0,8).

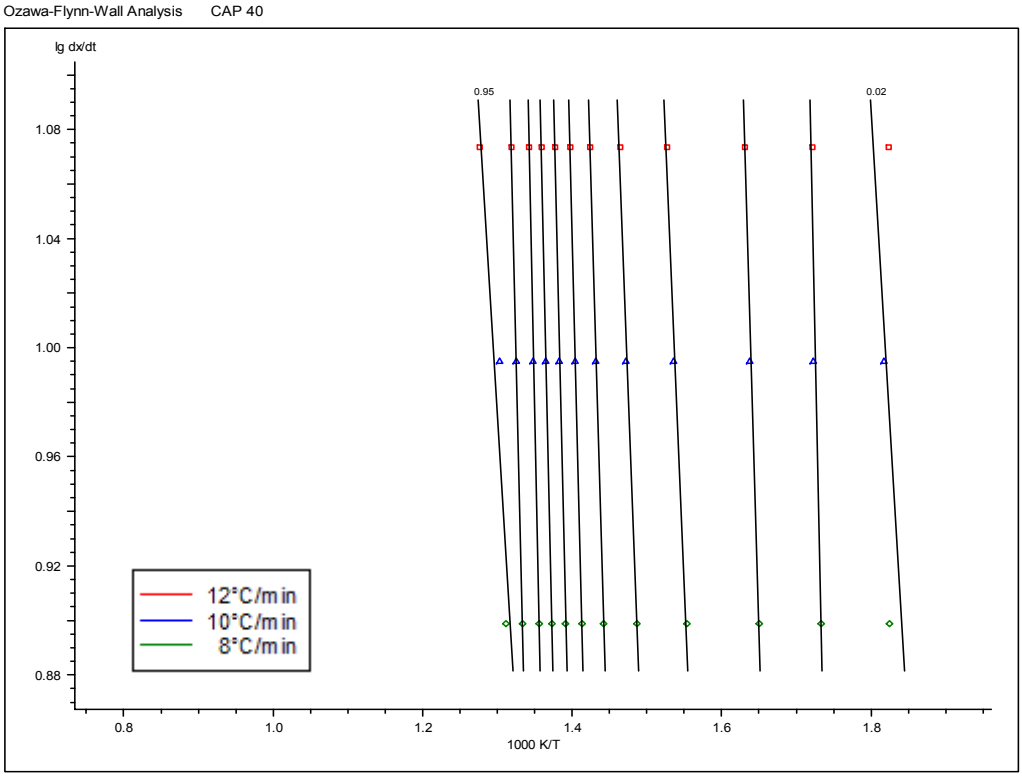


Figura 79: Análise de Ozawa-Flynn-Wall para o CAP 40

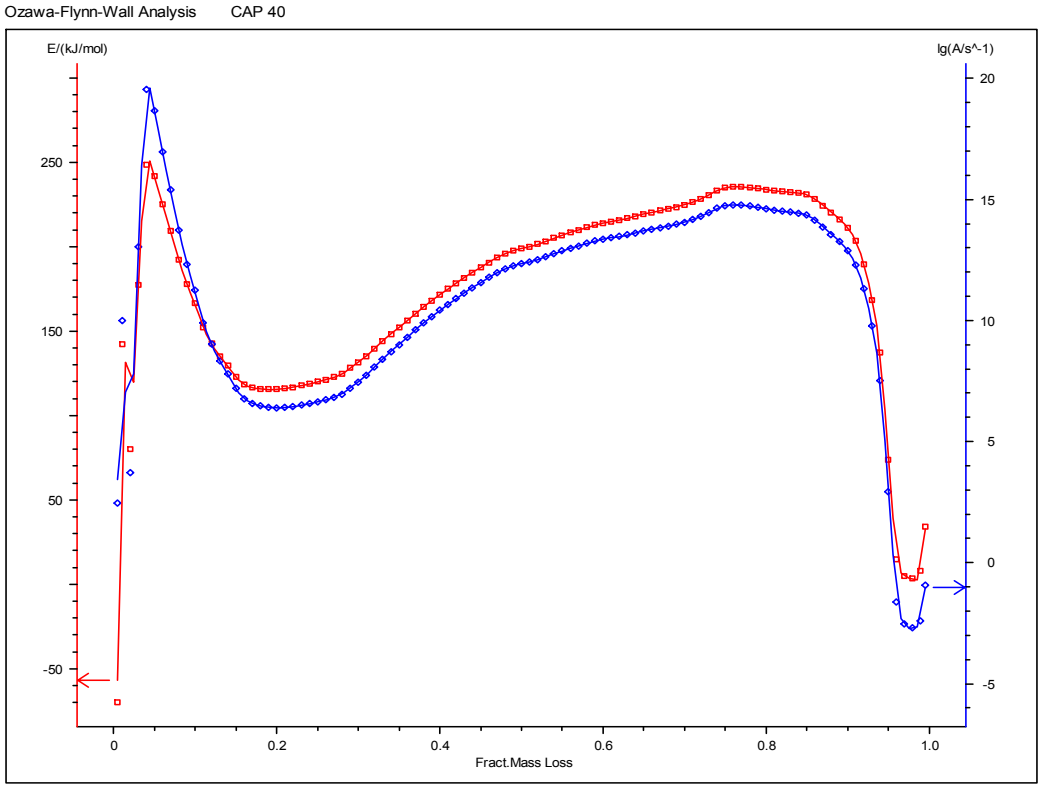


Figura 80: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o CAP 40, na análise de Ozawa-Flynn-Wall

A Tabela 17 mostra valores de (E) e (log A) para diferentes graus de isoconversão para as análises de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall. Os valores obtidos para a energia de ativação e fator pré-exponencial no método de Friedman foram maiores que os encontrados para Ozawa-Flynn-Wall, porém o perfil crescente dos gráficos se encontram na mesma faixa de conversão.

Tabela 17: Energia de ativação e log A, para diferentes (α) para o CAP 40, na análise de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall

(α)	Friedman		Ozawa-Flynn-Wall	
	E (KJ/mol)	**log A (s^{-1})**	**E (KJ/mol)**	**log A (s^{-1})**
0,1	124,58	7,24	166,37	11,24
0,2	119,30	6,38	115,49	6,40
0,3	175,36	10,50	131,60	7,47
0,4	218,95	13,61	171,65	10,42
0,5	226,04	14,02	198,95	12,35
0,6	238,04	14,82	213,94	13,35
0,7	259,98	16,33	224,82	14,06
0,8	224,64	13,74	233,84	14,62
0,9	144,75	7,98	211,27	12,88

SBS 440

A Figura 81 apresenta a análise de Friedman para o SBS 440, ligante asfáltico com 3% de elastômero (SBS). Observa-se apenas um pico, que ocorre em torno de 416 a 467ºC (1,35 a 1,45). A presença de um pico para a análise de Friedman mostra que a decomposição do CAP 40 ocorre em apenas uma etapa, conforme visto pelas técnicas de TG,DTG e DTA.

Na Figura 82 são exibidos os valores para a energia de ativação (E) e para o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) em relação ao grau de conversão (α) para a amostra de SBS 440. Diferente do CAP 40, tanto os valores para energia de ativação, em torno de 200 KJ/mol, quanto para o fator pré-exponencial, em torno de 12 s^{-1} não apresentaram mudanças significativas ao longo da faixa de conversão.

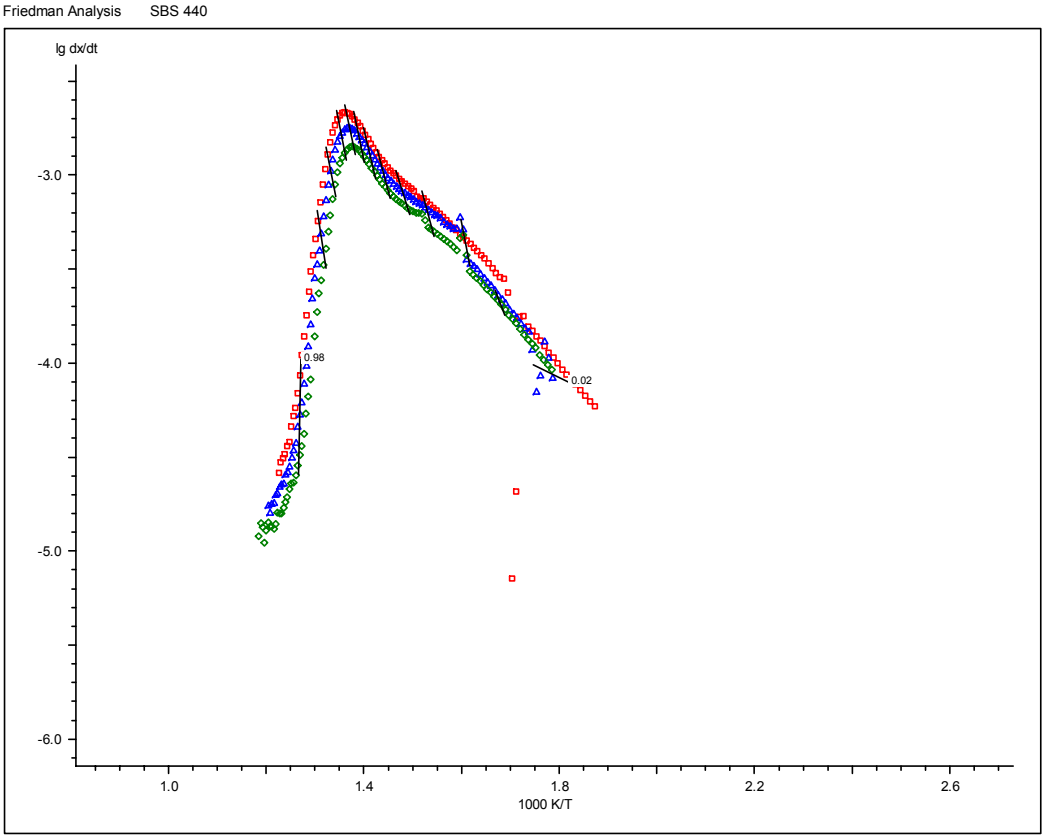


Figura 81: Análise de Friedman para SBS 440

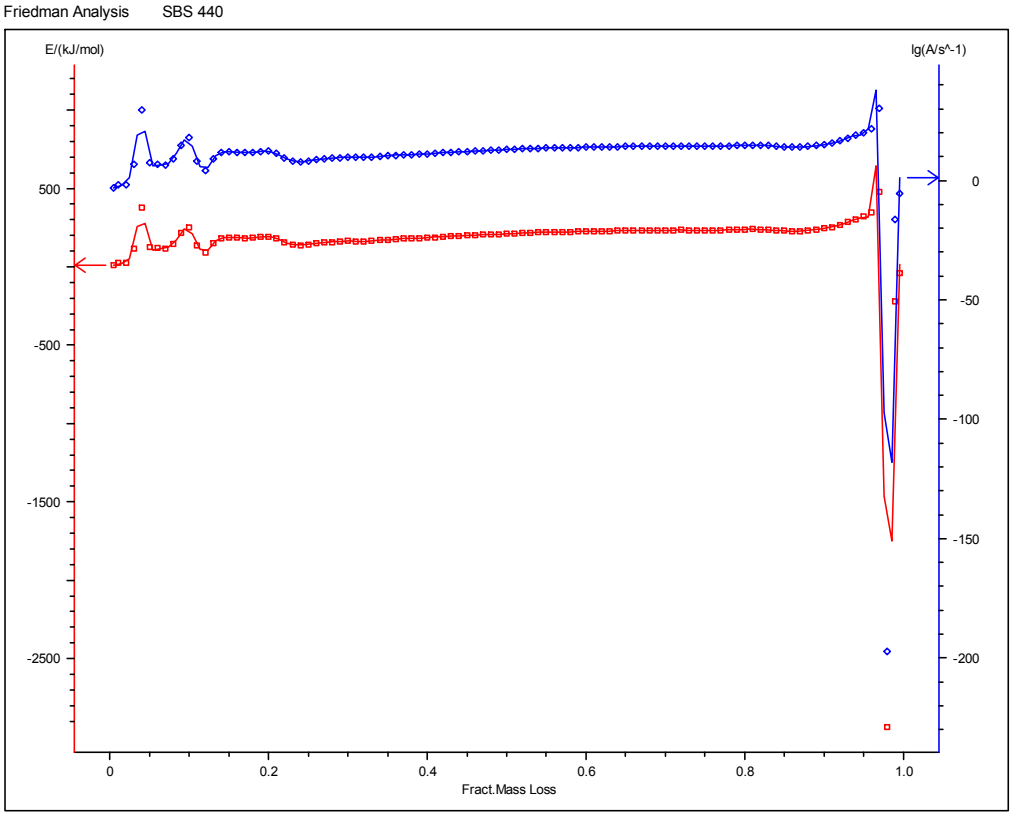


Figura 82: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o SBS 440, na análise de Friedman

Os valores obtidos para a análise de Ozawa-Flynn-Wall (Figura 83) mostraram inicialmente, da direita para a esquerda, um maior distanciamento entre as retas referentes as isoconversões.

O gráfico de E e log A versus grau de conversão (Figura 84) apresentou pequena variação para os valores de (E), em torno de 200 KJ/mol e para o (log A), em torno de $12s^{-1}$ corroborando com os valores encontrado na análise de Friedman.

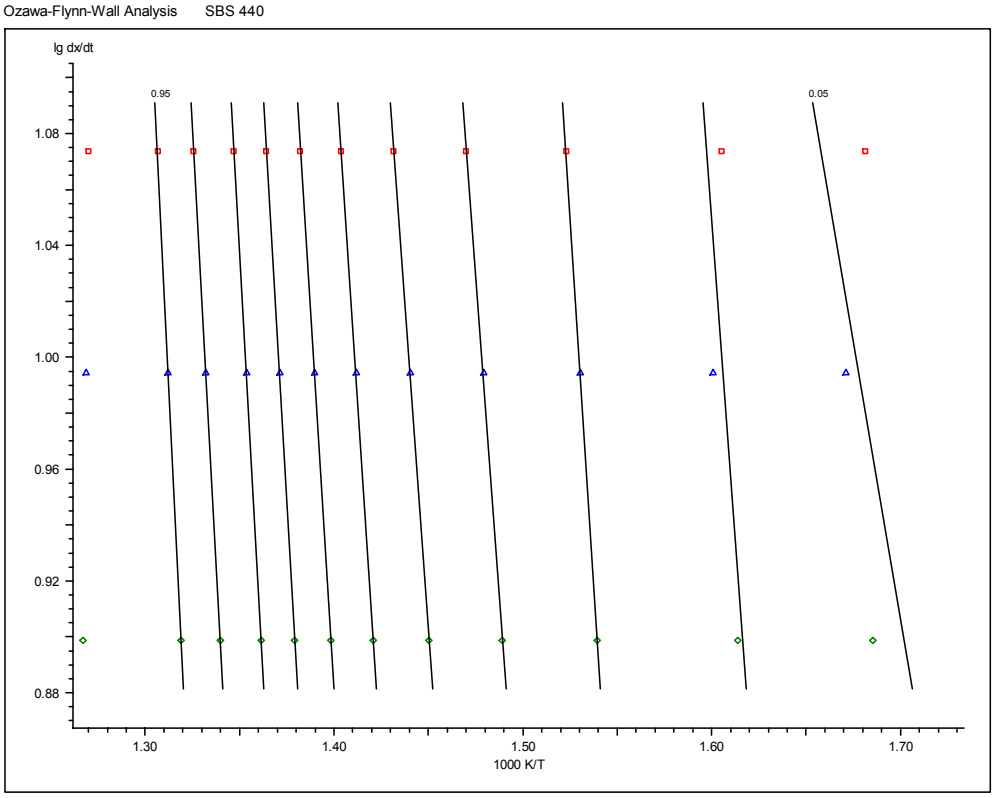


Figura 83: Análise de Ozawa-Flynn-Wall para o SBS 440

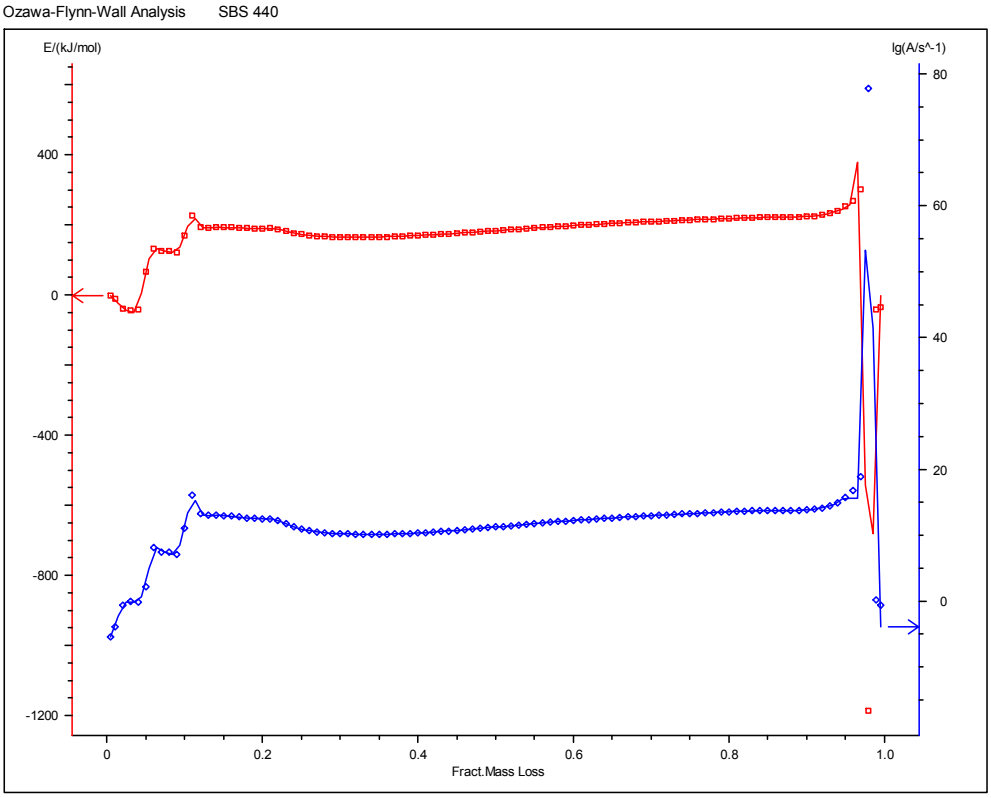


Figura 84: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o SBS 440, na análise de Ozawa-Flynn-Wall

Os valores de (E) e (log A) para diferentes graus de isoconversão nas análises de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall são ilustrados na Tabela 18. Os valores obtidos para a energia de ativação e fator pré-exponencial no método de Friedman foram próximos aos valores encontrados para Ozawa-Flynn-Wall, para o SBS 440.

Tabela 18: Energia de ativação e log A, para diferentes (α) para o SBS 440, na análise de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall

(α)	Friedman		Ozawa-Flynn-Wall	
	E (KJ/mol)	**log A (s^{-1})**	**E (KJ/mol)**	**log A (s^{-1})**
0,1	256,85	18,00	168,45	11,11
0,2	193,04	12,33	190,08	12,51
0,3	163,76	9,72	165,77	10,24
0,4	185,63	11,20	169,63	10,34
0,5	210,02	12,91	183,39	11,25
0,6	224,52	13,90	198,14	12,25
0,7	233,20	14,47	209,11	12,97
0,8	238,64	14,79	218,07	13,54
0,9	244,81	15,06	224,04	13,87

L1861

A análise de Friedman para a amostra L1861 é exibida na Figura 85. O gráfico apresenta um pico na faixa de 394 a 467ºC (1,35 a 1,50) informando que a decomposição ocorre em apenas uma etapa.

Foi possível determinar a energia de ativação para cada grau ou fração convertida (α). A Figura 86 mostra os valores de (E) e (log A) para cada grau de conversão. O perfil da isoconversão apresenta parâmetros cinéticos com variações crescentes porém muito pequenas na faixa de 0,2 a 0,8; com a energia de ativação em torno de 250 KJ/mol e fator pré-exponencial em torno de 15 s^{-1} .

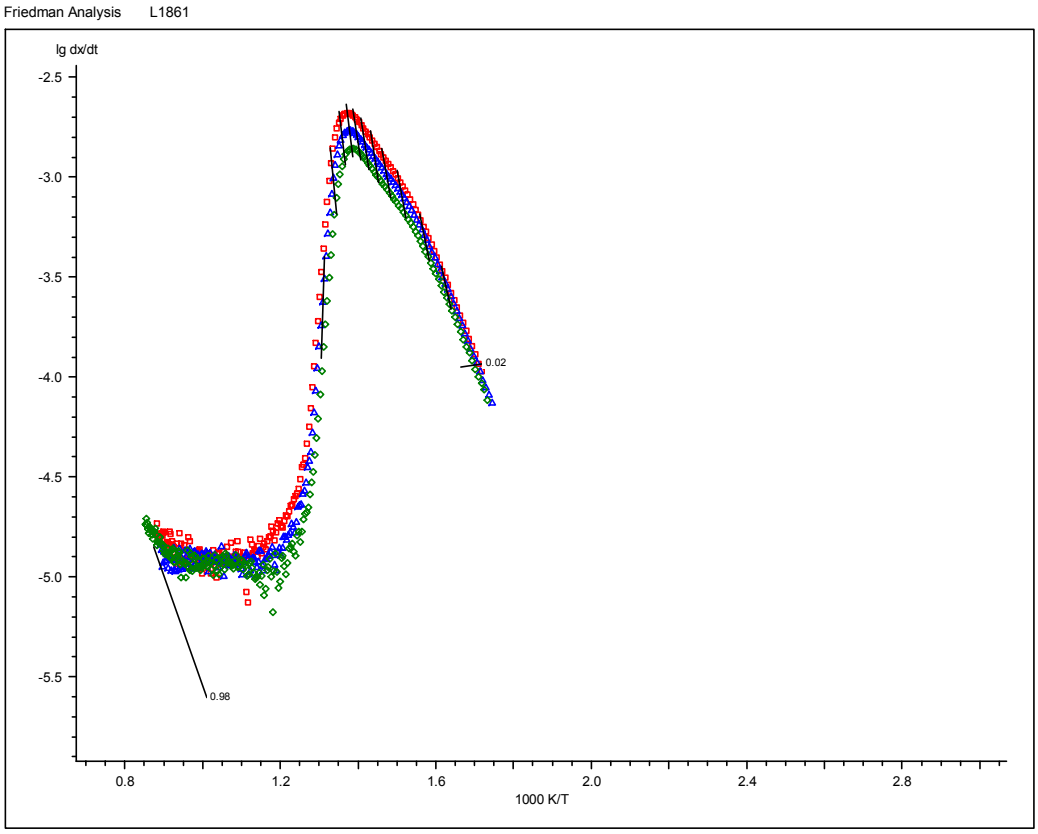


Figura 85: Análise de Friedman para L1861

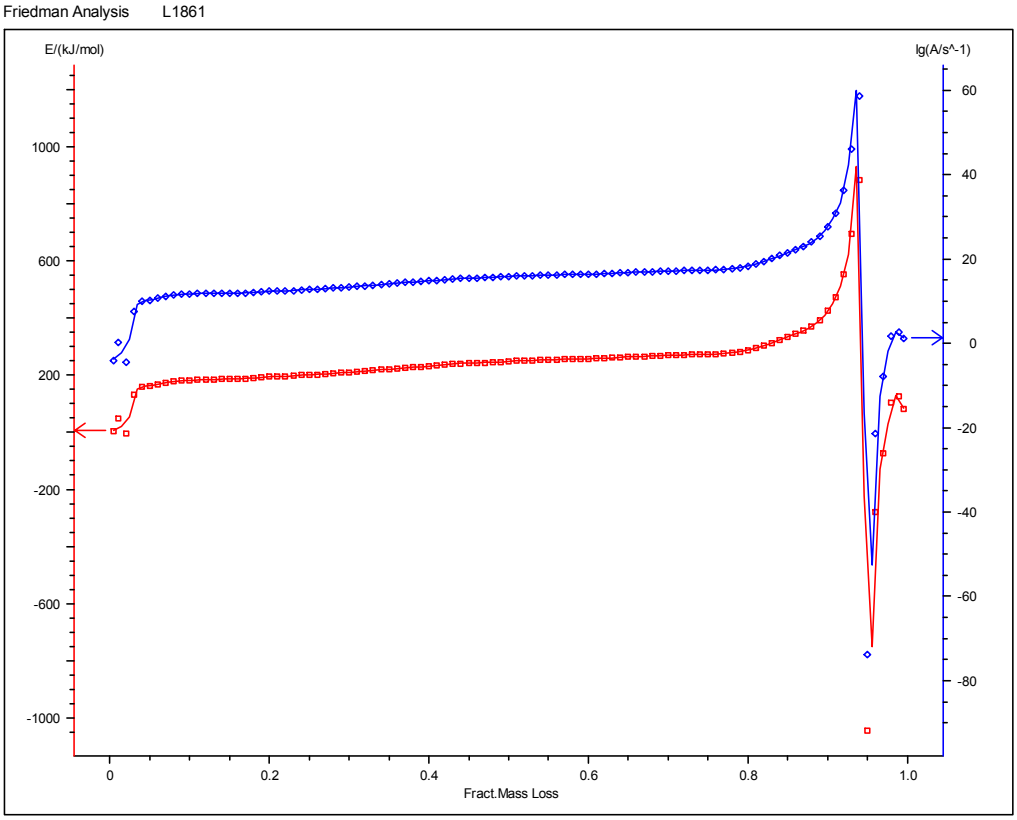


Figura 86: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o L1861, na análise de Friedman

O método de Ozawa-Flynn-Wall foi aplicado ao ligante L1861. Observa-se nesta análise, que a região limítrofe entre a decomposição do agente modificador (PPA), ocorre em torno de 370ºC. Esta região pode ser caracterizada no gráfico da Figura 87, por um maior distanciamento entre as retas.

A Figura 88 apresenta a variação da energia de ativação e logaritmo do fator pré-exponencial para cada grau de conversão, obtidos durante todo o processo de decomposição. Pelo dados mostrados, é possível avaliar que na faixa de conversão de 0,2 a 0,8 a variação para os valores de (E) e (log A) foram muito pequenas, de 200 a 250 KJ/mol e de 12 a 17 s^{-1}, respectivamente.

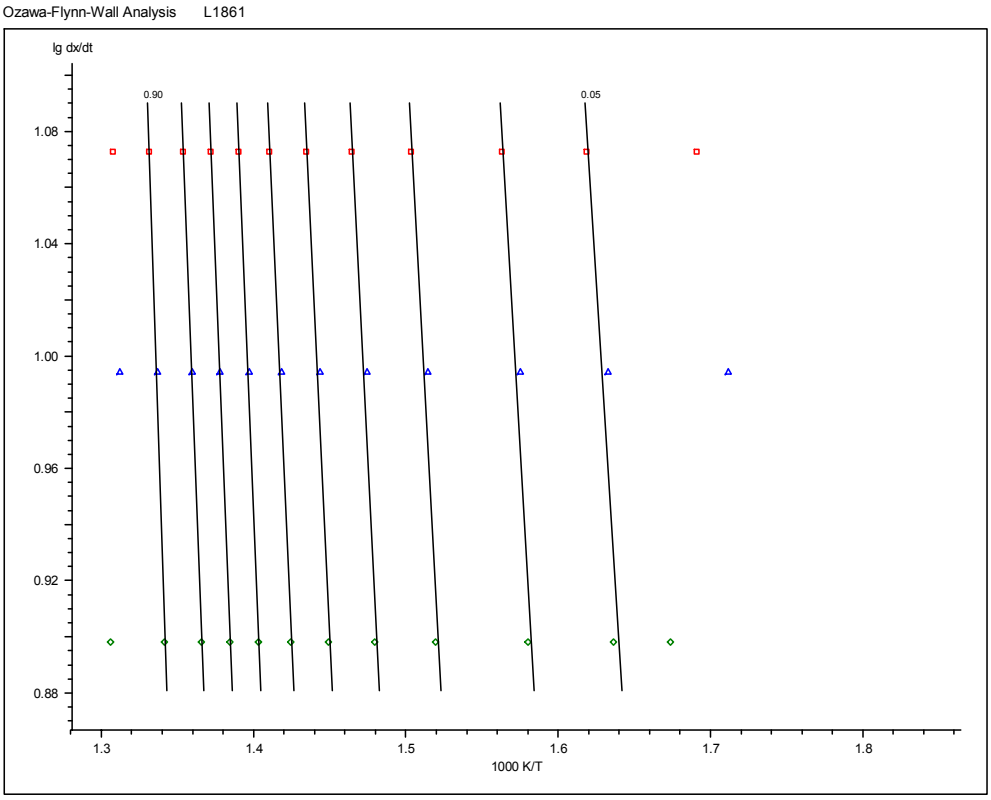


Figura 87: Análise de Ozawa-Flynn-Wall para o L1861

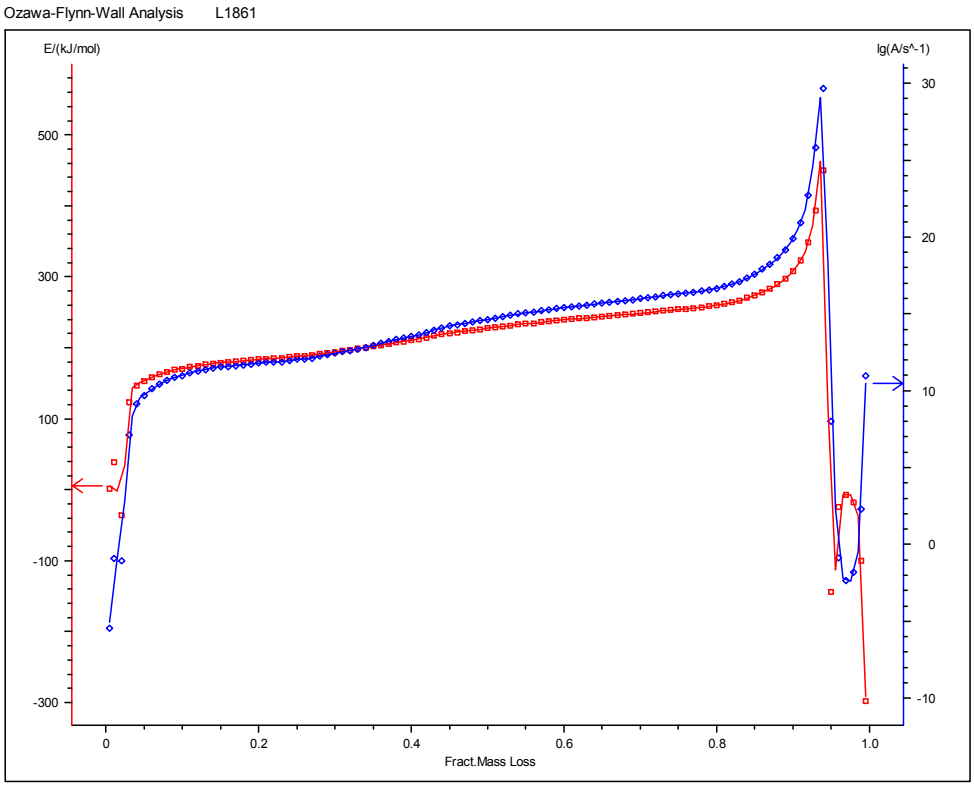


Figura 88: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o L1861, na análise de Ozawa-Flynn-Wall

A Tabela 19 mostra os valores de (E) e (log A) para diferentes graus de isoconversão para as análises de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall para o ligante L1861. Os valores obtidos da energia de ativação e fator pré-exponencial para o método de Friedman foram maiores que os encontrados para OFW.

Tabela 19: Energia de ativação e log A, para diferentes (α) para o L1861, na análise de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall

(α)	Friedman		Ozawa-Flynn-Wall	
	E (KJ/mol)	**log A (s^{-1})**	**E (KJ/mol)**	**log A (s^{-1})**
0,1	181,88	11,67	170,63	10,98
0,2	194,60	12,38	183,55	11,79
0,3	209,84	13,31	194,17	12,43
0,4	231,76	14,78	210,56	13,53
0,5	248,20	15,84	227,31	14,64
0,6	257,78	16,42	239,36	15,41
0,7	269,45	17,15	248,81	15,98
0,8	287,70	18,33	259,90	16,66
0,9	424,40	27,61	307,83	19,90

L2000

A análise de Friedman para o ligante L2000, com 1% de PPA, é mostrada na Figura 89. O gráfico mostra um pico entre 402 e 485ºC, referente a decomposição principal e um ombro em 364ºC sugerindo a decomposição do aditivo poli(ácido fosfórico).

Na Figura 90 observa-se os valores para energia de ativação (E) e fator pré-exponencial (log A) na análise de Friedman. A faixa de conversão de 0,2 a 0,8 mostra uma variação crescente de 100KJ/mol para (E) e para (log A), de 7 s^{-1}.

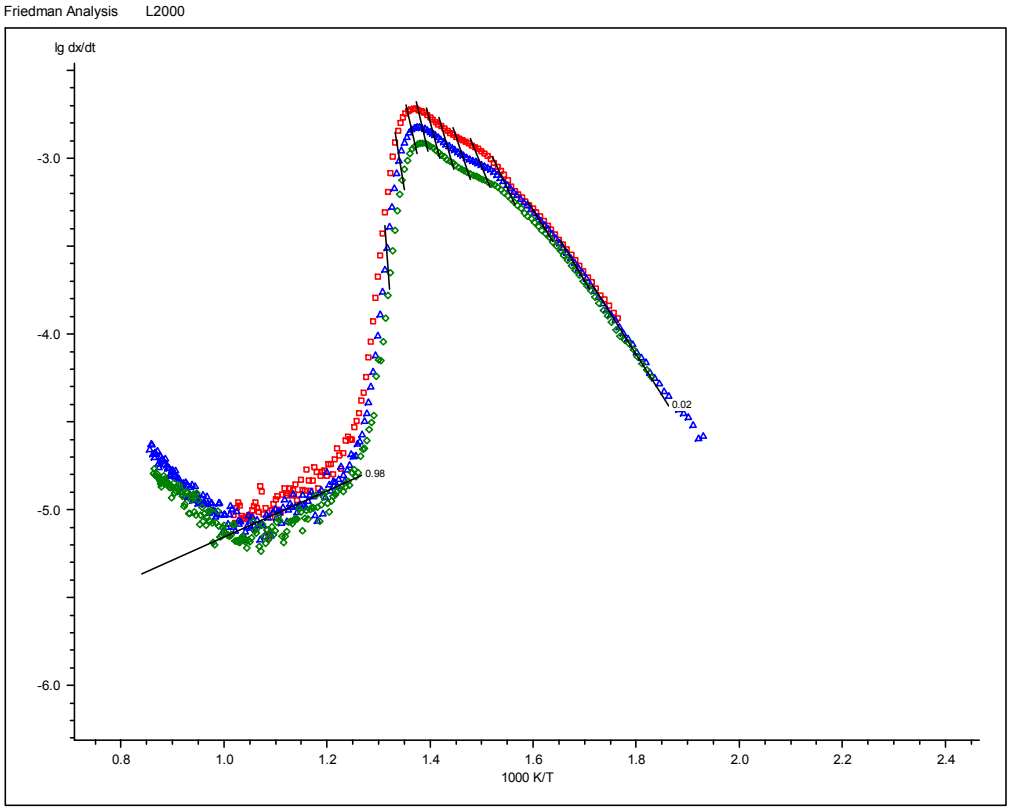


Figura 89: Análise de Friedman para L2000

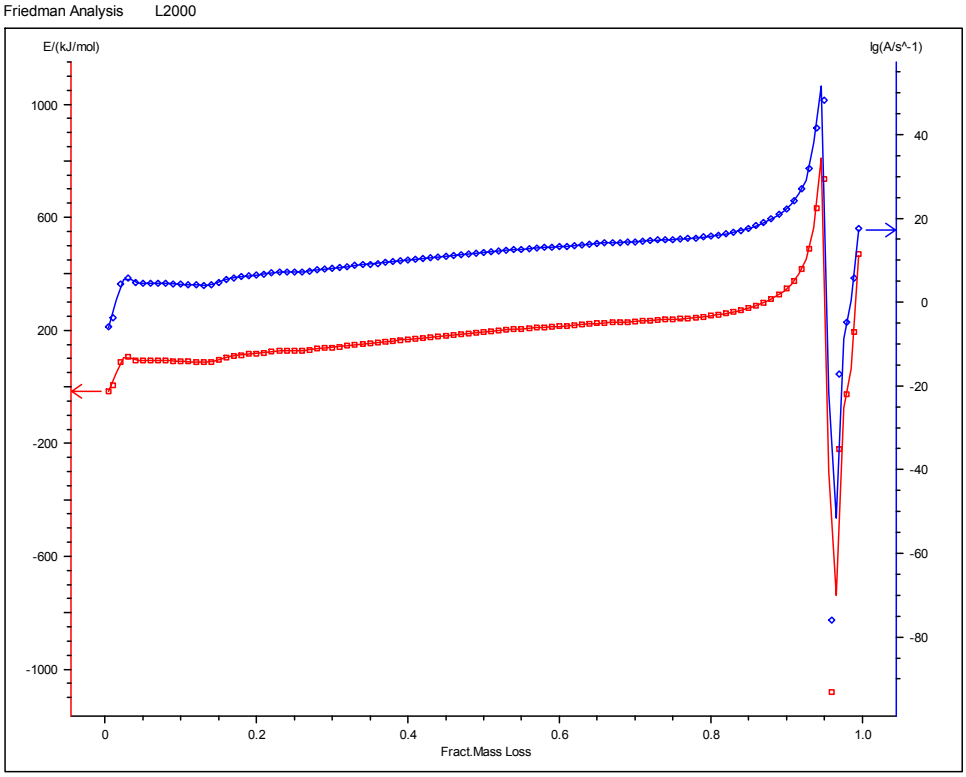


Figura 90: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o L2000, na análise de Friedman

Os dados da análise de Ozawa-Flynn-Wall (Figura 91) mostraram uma variação na inclinação inicial mais acentuada que as observadas nas demais amostras. Os valores de (E) e (log A) para OFW apresentaram um aumento semelhante aos observado em Friedman. A Figura 92 exibe os aumentos na energia de ativação de 90 para 120 KJ/mol; e no fator pré-exponencial foi de 4,5 para 13 s^{-1}, na faixa de conversão de 0,2 a 0,8.

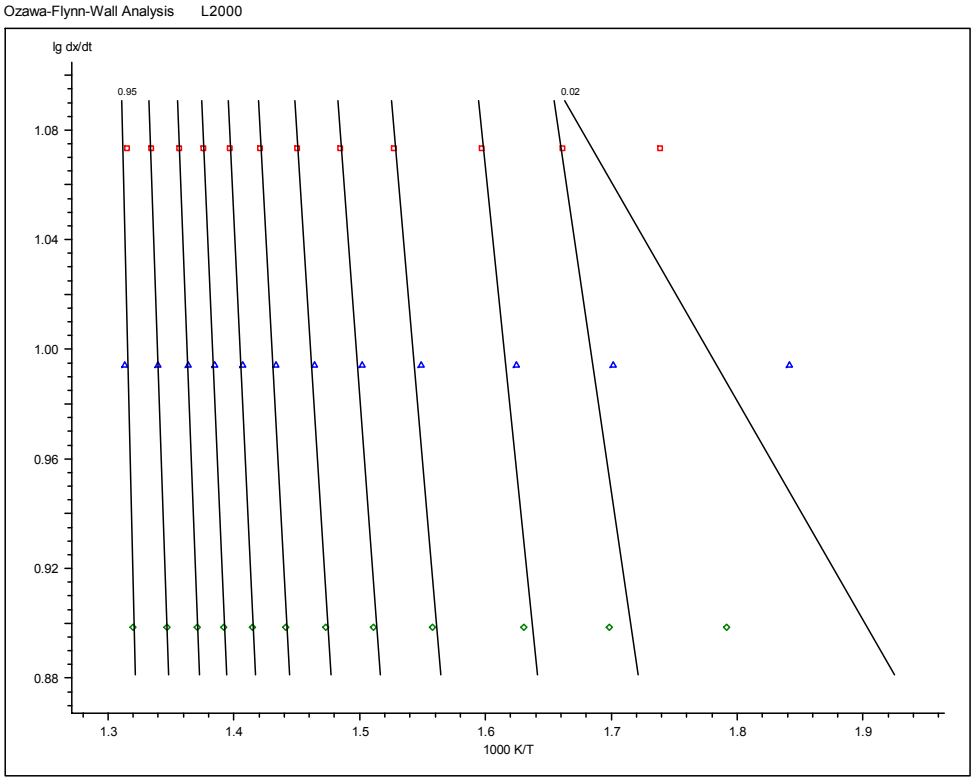


Figura 91: Análise de Ozawa-Flynn-Wall para o L2000

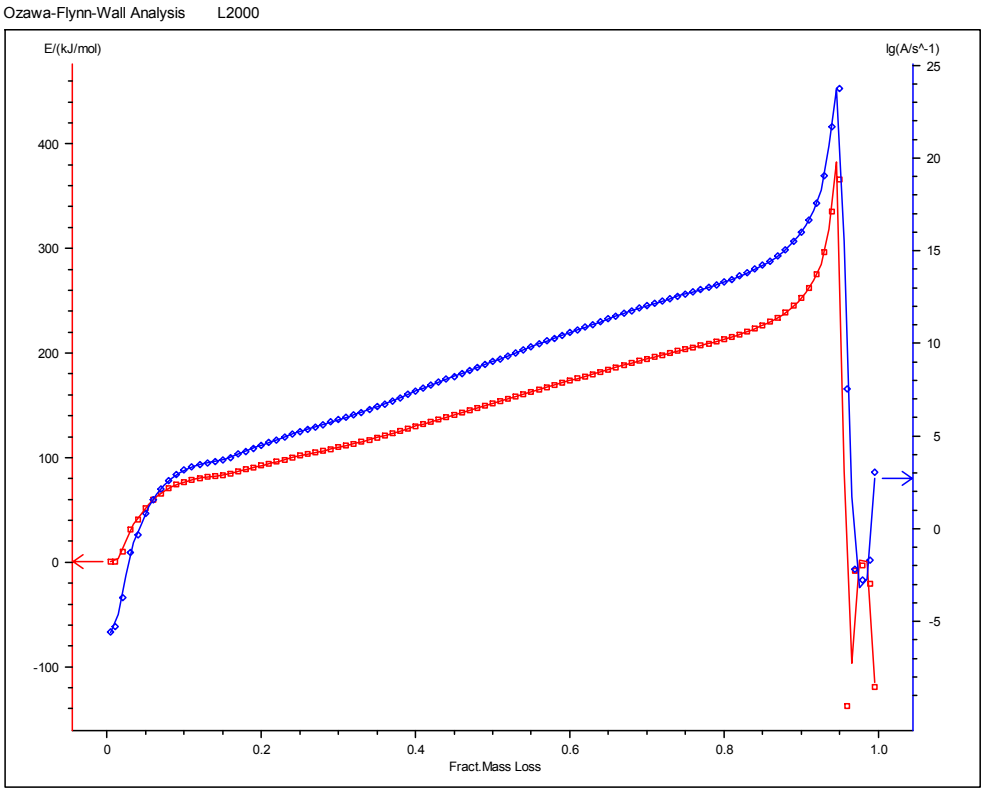


Figura 92: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o L2000, na análise de Ozawa-Flynn-Wall

Os valores das energias de ativação e fator pré-exponencial em cada conversão, da amostra L2000, são ilustrados na Tabela 20. Os valores para Friedman são maiores que os de OFW, como já observado para o ligante L1861.

Tabela 20: Energia de ativação e log A, para diferentes (α) para o L2000, na análise de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall

(α)	Friedman		Ozawa-Flynn-Wall	
	E (KJ/mol)	**log A (s^{-1})**	**E (KJ/mol)**	**log A (s^{-1})**
0,1	89,84	4,26	76,73	3,15
0,2	117,92	6,47	92,48	4,49
0,3	139,32	8,03	109,87	5,88
0,4	168,39	10,10	130,18	7,42
0,5	193,96	11,89	151,81	9,01
0,6	214,03	13,26	173,71	10,58
0,7	231,24	14,42	194,38	12,02
0,8	251,30	15,77	213,16	13,30
0,9	347,02	22,28	252,41	16,00

L784

A análise de Friedman para o ligante L784 é apresentada na Figura 93. O pico referente a decomposição principal da amostra é exibido entre as temperaturas de 407 e 467ºC (1,47-1,35).

A dependência da energia de ativação (E) e do logaritmo do fator pré-exponencial (log A) com o grau de conversão (α) para a análise de Friedman é mostrada na Figura 94. Na faixa de conversão de 0,2 a 0,7 a energia de ativação aumentou de 85 a 210 KJ/mol; e o fator pré-exponencial aumentou de 4 para 13 s^{-1}.

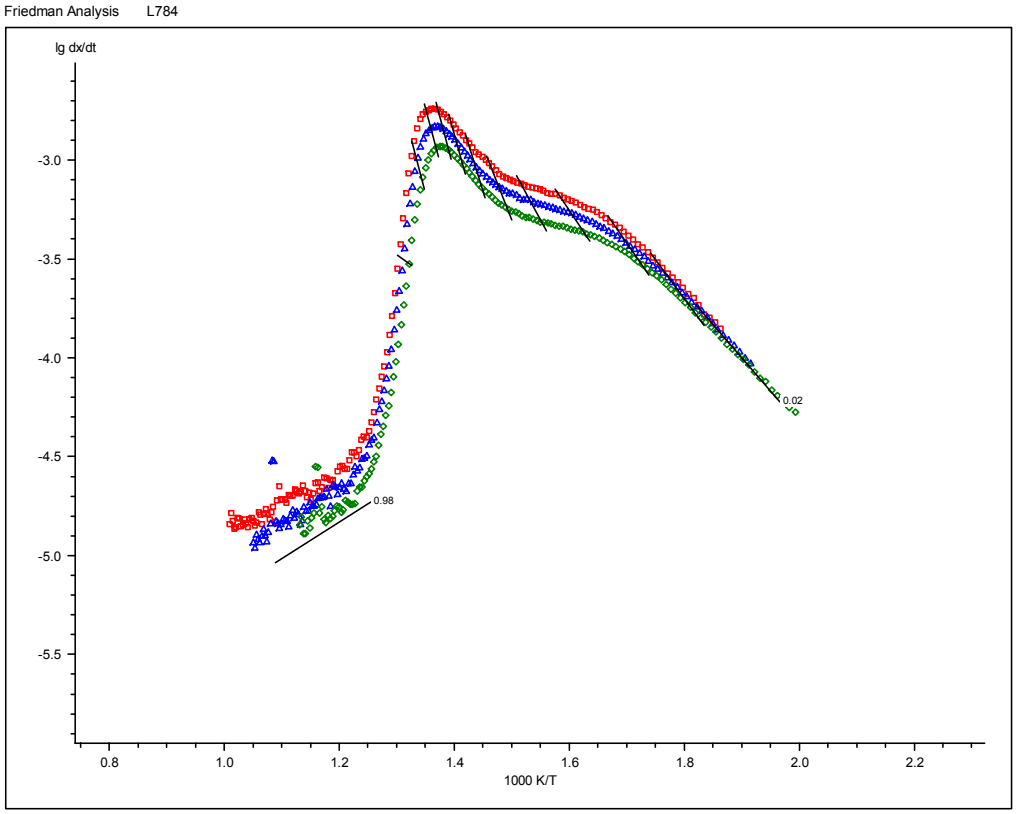


Figura 93: Análise de Friedman para L784

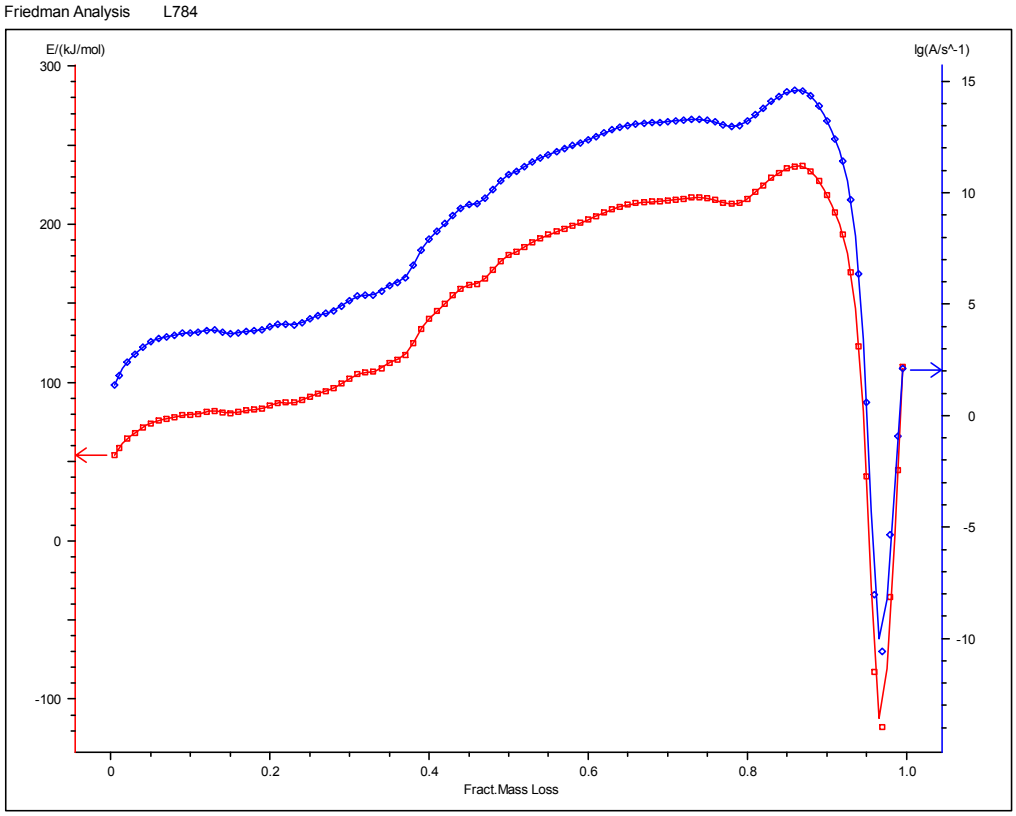


Figura 94: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o L784, na análise de Friedman

Na Figura 95 é ilustrado a análise de OFW para o ligante L784. Foi observado
uma variação na inclinação final mais acentuada que as observadas nas demais amostras.

A relação entre a (E), (log A) com o grau de conversão é exibido na Figura 96. Na faixa de 0,2 a 0,8 há um aumento significativo da energia de ativação de 70 para 190 KJ/mol. Nesta mesma faixa também foi observado um crescente aumento do (log A) de 3 para 11,5 s^{-1}.

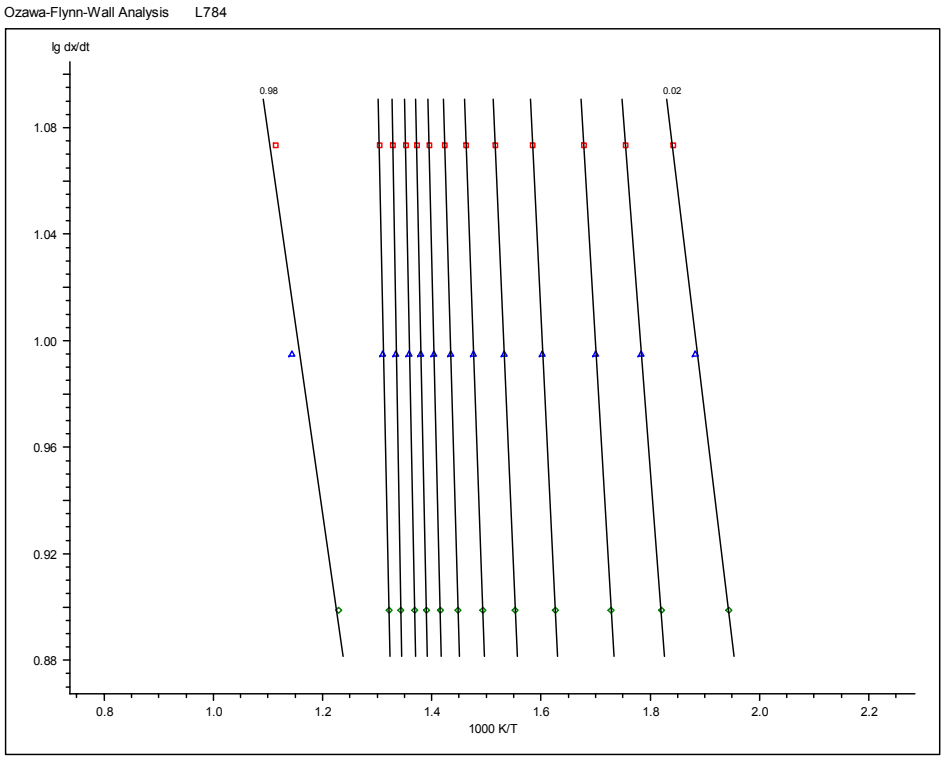


Figura 95: Análise de Ozawa-Flynn-Wall para o L784

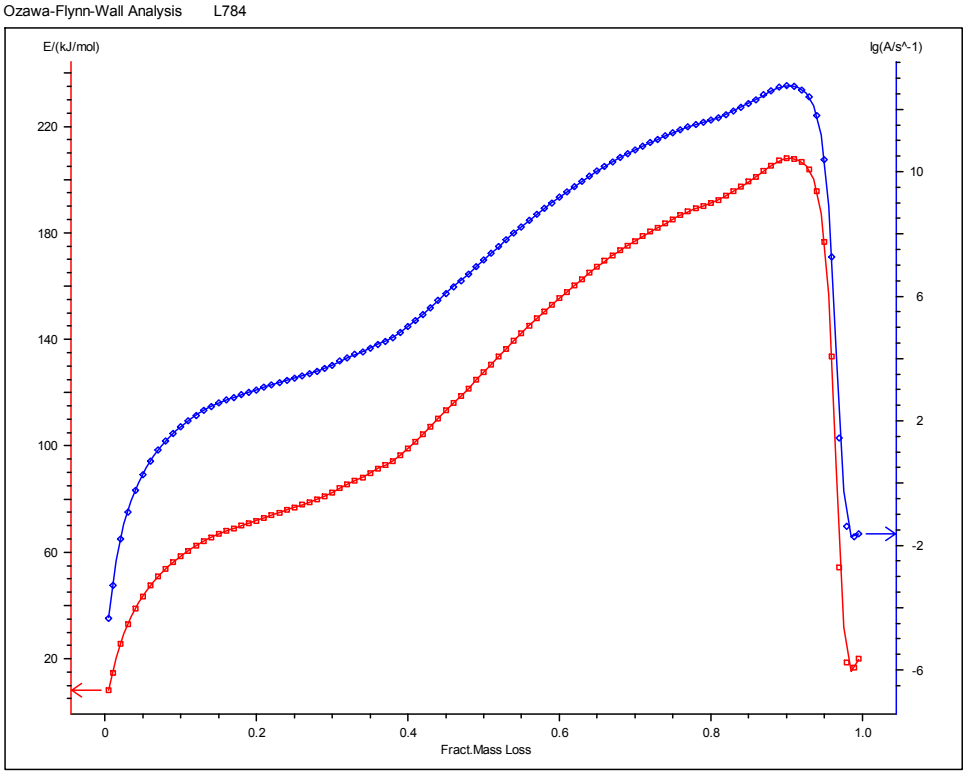


Figura 96: Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (α) para o L784, na análise de Ozawa-Flynn-Wall

A comparação entre os valores de (E) e (log A) para as análises de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall são exibidas na Tabela 21, para a amostra L784. Como já observado para outras amostras (L1861 e L2000), os valores de energia de ativação foram maiores segundo a análise de Friedman.

Tabela 21: Energia de ativação e log A, para diferentes (α) para o L784, na análise de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall

(α)	Friedman		Ozawa-Flynn-Wall	
	E (KJ/mol)	**log A (s^{-1})**	**E (KJ/mol)**	**log A (s^{-1})**
0,1	79,63	3,70	58,54	1,81
0,2	85,45	3,98	71,88	2,99
0,3	102,54	5,16	82,46	3,79
0,4	140,48	7,93	99,11	5,03
0,5	180,55	10,82	127,81	7,17
0,6	202,91	12,37	155,42	9,18
0,7	214,89	13,18	176,98	10,69
0,8	216,11	13,20	191,15	11,65
0,9	218,24	13,21	208,00	12,76

7.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Foram realizados ensaios de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos ligantes, CAP 40, SBS 400, L1861, L2000 e L784, com a finalidade de elucidação dos grupamentos funcionais presentes em suas estruturas.

A Figura 97 ilustra o espectro de absorção na região do infravermelho da amostra CAP 40. Na tabela 22 são apresentados os principais grupos funcionais envolvidos na caracterização do cimento asfáltico puro e os respectivos assinalamentos dos picos.

No espectro do CAP 40 (Figura 97), a banda de C-H referente aos n-alcanos em 2920 e 2851 cm^{-1} pode ser visualizada. A banda característica de compostos naftênicos é exibida em 1600 cm^{-1} e a banda referente aos aromáticos localiza-se em 1456 cm^{-1} [ALLINGER,1976].

A Figura 98 registra o espectro de FTIR da amostra de SBS 440. Na Tabela 23 são apresentados os grupamentos funcionais presentes neste ligante. As bandas características de n-alcanos aparecem em 2920 e 2851 cm^{-1}; as bandas referentes aos anéis aromáticos estão presentes em 1600 e 1455 cm^{-1}. O grupamento S=O pode ser observado na banda de 1031 cm^{-1}.

É observada uma clara semelhança entre os espectros dos ligantes L1861 e L2000, (Figuras 99 e 100) uma vez que na sua constituição há apenas uma variação de 0,5% PPA. As bandas exibidas em 2919 e 2850 cm^{-1} (referente ao grupamento n-alcanos); 2726 cm^{-1} (referente ao grupamento C-H); 1603 e 1456 cm^{-1} (referente ao aromáticos); 1376 cm^{-1} (referente ao grupamento C-H) e a 1306 cm^{-1} (referente ao grupamento C-O) são encontradas em ambos espectros (Tabelas 24 e 25).

O ligante L784 apresenta seu espectro na Figura 101. Na Tabela 26 mostra as freqüências das bandas e os grupamentos funcionais presentes neste ligante. Observa-se as bandas características dos n-alcanos (2921 e 2852 cm^{-1}), anéis aromáticos (1602 e 1456 cm^{-1}) e grupo S-H (1032 cm^{-1}).

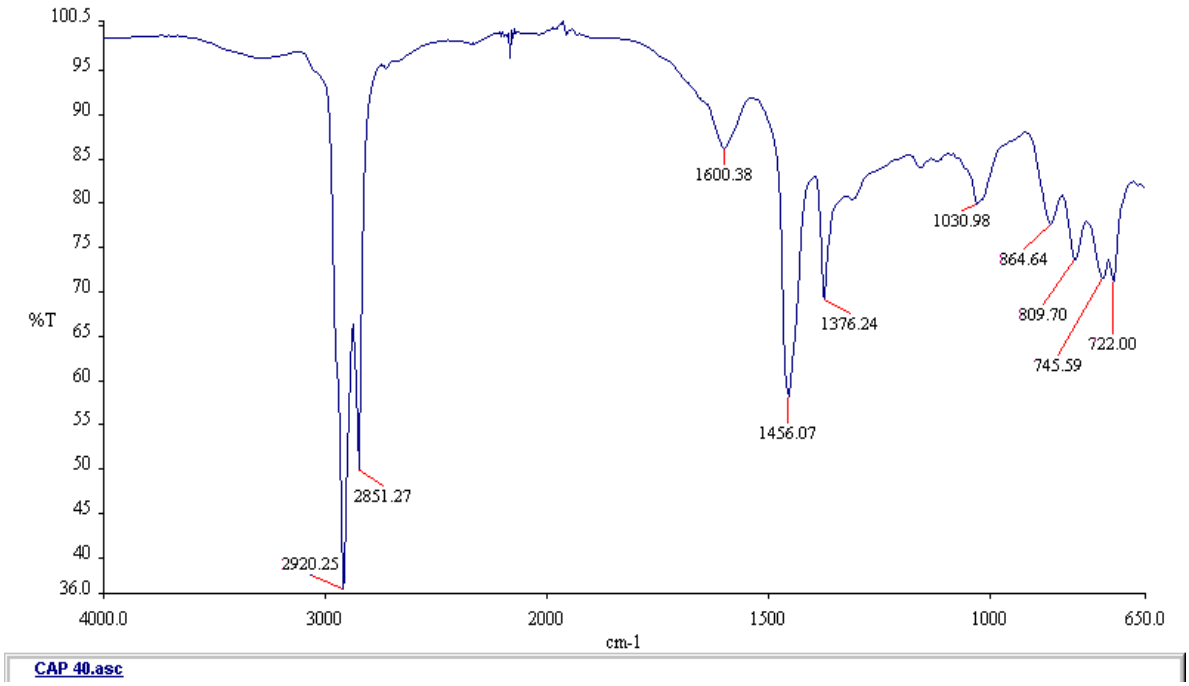


Figura 97: Espectro de FTIR do CAP 40

Tabela 22: Grupamentos e assinalamentos dos espectros de FTIR do ligante CAP 40

Comprimento de ondas (cm^{-1})	Grupamento	Assinalamento dos picos
2920	C-H	Deformação axial da ligação C-H de carbono sp^3
2851	C-H	Deformação axial da ligação C-H de carbono sp^3
1600	C=C	Vibrações do núcleo aromático
1456	C=C	Vibrações do núcleo aromático
1376	C-H	Deformação angular de ligação C-H
1030	S-H	Deformação axial da ligação de enxofre
864	-	Padrão de substituição, orto, meta e para
745	-	Padrão de substituição, orto, meta e para

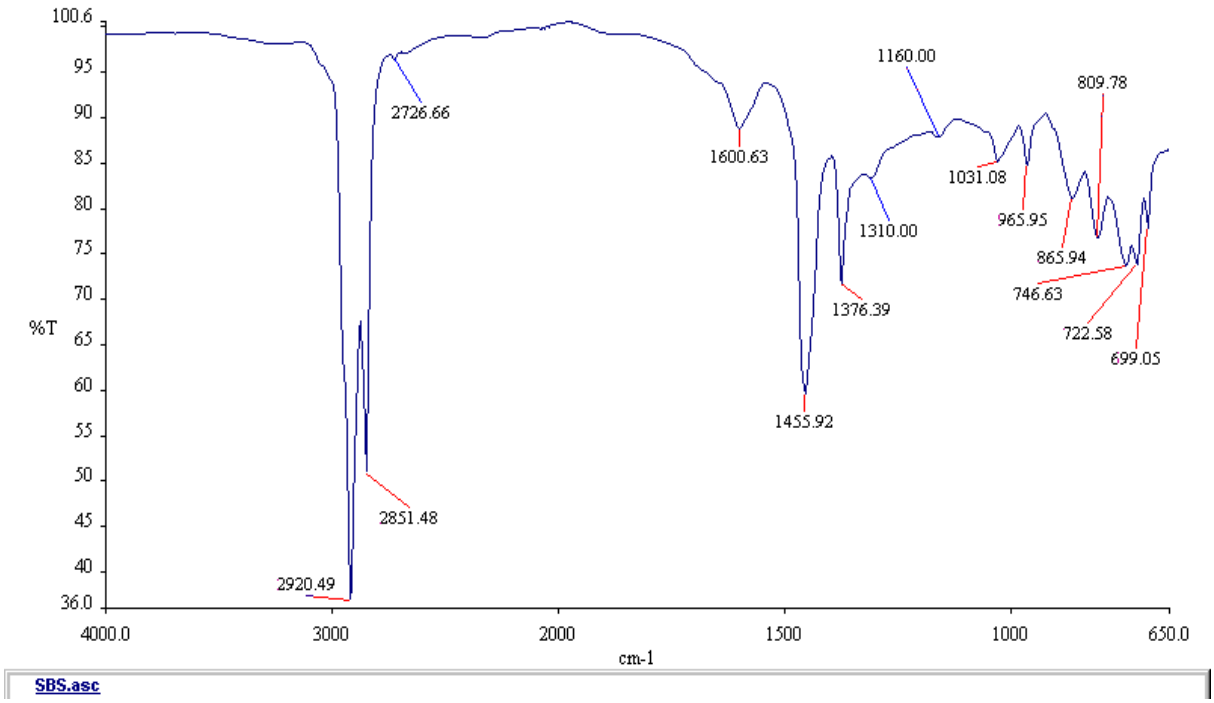


Figura 98: Espectro de infravermelho do SBS 440

Tabela 23: Grupamentos e assinalamentos dos espectros de FTIR do ligante SBS 440

Comprimento de ondas (cm^{-1})	Grupamento	Assinalamento dos picos
2920	C-H	Deformação axial da ligação C-H de carbono sp^3
2851	C-H	Deformação axial da ligação C-H de carbono sp^3
2726	C-H	Deformação axial da ligação C-H
1600	C=C	Vibrações do núcleo aromático
1455	C=C	Vibrações do núcleo aromático
1376	C-H	Deformação angular de ligação C-H
1310	C-O	Deformação angular de C-O
1160	C-O	Deformação angular de C-O
1031	S-H	Deformação axial da ligação de enxofre
865	-	Padrão de substituição, orto, meta e para
722	-	Padrão de substituição, orto, meta e para

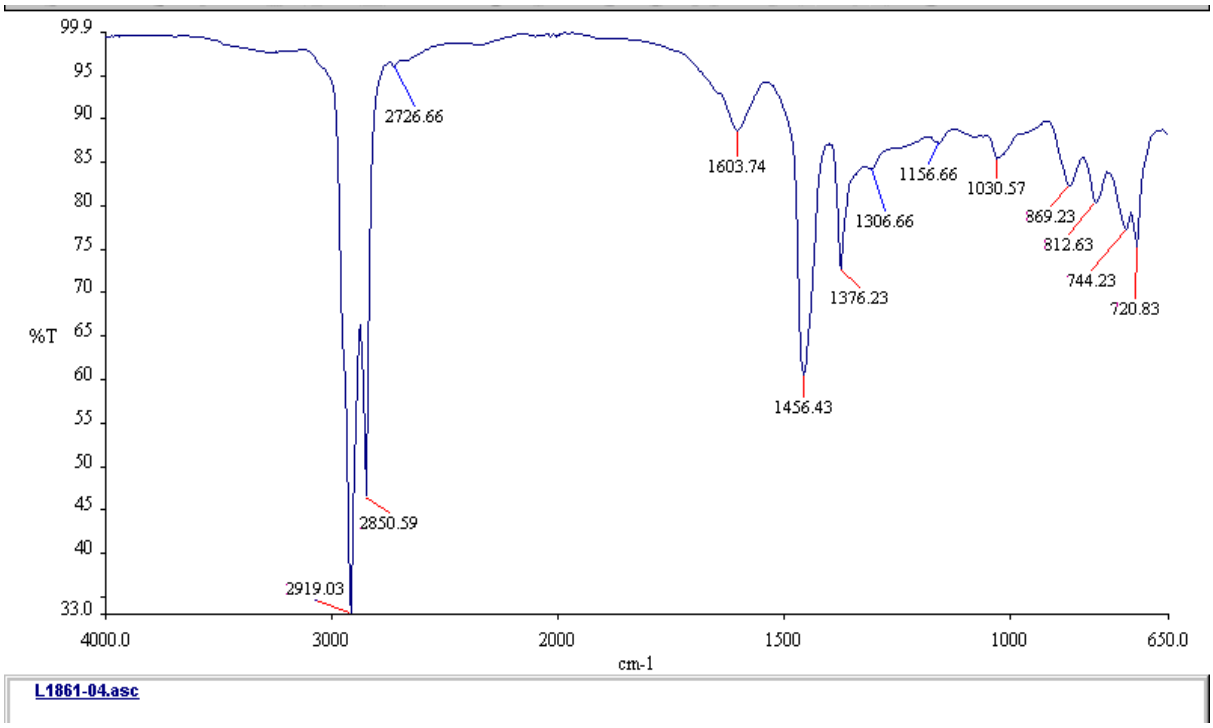


Figura 99: Espectro de infravermelho do L1861

Tabela 24: Grupamentos e assinalamentos dos espectros de FTIR do ligante L1861

Comprimento de ondas (cm^{-1})	Grupamento	Assinalamento dos picos
2919	C-H	Deformação axial da ligação C-H de carbono sp^3
2850	C-H	Deformação axial da ligação C-H de carbono sp^3
2726	C-H	Deformação axial da ligação C-H
1603	C=C	Vibrações do núcleo aromático
1456	C=C	Vibrações do núcleo aromático
1376	C-H	Deformação angular de ligação C-H
1306	C-O	Deformação angular de C-O
1156	C-O	Deformação angular de C-O
1030	S-H	Deformação axial da ligação de enxofre
869	-	Padrão de substituição, orto, meta e para
744	-	Padrão de substituição, orto, meta e para

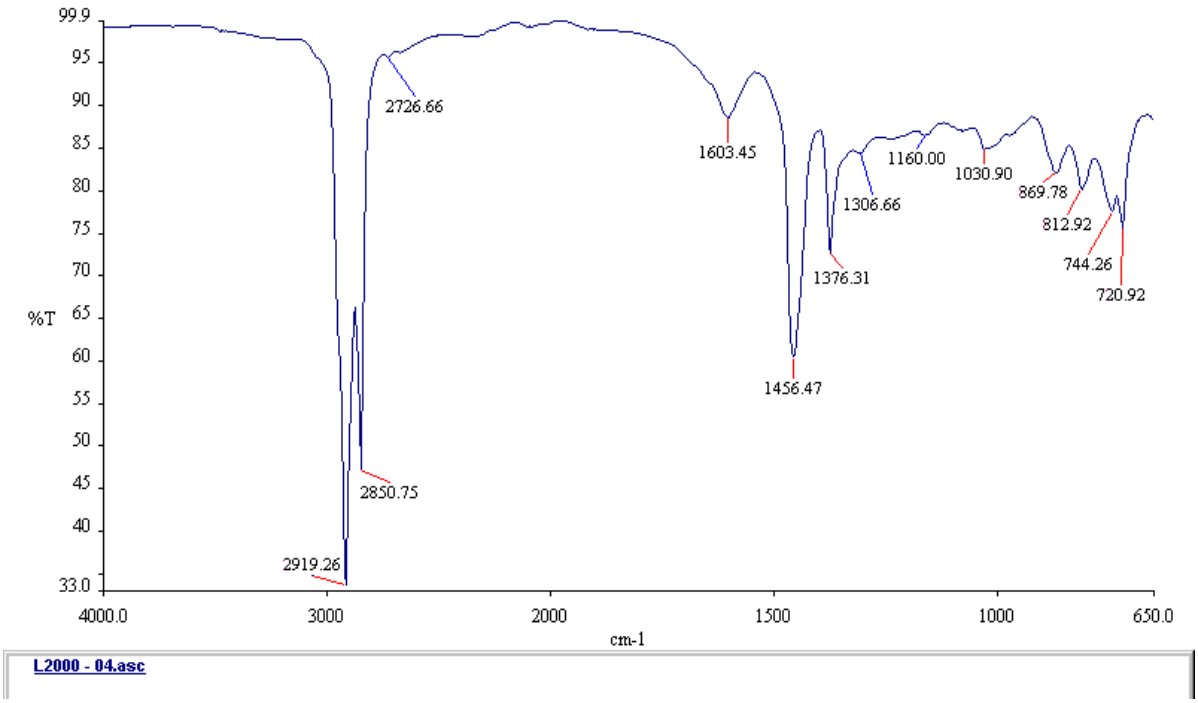


Figura 100: Espectro de infravermelho do L2000

Tabela 25: Grupamentos e assinalamentos dos espectros de FTIR do ligante L2000

Comprimento de ondas (cm^{-1})	Grupamento	Assinalamento dos picos
2919	C-H	Deformação axial da ligação C-H de carbono sp^3
2850	C-H	Deformação axial da ligação C-H de carbono sp^3
2726	C-H	Deformação axial da ligação C-H
1603	C=C	Vibrações do núcleo aromático
1456	C=C	Vibrações do núcleo aromático
1376	C-H	Deformação angular de ligação C-H
1306	C-O	Deformação angular de C-O
1160	C-O	Deformação angular de C-O
1030	S-H	Deformação axial da ligação de enxofre
869	-	Padrão de substituição, orto, meta e para
744	-	Padrão de substituição, orto, meta e para

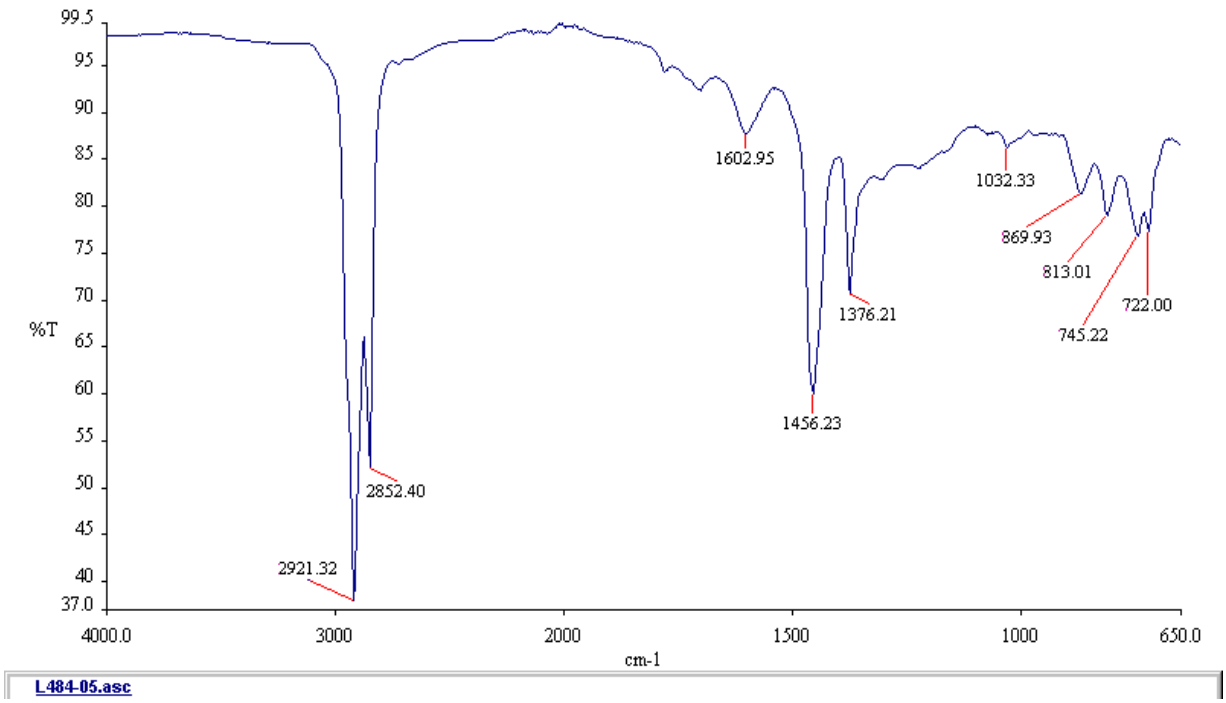


Figura 101: Espectro de infravermelho do L784

Tabela 26: Grupamentos e assinalamentos dos espectros de FTIR do ligante L784

Comprimento de ondas (cm^{-1})	Grupamento	Assinalamento dos picos
2921	C-H	Deformação axial da ligação C-H de carbono sp^3
2852	C-H	Deformação axial da ligação C-H de carbono sp^3
1602	C=C	Vibrações do núcleo aromático
1456	C=C	Vibrações do núcleo aromático
1376	C-H	Deformação angular de ligação C-H
1032	S-H	Deformação axial da ligação de enxofre
869	-	Padrão de substituição, orto, meta e para
745	-	Padrão de substituição, orto, meta e para

A comparação dos espectros das cinco amostras de ligantes estudados pela técnica de FTIR é apresentada na Figura 102. Esses espectros de FTIR apresentam bandas de absorção similares, uma deformação axial da ligação de C-H nas freqüências entre 2920 e 2851 cm^{-1}. Também são apresentados duas bandas característica de aromáticos em 1600 e 1456 cm^{-1}. Cabe ressaltar que a comparação dos espectros das amostras estudadas sugerem através das bandas da região de impressão digital (869, 808, 744, 722 cm^{-1}), como destacado na Figura 102, que estes ligantes são provenientes de óleos leves [MOTHÉ *et al.,* 2008].

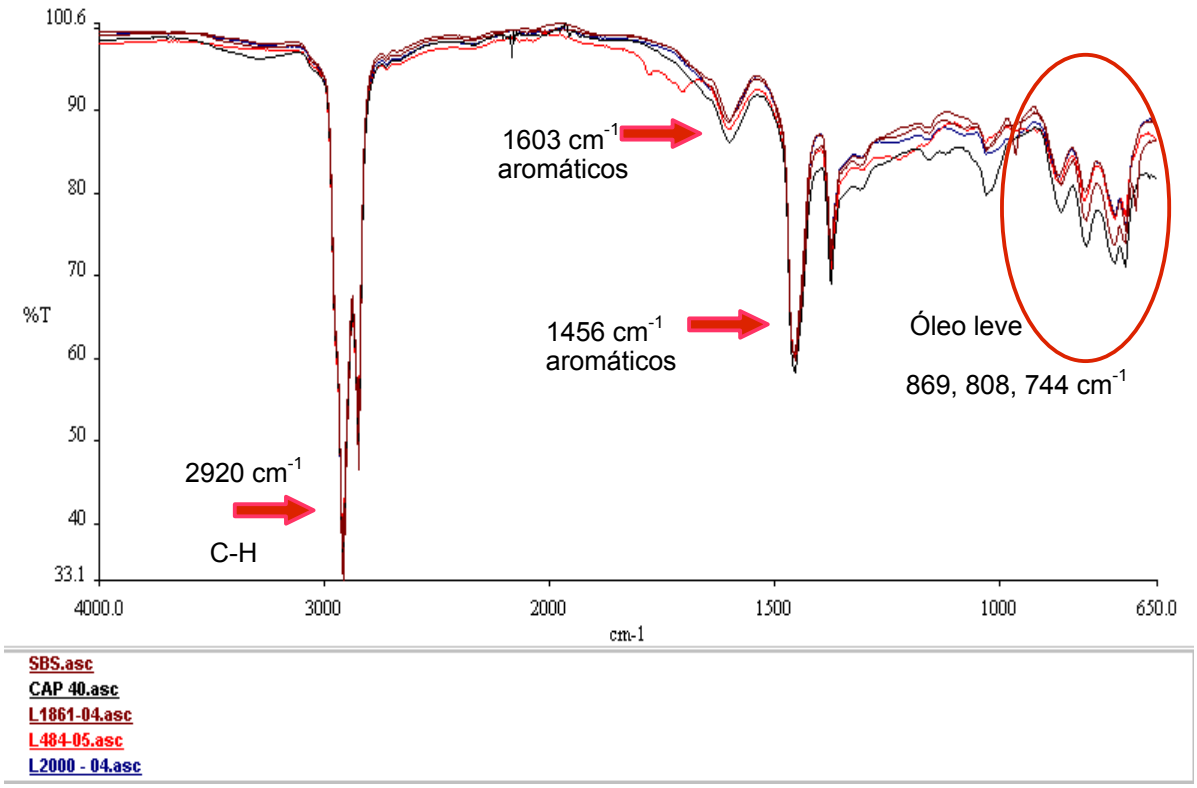


Figura 102: Comparação dos espectros de FTIR das cinco amostras de ligantes asfálticos

7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) fornece informações detalhadas sobre a microestrutura de materiais asfálticos. A microscopia eletrônica permite uma ampliação de dezenas de milhares de vezes. Na análise de SEM torna-se possível uma melhor observação da heterogeneidade do ligante puro para o ligante modificado [PEYROT, 1981 *apud* LEITE, 1999].

Alguns estudos foram realizados com asfalto pela microscopia de força atômica (AFM). MASSON *et al.* (2006) informaram que não foi possível observar uma correlação entre a morfologia e a composição baseada no método de separação pelas frações SARA. No entanto isto demonstra que outros parâmetros devem corroborar para compreensão da morfologia de compostos asfálticos devido a sua complexidade estrutural no estado sólido, como a microscopia de varredura a laser co-focal (CLSM) e a SEM. JÄGER (2004) sugeriu em seu estudo sobre componentes microestruturais em betumes que existem pelo menos três fases presentes e dependentes da temperatura.

Outra técnica utilizada para compreender as mudanças estruturais quando polímeros são adicionados ao asfalto é a microscopia de fluorescência [LOEBER, 1996]. A avaliação de compatibilidade por microscopia de fluorescência na região do ultravioleta, entre o asfalto e seus agentes modificadores, como o SBS e EVA, foi observado por LEITE, (1999).

Na Figura 103(A) pode ser observado a micrografia da amostra CAP 40 com um aumento de 35x. Observa-se uma cavidade e formação de camadas, sugerindo fases dispersas coloidais. Com uma aplicação de zoom na região indicada pela circunferência, a Figura 103(B) apresenta uma fase coloidal sugerindo partículas asfaltênicas rodeadas por uma fase oleosa. Esta fase oleosa, de acordo com a composição do CAP 40, refere-se a compostos saturados-aromáticos e resinas.

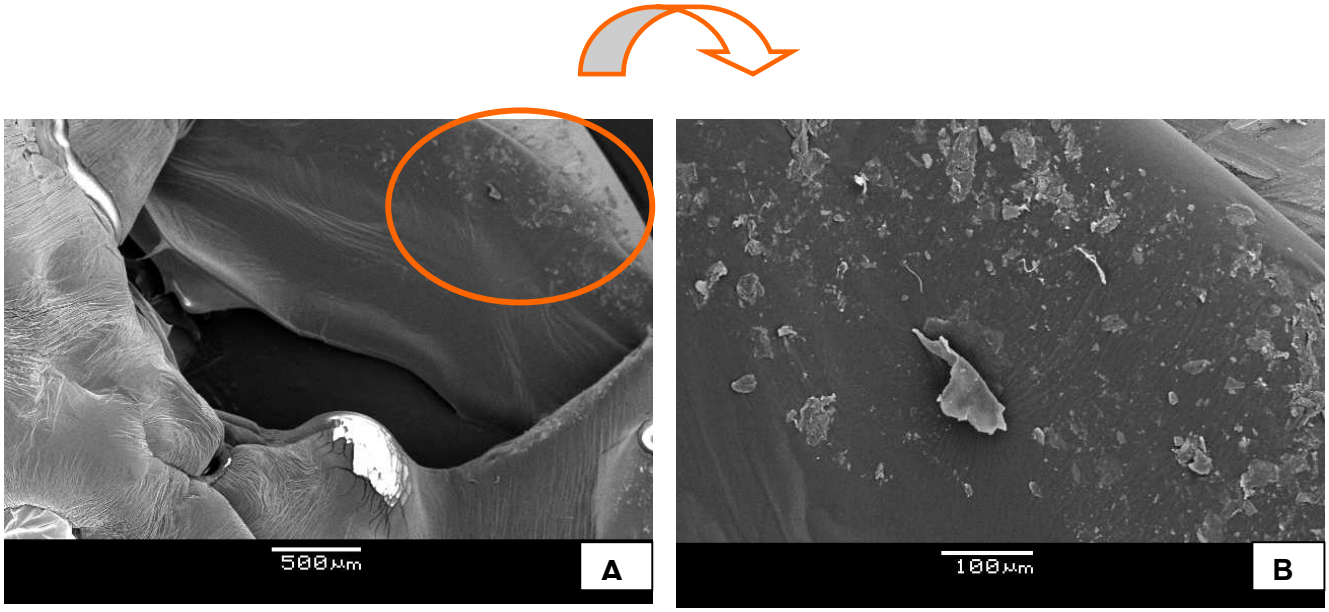


Figura 103: Micrografia da amostra de CAP 40 com 35x de aumento (A) e com 200x de aumento (B) da região em destaque, com feixe de elétrons de 15kV

A Figura 104 mostra uma micrografia com aumento de 200x, onde observa-se o aparecimento de grandes domínios de partículas que podem ser maltênicas e asfaltênicas.

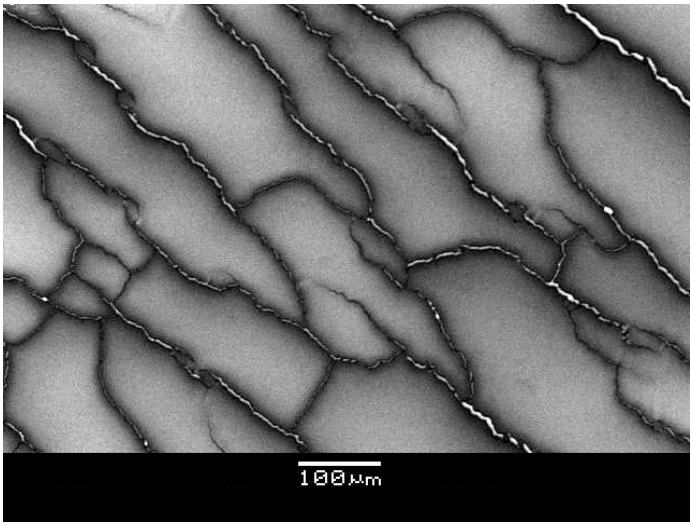


Figura 104: Micrografia da amostra de CAP 40 com aumento de 200x com feixe de elétrons de 15kV

A Figura 105 ilustra a amostra de ligante asfáltico modificado por 3% de SBS com aumento de 35x, onde pode ser visto uma região de elevado teor coloidal.

Na Figura 106 pode ser visualizado um aumento de 35x em outra região da amostra de ligante asfáltico modificado por 3% de SBS, na qual observa-se o aparecimento de uma cavidade central rodeada de estiramento, sugerindo a influência do elastômero SBS.

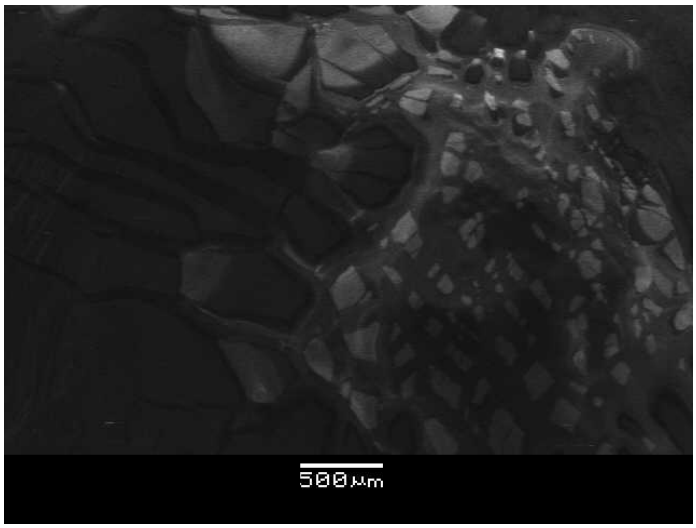


Figura 105: Micrografia da amostra de ligante asfáltico modificado por 3% de SBS com aumento de 35x, com feixe de elétrons de 15kV

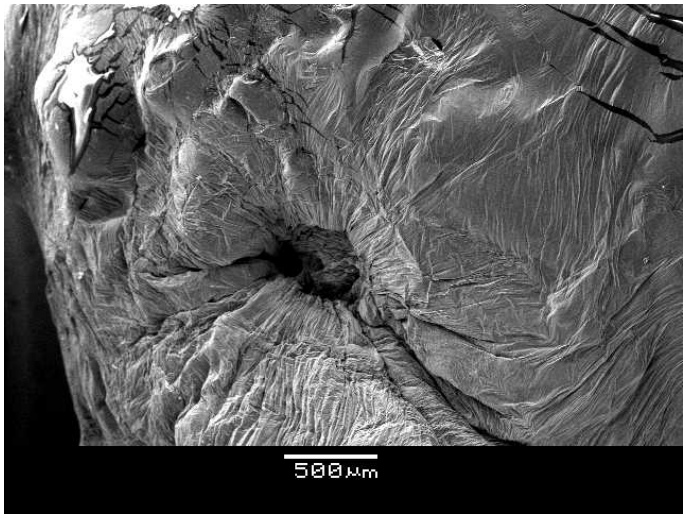


Figura 106: Micrografia da amostra de ligante asfáltico modificado por 3% de SBS com aumento de 35x em região lateral, com feixe de elétrons de 15kV

Na Figura 107 refere-se ainda a amostra de ligante asfáltico modificado por 3% de SBS, e foi realizado um aumento de 100x à partir da Figura 106. Dessa forma foi possível observar uma região com alta rugosidade confirmando a influência da presença do elastômero.

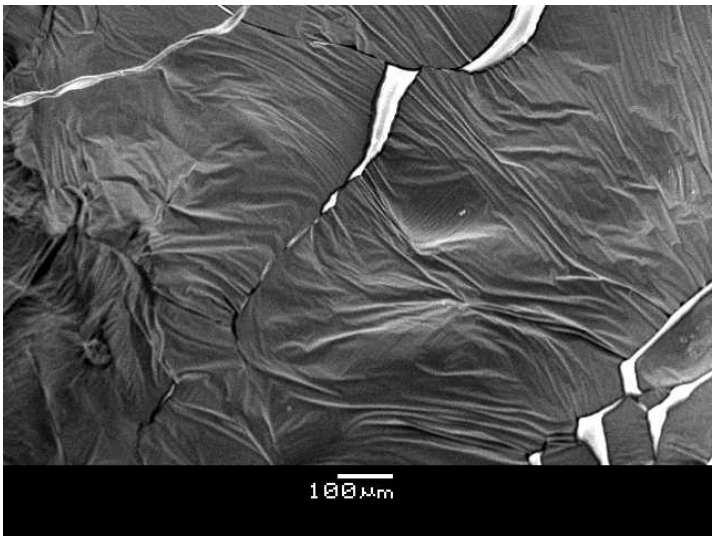


Figura 107: Micrografia da amostra de ligante asfáltico modificado por 3% de SBS com aumento de 100x com feixe de elétrons de 15kV

A Figura 108 mostra a micrografia do ligante asfáltico modificado por 1% de poli(ácido fosfórico), PPA, onde observa-se uma superfície heterogênea em camadas.

Cabe ressaltar que na literatura consultada não foi encontrado qualquer estudo morfológico por SEM em ligante asfáltico modificado por PPA.

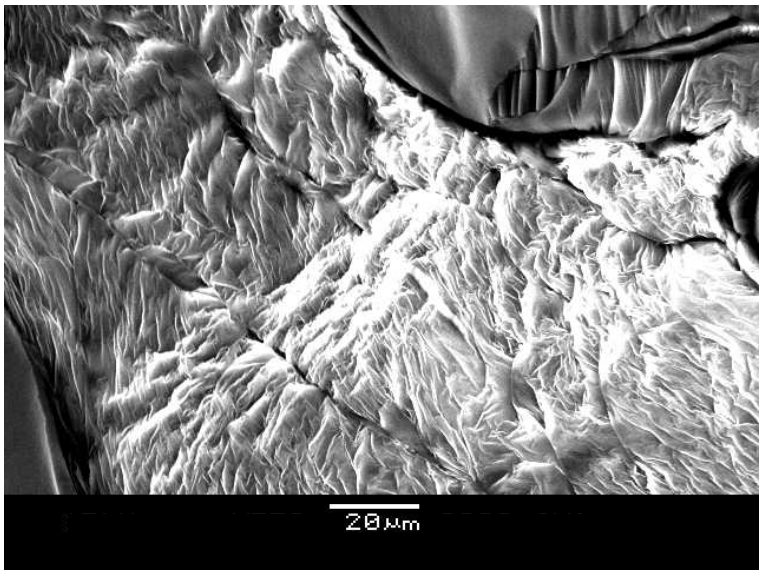


Figura 108: Micrografia da amostra de ligante asfáltico modificado por 1% de poli(ácido fosfórico) com aumento de 750x e feixe de elétrons de 15kV

Capítulo 8

Conclusão

8. CONCLUSÃO

- Na literatura consultada não foi encontrado qualquer estudo cinético por Friedman e Ozawa-Flynn-Wall utilizando o software Thermokinetics 2 em ligantes asfálticos, uma vez que parâmetros cinéticos são extremamente importantes para a compreensão do mecanismo e desempenho do material através de predições matemáticas e modelos numéricos, desta forma este estudo tem caráter inédito.
- O ensaio do índice de susceptibilidade térmica dos ligantes asfálticos estudados neste trabalho indicou que todas as amostras são adequadas para serem aplicadas em pavimentação de rodovias.
- Os comportamentos reológicos dos ligantes asfálticos, CAP 40 e SBS440 apresentaram os maiores módulos (G' e G") sugerindo que essas amostras são as menos resistentes a trincas térmicas, (quanto mais rígido, maior a susceptibilidade térmica) em baixa temperatura (5ºC).
- O módulo de perda (G") é maior que o módulo de armazenamento (G') dos ligantes CAP 40, SBS440 e L2000, indicando comportamento viscoso, quando a temperatura aumenta de 10 para 65ºC.
- O ligante L2000 foi o que exibiu o maior módulo complexo (G*) na curva mestre, mesmo que todas as curvas para o L2000 tenham apresentado os menores módulos (G' e G").
- O diagrama Black, no ensaio reológico, para o ligante SBS440 mostrou menores valores para o ângulo de fase, sugerindo maior amortecimento, ou seja "damping", como esperado.
- No ensaio de propriedade mecânica por resistência a tração, o CAP 40 apresentou maior resistência, ou seja 1,98 MPa e o ligante L2000 mostrou a menor (0,49 MPa), uma diferença de 400%, corroborando com os resultados encontrados pela reologia, com menor módulo viscoso para a última amostra.
- As curvas de TG mostraram um único estágio de decomposição para todas as amostras; apresentaram o ligante L1861 como o de maior estabilidade térmica (T_{onset} = 366ºC). O ligante CAP 40 exibiu o maior resíduo, 12%, na temperatura de 1000ºC. As curvas de DTG mostraram um ombro referente a presença dos agentes modificadores.

- As análises de DSC mostraram as transições térmicas de 1ª e 2ª ordem para os ligantes asfálticos. Pelas entalpias do evento endotérmico de 1ª ordem (T_m) dos alcanos, o CAP 40 apresentou maior porcentagem de frações cristalizáveis (7,1%).
- Os estudos cinéticos, segundo os modelos de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall, utilizando as curvas de termogravimetria mostraram que o ligante L1861 apresentou o maior valor de energia de ativação (260 KJ/mol) para a isoconversão, corroborando com as curvas de TG, que revelaram que esse ligante é o de maior estabilidade térmica.
- Os ligantes asfálticos modificados, L1861 e SBS440, foram os que apresentaram os maiores valores para energia de ativação, assim devem ser os menos susceptíveis a temperatura. O ligante L1861 é a amostra com maior estabilidade térmica e o ligante SBS440 é o com menor ângulo de fase, apresentando a maior elasticidade. Dessa forma sugere-se a mistura dos dois agentes modificadores, (PPA e SBS), para o mesmo ligante, de forma a obter um produto mais adequado no revestimento asfáltico.
- Todas as amostras dos ligantes asfálticos analisados por FTIR mostraram assinalamentos principalmente das bandas de 1456 e 1600 cm^{-1} referentes a presença de núcleos aromáticos.
- As micrografias, pela técnica SEM, forneceram informações referentes as microestruturas dos ligantes, onde observou-se uma fase coloidal, sugerindo partículas asfaltênicas rodeadas por uma fase oleosa presente para todos os ligantes e também foram visualizados estiramentos e rugosidade na micrografia do ligante SBS440, como esperado.

Constatações:

- De toda a área pavimentada do Brasil, São Paulo representa 9,1% da mesma, onde 71% está em ótimo estado de conservação, configurando-se como o estado com a melhor área conservada. Já o estado do Maranhão, representando 4,8% da área pavimentada brasileira, possui 28,3% de sua pavimentação classificada como péssima, sendo o estado com a pior conservação de estradas e rodovias.
- A relação direta entre conservação de estradas e número de acidentes, mostrou que o valor total gasto com acidentes no Brasil em 2008, atingiu os R$ 28 bilhões.
- De acordo com a Confederação Nacional do Transporte em 2007, o valor total de investimentos necessários, no Brasil, para que o sistema rodoviário atinja padrões de segurança e desempenho são equivalentes a R$ 23,6 bilhões.

Capítulo 9

Sugestões

9. SUGESTÕES

- Estudar o comportamento reológico e térmico dos ligantes asfálticos modificados por copolímero de estireno–butadieno-estireno (SBS), copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA), polietileno (PE), poli(ácido fosfórico) (PPA), em diferentes proporções;

- Avaliar os efeitos mecânicos dos ligantes asfálticos nas misturas asfálticas pelos ensaios de fadiga e módulo de resiliência;

- Avaliar a mistura asfáltica com reforço de agregados provenientes do rejeito da indústria de mármore e granito, rejeito do catalisador de niquel e argila do lodo ativado da indústria de tratamento de esgoto;

- Realizar ensaios de envelhecimento de ligantes asfálticos por métodos de PAV (vaso de pressão) e RFTOT (estufa de filme fino rotativo);

- Estudar modelos reológicos de Christensen & Anderson; Verney e Lesueur para descrever as propriedades de viscoelasticidade linear de ligantes asfálticos;

- Realizar ensaios de CLSM (microscopia co-focal a laser de varredura) para os ligantes asfálticos e misturas asfálticas.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABO-QUDAIS, S. & AL-SHWEIL, H. Effect of aggregate properties on asphalt mixtures stripping and creep behavior. **Construction and Building Materials,** vol. 21, p.1886–1898, 2007.

AFLAKI, S. & TABATABAEE, N. Proposal for modification of Iranian bitumen to meet the climatic requirements of Iran. **Construction and Building Materials,** In press, 2009.

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

AIREY, G. D.; MOHAMMED, M. H.; FICHTER, C. Rheological characteristics of synthetic road binders. **Fuel,** vol. 87, p.1763-1775, 2008.

ALLINGER, N. L. **Química Orgânica**, 2ª edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978.

ANDERSON, D.A. *et al.* Physical properties of asphalt cement and the development of performance-related specifications. **Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists**, White Bear Lake, vol.60, p.437-456, 1991.

ARAÚJO, C.R. **Cinética de decomposição térmica de compósitos com fibras de curauá**. 2003. Tese (Doutorado em Ciências) – EQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. Orientação: Profa. Cheila Gonçalves Mothé.

ARAÚJO, C.R. & MOTHÉ, C.G. Uso de programa computacional aliado às técnicas de análise térmica para determinação de parâmetros cinéticos de compósitos de PU/Fibra de Curauá. **Revista Analytica**, nº4, p.37-43, 2003.

ASPHALT INSTITUTE; **Asphalt Binder Testing**. MS-25, 1ª edição, EUA, 2007.

BAETA, D. A.; CHAGAS JR. C. A.; NEVES, V. L.; ZATTERA, J. A.; OLIVEIRA, P. J. Uso de anidrido maleico para compatibilização da mistura entre borracha SBR Vulcanizada/ NBR. **Rev. Univ. Rural**, Sér. Ci. Exatas e da Terra. Seropédica, RJ, EDUR, v. 24, n. 1-2, jan.-dez., p. 67-74, 2005.

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

BECKER, D.; HAGE JR., E.; PESSAN, L. A. Influência das características do compatibilizante nas propriedades interfaciais e na morfologia de fase das blendas aPA/SAN. **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais** CBECIMat, 8734, 15 a 19 de novembro, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

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

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

BÍBLIA SAGRADA, Livro de Gênesis, Cap. 6, versículo 14.

Boletim Estatístico da Confederação Nacional do Transporte, **CNT**, 2007.

BONEMAZZI, F. & GIAVARINI, C. Shifting the bitumen structure from sol to gel. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, vol. 22, p.17-24, 1999.

BRANCO, V. T. F. C. **Caracterização de misturas asfálticas com o uso de escória de aciaria como agregado.** 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BRULÉ, B.; CLAUDY, P.; LÉTOFFÉ, J.M.; KING, G.N.; PLANCHE, J.P**. Fuel Science and Technology** Int'l, vol. 9, p. 71-92, 1991.

CARDOSO, E. R. **Estudo da distribuição de vazios em misturas asfáltica de alto desempenho do tipo SMA utilizando tomografia computadorizada.** 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Centro de Excelência em Asfalto, **CEASF**, 2009, http://ceasf.petrobras.com.br/portal. Acesso em 25/02/2009.

CORREIA, D.Z. **Estudo de Misturas Poliméricas para Recuperação de Petróleo.** 2006. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. Orientação: Profa. Cheila Gonçalves Mothé.

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

DNIT 005/2003-TER-DNIR, 2003.

Departamento de Transporte de Hong Kong (Relatório), **DTHK,** 2007. http://www.td.gov.hk/road_safety. Acesso em 04/01/09.

Departamento de Transporte dos Estados Unidos da América (Relatório), **DTEUA**, 2009.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; LICCARDO, N. C., A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, 30(2): 3-15, 2003.

ENGEL, R.; VIDAL, A.; PAPIVER, E.; GROSMANGIN, J. **Journal Appl. Poly. Sci**. vol. 43, p.227–236, 1991.

EPPS, J.A. & MONISMITH, C.L. Influence of Mixture Variables on the Flexural Fatigue Properties of Asphalt Concrete. **Journal of Association of Asphalt Paving Technologists,** vol. 38, 1969.

European Committee for Standardization, ECS. En 12597: **Bitumen and bituminous binders terminology**. Bruxelas, European Committee for standardization, 2000.

FARAH, M. A. **Apostila Programa Trainees Petrobras 2002** – Engenheiro de Processamento Jr.- Petróleo e Derivados, Petrobras RH, 2003.

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

FAXINA, A. L. Aula de Tópicos especiais em Engenharia de Transporte, Reologia de Ligantes.

GEIPOT – GRUPO EXECUTIVO DE INTEGRAÇÃO DA POLÍTICA DE TRANSPORTES. **Anuário estatístico dos transportes.** Ministério dos Transportes, 2001, 2008.

GONÇALVES, M. L. A.; TEIXEIRA, M. A. G.; PEREIRA, R. C. L.; MERCURY, R. L. P.; MATOS, J. R. Contribution of Thermal Analysis for Characterization of Asphaltenes from Brazilian Crude Oil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol.64, 697-706, 2001.

GOODRICH, J.L. Asphaltic binder rheology, asphalt concrete rheology and asphalt concrete mix properties. **Journal of Assoc. Paving Technologists**, vol.60, p.80-120, 1991.

HENDRICKSON, J. B.; CRAM, D. J.; HAMMOND, G. S. **Organic Chemistry**, Mc Graw-Hillbook Company, Japan Student Edition, 1970.

HERRINGTON, P.R.; WU, Y.; FORBES, M. C. Rheological modification of bitumen with maleic anhydride and dicarboxylic acids. **Fuel**, vol. 78, p. 101-110, 1999.

Instituto Brasileiro de Defesa das Vítimas de Acidentes de Trânsito – **IDPVAT**, http://www.idpvat.org.br/, Acesso em 04/01/09.

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

Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, **IPEA**. Impactos Sociais e Econômicos dos Acidentes de Trânsito nas Aglomerações Urbanas, Brasília, 2003.

IPEA/DENATRAN, Projeto impactos sociais e econômicos dos acidentes de trânsito nas rodovias brasileiras. Seminário Final, Brasília, 2006.

ISACSSON, U. & LU, X. Testing and appraisal of polymer modified road bitumens: state of art. **Mater Struct**., vol.28, 139-159, 1995.

JÄGER, A.; LACKNER, R.; EISENMENGER-SITTNER, C.; BLAB, R. Identification of microstructural components of bitumen by means of atomic force microscopy (AFM). **Proc. Appl. Math Mech**; vol. 4, 400, 2004.

KIM, Y-R.; LITTLE, D.N.; LYTTON, R. L. Evaluation of microdamage, healing, and heat dissipation of asphalt mixtures, using a dynamic mechanical analyser. **Transportation Research Record,** nº 01-3086, p.60-66, 2006.

KISSINGER, H. E. Reactions Kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, vol. 29, nº 11, p. 1702-1706, 1957.

KÖK, M.V.; KARACAN, O.; PAMIR, R. Kinetic analysis of oxidation behavior of crude oil SARA constituents. **Energy & Fuels,** vol. 12, p. 580-588, 1998.

LEITE, L.F.M. **Estudo de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímeros**. 1999. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LEITE, L. F. M.; CONSTANTINO, R. S.; RIBEIRO, A. C. Comparação das Características dos Cimentos Asfálticos Brasileiros com as Constantes do Banco de Dados MRL do Programa SHRP para Ligantes Asfálticos. In: **Anais da 11ª Reunião Anual de Pavimentação Urbana**. Porto Alegre, RS, 2002.

LEITE, L. F. M. & TONIAL, I. A. Qualidade dos cimentos asfálticos brasileiros segundo as especificações SHRP. In: **Anais do 12° Encontro de Asfalto**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil,1994.

LESUEUR, D. La Rhéologie des Bitumes: Principes et Modification. **Rhéologie,** vol.2, 1-30, 2002.

LESUEUR, D. The colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol.145, p. 42-82, 2009.

LEWANDOWSKI, L. H. Polymer Modification of Paving Asphalt Binders. **Rubber Chemistry and Technology.** vol. 67, p. 447-480, 1994.

LIMA, C.S.; TOMÉ, L.G.A.; SANT'ANA, H.B.; SOARES, J.B.; SOARES, S. A. Estudo do comportamento reológico por meio de curvas mestres dos ligantes asfalto-borracha. **19º Encontro de Asfalto**, IBP, 9 a 11 junho, RJ, 2008.

LOEBER, L.; SUTTON, O.; MOREL, J.; VALLETON, J.M.; MULLER, G. New direct observations of asphalts and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. **Journal of Microscopy**, vol. 182, p. 32–39, 1996.

LU, X. Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. **Construction and Building Materials**, no. 16, p. 15- 22, 2002.

LUCENA, M. C. C. **Caracterização Química e Reológica de Asfaltos Modificados por Polímeros**. 2005. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Federal do Ceará.

LUCENA, M. C. C., SOARES, S. A., SOARES, J. B. Characterization and thermal behavior of polymer-modified asphalt. **Materials Research,** vol. 7, no.4, 529-534, 2004.

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

MAGALHÃES, S.T.; MOTTA, L. M. G.; LEITE, L. F. M. Misturas de módulo elevado para pavimentos de alto desempenho. **Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás-**IBP, 900_04, p.1-8, 2004.

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

MARQUES, G. L.O. **Utilização do Módulo de Resiliência como Critério de Dosagem de Mistura Asfáltica; Efeito da Compactação por Impacto e Giratória.** 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MASSON, J.F. & POLOMARK, G. Bitumen microstructure by modulated differential scanning Calorimetry. **Thermochimica Acta**, vol. 374, 105-114, 2001.

MASSON, J.F.; POLOMARK, G.; COLLINS, P. Glass transitions and amorphous phases in SBS-bitumen blends. **Thermochimica Acta,** vol. 436, 96-100, 2005.

MASSON, J.F.; LEBLOND, V.; MARGESON, J. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy. **Journal of Microscopy**, vol. 221, Pt 1, January, p. 17–29, 2006.

MEDINA, J. Entrevista concedida ao Jornal da UFRJ, Ano 4, nº41, Jan-Fev. 2009.

MILES, D. C.& BRISTON, J. H. **Tecnologia de Polímeros**. Editora USP, São Paulo, 1975.

MOTHÉ, C.G. **Polímeros Fotossensíveis – Síntese e Propriedades de Borracha Fotossensíveis.** 1981. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

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

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

MOTHÉ, C.G. Notas de aula de Tecnologia Orgânica Avançada, 2007.

MOTHÉ, M.G; LEITE, L.M.; MOTHÉ, C.G, "Thermal characterization of asphalt mixtures by TG/DTG, DTA and FTIR", **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, ISSN: 1388-6150 vol. 93, pág. 105-109, 2008.

MOTHÉ, M.G.; LEITE, L.F.M.; MOTHÉ, C. G., Rheological study of asphalt binders. **IV Brazilian Conference on Rheology,** p. 5-6, RJ, Brazil, 2008.

MULLER, H. G. **Introduction a La Reologia de Los Alimentos**. ACRIBIA – Apartado 466, Zaragoza, Espanha, 1973.

ODA, S. & FERNANDES JR., J. L. Borracha de pneus como modificador de cimentos asfálticos para uso em obras de pavimentação. **Acta Scientiarum**, vol. 23, no. 6, p. 1589-1599, Maringá, 2001.

OPFERMANN, J.R.; KAISERSBERGER, E.; FLAMMERSHEIM, H. J. Model-free analysis of thermoanalytical data-advantages and limitations. **Thermochimica Acta**, vol. 391, 119-127, 2002.

Organization for Economic Co-operation and Development, OECD, http://www.oecd.org. Acesso em 03/02/2009.

OUYANG, C.; WANG, S.; ZANG, Y.; ZANG, Y. **European Polymer Journal,** vol.42, p.446- 457, 2006.

OZAWA T. Thermal Analysis- review and prospect. **Thermochimica Acta**, vol.355, 35-42, 2000a.

OZAWA T. Kinetic analysis by repeated temperature scanning. Part 1. Theory and Methods. **Thermochimica Acta**, 356, 173-180, 2000b.

PIELICHOWSKI, K.; TOMASIK, P.; SIKORA, M. Kinetics of galatinization of potato starch studied by non-isothermal DSC. **Carbohydrate Polymers.** vol.35, 49-54, 1998.

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

PINHEIRO, J.H.M.; SOARES, J. B.; LEITE, L.F.M. Caracterização de misturas asfálticas com borracha produzidas pelos processos úmido e seco. Anais do XVII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET, Rio de Janeiro, 2003.

PINTO, S. **Estudo do comportamento a fadiga de misturas betuminosas e aplicação na avaliação estrutural de pavimentos.** 1991. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PLANCHE, J. P.; CLAUDY, P.; LÉTOFFÉ, J.M. Using thermal analysis methods to better understand asphalt rheology. **Thermochimica Acta**, vol.324, p. 223-227, 1998.

POLACCO, G.; STASTNA, J.; BIONDI, D.; ZANZOTTO, L. Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, vol.11, p. 230–245, 2006a.

POLACCO, G.; MUSCENTE A.; BIONDI, D.; SANTINI, S. Effect of composition on the properties of SEBS modifed asphalts. **European Polymer Journal**, vol.42, p.1113–1121, 2006.

RHEOMETRICS. **Understanding Rheological Testing**. Rheometrics, USA no. 902-00092, 1990.

RPDM, Refinaria de Petróleos de Manguinhos S.A. **Apostila da U-100**. Rio de Janeiro, 2005.

SAYERS, M.W. & KARAMIHAS, S.M. The little book of profiling. **Basis information about measuring an interpreting road profiles.** The Regent of the University of Michigan, 1998.

SCHRAMM, G. A **Pratical Approch to Rheology and Rheometry**. 2nd ed. Gelbrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 2000.

SHELL. The Shell Bitumen handbook. 5th edition, Cambridge, Inglaterra, 2003.

SHENOY, A. Unifying asphalt rheological data using the materials volumetric-flow rate. **Journal of Materials in Civil Engineering**, New York, v.13, n.4, p.260-273, July/Aug, 2001.

SILVERSTEIN, R. M. & BASOLER, G. C. **Spectrometric identification of organic compounds In: Infrared Spectrometry**. John Wiley and Sons Inc., New York, 1964.

SOARES, A. M. F. **Comportamento reológico de suspensões concentradas de perclorato de amônio em polibutadieno líquido hidroxilado**. 1985. Dissertação (Mestrado) – IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SOARES, J.B.; MOTTA, L.M.G.; PAIVA, J.P.; BRANCO, J.V.C. Propriedades mecânicas de misturas asfálticas preparadas com vários ligantes e granulometrias. **15º Encontro do Asfalto.** Rio de Janeiro – RJ, 2000.

SOARES, S.A.; LUCENA, M.C.C.; SOARES, J. B.; LEITE, L.M.; Estudo Reológico de asfaltos modificados por SBS. **Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás**-IBP,01902, p.1-8, 2002.

SOUZA, A. M.; RAMOS, C. R.; MOTTA, L. M. G. **Curso de técnicas de laboratório em ligantes e misturas asfálticas.** Rio de Janeiro, IBP, 1995.

SOUZA JR., C.S. **Tecnologia de óleos pesados e ultrapesados**. 2008. Dissertação (Mestrado), EQ- Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. Orientação: Profa. Cheila Gonçalves Mothé e Dra. Leni Figueiredo Mathias Leite.

STEFFE, J. F. Rheological Methods in Food Process Engineering, 2ª edição. East Lansing, MI, EUA. Freemann Press, 412p., 1996.

Washington Asphalt Pavement Association, **WAPA**, Asphalt Pavement Guide. http://www.asphaltwa.com/wapa_web/, 2009. Acesso em 03/02/2009.

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

WIKIPEDIA , 2009. http://pt.wikipedia.org/wiki. Acesso em 01/02/ 2009.

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

YILDIRIM, Y. Polymer modified asphalt binders. **Construction and Building Materials**, nº 21, p. 66- 72, 2007.

http://fap01.if.usp.br/, Acesso em 01/02/ 2009.

http://transportes.ime.eb.br, Acesso em 01/02/2009.

www.abcr.org.br/noticias/noticia, Acesso em 04/02/07.

www.abder.org.br/informativo/, Acesso em 30/01/07.

www.agenciabrasil.gov.br/noticias, Acesso em 15/04/08.

www.asphaltwa.com/, Acesso em 15/01/2009.

www.camara.gov.br/, Acesso em 31/01/07.

www.ccs.saude.gov.br/sociedadeviva, Acesso em 13/04/08.

www.cidadesdobrasil.com.br, Acesso em 30/01/07.

www.cnt.gov.br, Acesso em 02/02/07.

www.colegiosaofrancisco.com.br, Acesso em 15/01/2009.

www.estradas.com.br/new/noticias, Acesso em 13/04/08.

www.geipot.gov.br, Acesso em 13/04/08.

www.pedestre.org.br/, Acesso em 20/07/08.

www.planalto.gov.br, Acesso em 26/04/08.

www.setcemg.org.br/, Acesso em 26/04/08.

www.usp.br/jorusp/, Acesso em 30/01/07.

www2.cidades.gov.br/renaest/, Acesso em 13/04/08.

www2.petrobras.com.br., Acesso em 15/01/2009.