

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:

CIÊNCIA DE TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**O Emprego de Borracha Termoplástica Tipo Estireno-Butadieno-Estireno em
Cimentos Asfálticos de Petróleo**

Autor: Emerson Rodrigues Maciel
Orientador: Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
Agosto de 2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA – BAE – UNICAMP**

Maciel, Emerson Rodrigues

O emprego de borracha termoplástica tipo estireno-butadieno-estireno em cimentos asfálticos de petróleo / Emerson Rodrigues Maciel. -- Campinas, SP:[s.n.], 2010.

Orientador: Wagner dos Santos Oliveira

Dissertação de Mestrado – Universidade de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1.Cimento asfáltico de petróleo - CAP 2. Polímeros

3.Asfaltos modificados I. Oliveira, Wagner dos Santos. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Titulo em Inglês: The use of Thermoplastic Rubber Type Styrene-Butadiene-Styrene Asphalt Cements Oil

Palavras-chave em Inglês: polymer SBS, asphalt cement of petroleum, SBS polymer modified asphalt binder.

Área de concentração: Ciência de Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Leila Peres, Afonso Rodrigues de Aquino

Data da defesa: 23/08/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Comissão Julgadora – Dissertação de Mestrado defendida por Emerson Rodrigues Maciel e aprovado em pela banca examinadora constituída pelos doutores:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Wagner', with three small upward-pointing arrows above the top of the signature.

Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira – Orientador

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Leila', with a horizontal line extending from the left side of the signature.

Prof.ª. Dra. Leila Peres

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Afonso', with a horizontal line extending from the left side of the signature.

Prof. Dr. Afonso Rodrigues de Aquino

***Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química***

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Wagner dos Santos Oliveira', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira – Orientador

Dedico este trabalho a todos que sempre me incentivaram a realizá-lo.

Agradecimentos:

A Deus responsável maravilhoso pela engenharia complexa e perfeita dos seres vivos, das coisas e do universo.

Ao meu pai em especial Antonio Maciel e meus irmãos Ednilson e Edcarlos pelo apoio e incentivo desde o momento de ingresso a pós-graduação.

À minha mãe, Iracema Rodrigues Maciel (in memória), que durante todo tempo senti sua presença nos momentos difíceis e bons através do seu espírito cheio de luz e amor.

A todos meus professores em especial ao Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira, pela orientação, incentivo ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À Faculdade de Engenharia Química da Unicamp pela oportunidade de aperfeiçoar em uma nova ciência de materiais poliméricos.

À minha namorada Priscila pelo apoio e incentivo.

Aos meus colegas da Ipiranga Asfaltos em especial ao Eng. Hermes Miyagi, Eng.^o Nelson Roberto do Espírito Santo (in memória) pelo apoio e valioso tempo concedido para o meu aprimoramento técnico e Marcelo Rodrigues de Ávila, Marcos Moreira pela execução dos ensaios de materiais, de misturas e pelo auxílio na confecção do trabalho.

À Dra. Leni Martins Leite do Centro de Pesquisas da Petrobras, Dra. Liedi Barioni da Escola Politécnica da USP pela cooperação na disposição de vários trabalhos técnicos.

“O amor por princípio, a ordem por base e o progresso por fim.”

Auguste Conte

RESUMO

Este trabalho apresenta resultados o estudo de pesquisa e desenvolvimento de misturas de polímeros em cimento asfáltico de petróleo. O asfalto é um excelente material aglutinante utilizado na construção de rodovias e vias urbanas, entretanto o aumento do número de veículos comerciais e da carga transportada por eixo tem levado a deteriorização prematura dos pavimentos. Os resultados obtidos mostram que o polímero do tipo estireno-butadieno-estireno quando incorporado ao asfalto traz melhoria nas propriedades físico-químicas e desempenho, sobretudo quando em contato com cargas pesadas, em climas quentes, tornando-o resistente à deformação permanente, pela preservação de sua flexibilidade e elasticidade. A incorporação de 4% polímero tipo estireno-butadieno-estireno ao asfalto resultou na melhoria de suas propriedades, principalmente a resistência ao envelhecimento, aumento no ponto de amolecimento, ganho de recuperação elástica. O asfalto modificado é uma boa solução, pois embora aumente os custos iniciais do produto, resulta em um ótimo custo benefício, reduzindo a necessidade de manutenção das rodovias ou vias urbanas ao longo dos anos.

Palavras chaves: polímero SBS, cimento asfáltico de petróleo, ligante asfáltico modificado por polímero SBS.

ABSTRACT

This paper presents laboratorial research results comprising developing project of polymer mixtures in petroleum asphalt cement. The asphalt is an excellent binding material used in the highway constructions and urban roads, however the increase of the commercial vehicles number and the load transported by axle have led to the premature pavements failure. The laboratory outcomes obtained show that the SBS polymer, which is embedded to the asphalt, brings improvement in the physico – chemical properties and performance mainly for its good performance under heavy loads in hot climates becoming resistant to the permanent deformation, but maintaining the flexibility as the asphaltic concrete providing elasticity. The SBS polymer is a good solution, although it increases the initial costs of the product, however with a great cost-effective regarding the maintenance of the highways or urban roads over the years.

Keywords: polymer SBS, asphalt cement of petroleum, SBS polymer modified asphalt binder.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	21
1.1 Objetivos.	26
1.2 Justificativas.....	27
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1 Histórico.....	31
2.2 Condições da malha rodoviária brasileira.....	33
2.3 Cimento asfáltico de petróleo.....	44
2.4 Polímeros.....	70
2.5 Modificações de asfaltos por incorporação de polímeros.....	84
2.5.1 Dados econômicos.....	84
2.5.2 Compatibilidade.....	84
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	124
3.1 Materiais empregados.....	124
3.2 Métodos de caracterização.....	125
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	129
4.1 Resultados.....	129
4.2 Discussões.....	135
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	143
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....	145
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	146

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diferentes maneiras de se introduzir polímero no asfalto por Zenke.....	32
Figura 2: Rodovia estadual com trilha de roda.....	35
Figura 3: Rodovia com desmoronamento.....	36
Figura 4: Classificação das rodovias quanto à qualidade.....	38
Figura 5: Rodovia BA-262.....	42
Figura 6: Paraíba PB-066/BR-408.....	42
Figura 7: Boletim pesquisa da CNT.....	43
Figura 8: Constituição de diferentes petróleos venezuelanos.....	47
Figura 9: Rotas de produção dos CAP's.....	48
Figura 10: Produção de asfalto em um único estágio de destilação.....	48
Figura 11: Produção de asfalto em dois estágios de destilação.....	49
Figura 12: Produção de asfalto em unidade de desasfaltação.....	50
Figura 13: Produção de asfalto em unidade de sopragem.....	51
Figura 14: Efeito da destilação e da desasfaltação na composição do residuo.....	52
Figura 15: Refinarias brasileiras produtoras de asfalto.....	53
Figura 16: Estrutura do asfalteno.....	55
Figura 17 Estrutura do aromático.....	56
Figura 18: Estrutura do saturado, (a) ramificada e (b) cíclica.....	56
Figura 19: Cromatógrafo CCD/FID	57
Figura 20: Representação da estrutura coloidal de cimento asfáltico.....	58
Figura 21: Modelo de estrutura de cimento asfáltico proposto pelo SHRP.....	59
Figura 22: Estrutura coloidal tipo (a) GEL e tipo (b) SOL.....	63

Figura 23: (a) elástico e (b) viscoso.....	66
Figura 24: Gráficos ilustrativos da Lei de Newton.....	67
Figura 25: Gráfico ilustrativo da lei da potência.....	68
Figura 26: Comportamento ideal.....	69
Figura 27: (A) Copolímero SBS e (B) Campo de digitalização.....	77
Figura 28: Equipamento AFM NanoWizard ®.....	77
Figura 29: Esquema da estrutura do SBS.....	78
Figura 30: Estrutura do SBS e SBR.....	79
Figura 31: Esquema da estrutura do SBS linear e estrelado.....	79
Figura 32: Rede tridimensional.....	80
Figura 33: Absorção de óleo.....	80
Figura 34: Curva Sindicando PA versus elasticidade.....	81
Figura 35: Variação da penetração com teor de SBS.....	82
Figura 36: Variação da ductilidade com teor de SBS.....	82
Figura 37: Variação do retorno elástico com teor de SBS.....	83
Figura 38: Gráfico Heukelon.....	83
Figura 39: Micromorfologia	85
Figura 40: Composição química do CAP versus compatibilidade.....	86
Figura 41: Ensaio de compatibilidade.....	87
Figura 42: Diagrama para produção de asfaltos modificados.....	90
Figura 43: Unidade Industrial.....	90
Figura 44: Unidade Piloto de fabricação do asfalto modificado.....	91
Figura 45: (a) Penetrômetro ;(b) ensaio de penetração.....	93
Figura 46: Aparelho Manual de Ponto de Amolecimento.....	94
Figura 47: Aparelho de Ponto de Amolecimento.....	94

Figura 48: Ductilômetro.....	95
Figura 49: Ponto de Fulgor	96
Figura 50: Gráfico BTDC.....	99
Figura 51: Esquema de aparelhagem (a) e (b); Viscosímetro Brookfield (a).....	100
Figura 52: Forno CS325-B de RTFOT.....	102
Figura 53: Parte interna do equipamento.....	102
Figura 54: Estufa TFOT.....	104
Figura 55: Envelhecimento do ligante com agregados.....	104
Figura 56: Ensaio de Solubilidade.....	105
Figura 57: Ensaio de Densidade relativa.....	106
Figura 58: Microscópio de fluorescência.....	107
Figura 59: Micromorfologia em diferentes teores de SBS.....	107
Figura 60: Ensaio de recuperação elástica.....	108
Figura 61: Aparelho de recuperação elástica por torção.....	108
Figura 62: Reômetro de cisalhamento dinâmico.....	110
Figura 63: Aplicações das tensões ou deformações cisalhantes.....	111
Figura 64: Reômetro de viga BBR.....	112
Figura 65: Equipamento para PAV.....	113
Figura 66: Ensaio de DTT.....	114
Figura 67: Equipamento Marshall.....	115
Figura 68: Determinação do módulo de resiliência.....	116
Figura 69: Equipamento de determinação da RT.....	117
Figura 70: Deformações permanentes.....	118
Figura 71: Compactador LCPC.....	120

Figura 72: Compactador e simulador APA.....	121
Figura 73: Simulador LCPC.....	122
Figura 74: Simulador do LENC.....	123
Figura 75: Simulador da Universidade da Carolina do Norte.....	123
Figura 76: Cimento asfáltico de petróleo.....	124
Figura 77: Polímero SBS.....	124
Figura 78: Análise de SARA antes do RTFOT.....	131
Figura 79: Análise de SARA após o RTFOT.....	132
Figura 80: Efeito de envelhecimento sobre a amostra de CAP50/70.....	133
Figura 81: Amostra de Asfalto Modificado com SBS.....	133
Figura 82: Envelhecimento sobre viscosidade das amostras de CAP50/70.....	134
Figura 83: Envelhecimento sobre a viscosidade AMP.....	135
Figura 84: Ensaio de trilha de roda no LCPC.....	137
Figura 85: Ensaio de simulador de tráfego.....	137
Figura 86: Graduação de SMA da amostra em estudo.....	139
Figura 87: Ensaio de trilha de roda no LCPC.....	140
Figura 88: Ensaio de simulador de tráfego.....	141
Figura 89: Valores de módulo de resiliência das misturas.....	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: investimentos previstos em trabalhos Iniciais.....	23
Tabela 2: Evolução da rede rodoviária federal e estadual.....	25
Tabela 3: Retirada de asfalto segundo estimativa da Petrobras.....	26
Tabela 4: Usos possíveis do CIDE.....	30
Tabela 5: Polímeros utilizados na modificação de asfaltos.....	33
Tabela 6: Pontos críticos.....	37
Tabela 7: Polímeros fabricados no Brasil.....	46
Tabela 8: Análise elementar dos quatro grupos em um asfalto.....	57
Tabela 9: Forças intra e intermoleculares que compõem o asfalto.....	65
Tabela 10: Polímeros utilizados no Brasil.....	71
Tabela 11: Propriedades das fases.....	88
Tabela 12: Quadro com formulações pilotos.....	126
Tabela13: Cronograma de pesquisa.....	127
Tabela 14: Quadro de processos.....	128
Tabela15: Quadro com especificação.....	129
Tabela 16: Resultados encontrados no CAP50/70.....	130
Tabela 17: Resultados de amostras testes.....	131
Tabela 18: Resultados encontrados no asfalto com SBS.....	132
Tabela 19: Composição da mistura seca.....	138
Tabela 20: Traço de SMA.....	138
Tabela 19: Avaliação Mecânica das Misturas Betuminosas.....	139

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Análise da malha rodoviária brasileira.....	22
Gráfico 2: Condições da malha rodoviária brasileira.....	24
Gráfico 3: Modais de transporte.....	25
Gráfico 4: Evolução dos investimentos.....	28
Gráfico 5: Usos possíveis do CIDE.....	30
Gráfico 6: Condições da superfície.....	35
Gráfico 7: Classificação de tipos de pistas.....	38
Gráfico 8: Extensão estadual: 28768 Km.....	39
Gráfico 9: Extensão concessionada: 14215 Km.....	39
Gráfico 10: Extensão federal: 60784 Km.....	40
Gráfico 11: Extensão sob gestão pública: 75337 Km.....	40
Gráfico 12: Avaliação geral dos pontos pesquisados.....	41
Gráfico 13: Avaliação Geral por região no Brasil.....	41
Gráfico 14: Perfil da demanda de asfaltos no Brasil.....	44
Gráfico 15: Efeito do envelhecimento no ensaio de RTFOT.....	134

LISTA DE ABREVIATURAS E NOMENCLATURAS

τ	Tensão cisalhante
μ	Viscosidade Absoluta
δ	Ângulo de fase
γ	Deformação
η	Viscosidade cinemática
ω	Frequência angular
σ	Tensão aplicada (mN)
δ_0	Solubilidade do solvente
ε	Deformação resultante
σ_{ar}	Desvio padrão da temperatura média mínima do ar, °C
$\tau_{\mu\xi}$	Máxima tensão de cisalhamento aplicada, Pa
$\gamma_{\mu\xi}$	Máxima deformação devido à tensão de cisalhamento aplicada
Δ	Constante, depende da natureza do polímero e temperatura
ΔPA	Variação do ponto de amolecimento entre o topo e o fundo
Δt	Intervalo de tempo
°API	Grau Instituto e Petroleo Americano
A	Teor de asfaltenos em %
AASHTO	American Association of State Highway and Transportation Officials

Acciona	Empresa espanhola do ramo de construção civil
AM	Asfalto modificado
AMP	Asfalto modificado por polímero tipo SBS
ANTT	Agência Nacional de Transportes Terrestres
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
BBR	Reômetro de fluência em viga
BTDC	Bitumen Test Data Chart
c	Grau de escoamento complexo
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CCD	Cromatografia de camada delgada
CNT	Confederação Nacional de Transportes
CPA	Camada Porosa de Atrito
CBUQ	Concreto Betuminoso Usinado a Quente
DDT	Prensa de tração direta
DNC	Departamento Nacional de Combustíveis
DNER	Departamento Nacional de Estradas e Rodagens
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DSR	Reômetro de cisalhamento dinâmico
dy/dt	Taxa de deformação
EVA	Etil-vinil-acetato
f_a	Teor de carbono aromático nos maltenos em %

FID	Detector de ionização de chama
G*	Módulo complexo de cisalhamento
GPC	Cromatografia por permeação em gel
H	Profundidade a partir da superfície, mm
IP	Índice de penetração
IST	Índice de susceptibilidade térmica
Lat	Latitude geográfica do local do projeto em graus
LCPC	Laboratoire Central de Ponts et Chaussées
LubNor	Lubrificantes do Nordeste
LVDTs	Linear variable differential transformers
m	Parâmetro de relaxação (MPa/s)
m	Consistência
M	Peso molecular em frações maltênicas
MB	Método brasileiro
ME	Método externo
M_w	Peso molecular médio
OHL	Obrascón Huarte Laín S.A.(concessionária)
PA	Ponto de amolecimento
PAV	Vaso de pressão de envelhecimento
PE	Poli-estireno
PEN	Penetração

REPLAN	Refinaria Planalto
REVAP	Refinaria Vale do Paraíba
RLAN	Refinaria Landolfo Alves Mataripe
RTFOT	Teste de filme fino rotativo em estufa
RV	Viscosímetro rotacional
S	Módulo de rigidez (MPa);
SARA	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
SBR	Borracha de estireno-butadieno
SBS	Estireno-butadieno-estireno
SHRP	Programa Estratégico de Pesquisa Rodoviária
SMA	Stone Matrix Asphalt
SSF	Segundos Saybolt Furol
t	Tempo aplicação
t°C	Temperatura do ponto de amolecimento
T	Temperatura
TFOT	Teste de filme fino em estufa
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{max20mm}	Temperatura máxima de projeto do revestimento asfáltico à profundidade de 20mm abaixo da superfície, °C
T_{maxar}	Média das temperaturas máximas do ar dos sete dias consecutivos mais quentes do ano, °C
T_{min}	Temperatura mínima de projeto do revestimento asfáltico à

profundidade de 20mm abaixo da superfície, °C

T_{minar} Temperatura mínima do ar no ano, °C

TOT Teste inclinado em estufa

V Volume da cadeia polimérica

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

De acordo com LUCENA (2001), as utilizações do asfalto, nas mais diversas aplicações, são antigas. Já foi empregado de diversas maneiras pelo homem, desde épocas anteriores à nossa era, onde se constata mais de 100 aplicações, desde a agricultura até a indústria, como por exemplo:

- Utilizado como aglutinante em trabalhos de alvenaria e construção de estradas, ainda que rústicas (Mesopotâmia);
- Empregado como impermeabilizante na Arca de Noé (citado na Bíblia);
- Utilizado em trabalhos de mumificação (Egito Antigo).

O uso em pavimentação é um dos mais importantes, entre todos os citados acima. Nas pavimentações pioneiras, utilizaram-se asfaltos naturais proveniente de jazidas, na França em 1802, nos Estados Unidos, em 1938, e na Inglaterra em 1869. Somente em 1909 iniciou-se o emprego de asfalto derivado do petróleo. O uso intensivo deste tipo de asfalto foi devido à sua flexibilidade controlável, aglutinação e forte união dos agregados e, como impermeabilizante, com boa resistência à ácidos, álcalis e sais.

Segundo a ABEDA (2010), no Brasil existem estradas formando uma malha rodoviária de 1.597.374 km, onde 71.768 km são federais dos quais 19,6% são pavimentados, 221.192 km são estaduais (45,8% são pavimentadas) e 1.304.394 km são municipais, dos quais apenas 1,7% são pavimentadas. Isto significa que 11,4% do total de estradas são pavimentadas, conforme indica o gráfico 1, enquanto que nos Estados Unidos (com área territorial de 15% maior que o Brasil) as estradas pavimentadas correspondem a 58% da malha rodoviária americana. Além disso, cerca de 57% da extensão total das rodovias brasileiras situam-se na Região Sudeste e Sul, que, em conjunto, representam aproximadamente 18% do território nacional.

Segundo a CNT (2009), os investimentos federais, cerca de 1,4 bilhões de reais/ano, foram aplicados em construção, pavimentação, restauração, melhoramentos de rodovias, obras rodoviárias emergenciais, terminais rodoviários, estudos e projetos, capacitação de recursos humanos, manutenção da sinalização rodoviária, duplicação de rodovias em 2009.



Gráfico 1: Análise da malha rodoviária brasileira. Fonte: Abeda, 2010.

De acordo com a ANTT (2009) a precariedade das estradas, na malha nacional pavimentada, levou o governo brasileiro, e alguns estados adotar o Programa de Concessões de Rodovias Federais. O processo de implantação iniciou em 1995 com a concessão, pelo Ministério dos Transportes, de 856,4 km de rodovias federais. No processo de delegação aos Estados, para o Rio Grande do Sul, foram transferidos 1.253,5 km de Rodovias Federais integradas a 674,3 km de Rodovias Estaduais (também concedidas). Já no Paraná, foram transferidos 1754,0 km de Rodovias Federais integradas, a 581,3 km de Rodovias Estaduais, que estão sob concessão. No entanto, após a denúncia de alguns convênios de delegação, por parte do Governo do Rio Grande do Sul, a quilometragem total das concessões federais subiu dos 856,4 km iniciais para 1.493,20 km. A tabela 1 mostra os investimentos previstos em trabalhos iniciais (R\$ 706,3 milhões) que serão aplicados pelas concessionárias OHL, BR-Vias e Acciona, nos primeiros seis meses de concessão, assim como 17,3 bilhões, em investimentos totais estimados, durante todo o período de concessão.

Tabela 1: Investimentos previstos em trabalhos Iniciais

Edital/Lote	Trecho	Concessionária	Investimento nos Trabalhos Iniciais (R\$)	Investimento Total (R\$)
01/06	BR-116 (São Paulo/SP – Curitiba/PR)	Autopista Régis Bittencourt	123.890.087,37	3,8 bilhões
02/05	BR-381 (São Paulo/SP – Belo Horizonte/MG)	Autopista Fernão Dias	142.199.708,27	3,4 bilhões
03/07	BR-116/376/101 (Curitiba – Florianópolis)	Autopista Litoral Sul	111.064.927,73	3.1 bilhões
04/04	BR-101 (Divisa ES/RJ – Ponte Rio-Niterói)	Autopista Fluminense	79.768.227,29	2.3 bilhões
05/01	BR-153 (Divisa MG/SP – Divisa SP/PR)	Transbrasiliana	106.435.038,02	1.5 bilhões
06/02	BR-116 (Curitiba – Divisa SC/RS)	Autopista Planalto Sul	85.891.459,50	1.9 bilhões
07/03	BR-393 (Divisa MG/RJ – Entr. BR-116/Via Dutra)	Rodovia do Aço	57.147.945,31	1.1 bilhões
		TOTAL	706.397.393,50	17,3 bilhões

Fonte: CNT, 2009.

As concessões administradas hoje, diretamente pela ANTT, são constituídas de trechos de rodovias já concedidos à iniciativa privada, numa extensão de 4083,0 km. São doze concessões, das quais cinco foram contratadas pelo Ministério dos Transportes, entre 1994 e 1997, e uma pelo Governo do Estado do Rio Grande do Sul, em 1998, com posterior Convênio de Delegação das Rodovias denunciado e o contrato sub-rogado à União, em 2000, e seis concessões referentes à segunda etapa.

De acordo com a Abeda (2010), o gráfico 2 mostra a situação do pavimento em decorrência das dificuldades econômicas que vêm enfrentando os órgãos rodoviários nacionais, nos últimos dez anos, como escassez de recursos destinados à infraestrutura rodoviária, falta de controle tecnológico e deficiências de fiscalização das construções de estradas, entre outros. Causa, assim, problemas e insucessos, nos pavimentos, o que não ocorre nos países de primeiro mundo, pois existe uma preocupação com a qualidade do pavimento e, conseqüentemente, com o aumento de sua vida útil. Dessa forma, iniciou-se, há cerca de trinta anos, no Brasil, a adição de polímeros em asfaltos, a fim de alterar a situação geral de apresentar cerca de 72% em condições precárias. Inicialmente, a adição de polímero nos cimentos asfálticos brasileiros, levou a uma melhora considerável nas propriedades dos pavimentos e especialmente, em sua durabilidade.

Segundo AFNOR (1999), países como a França, a Espanha, a Alemanha e os Estados Unidos da América (EUA), apresentam estudos mais avançados e, hoje, já se tem informação mais precisa sobre o mecanismo de atuação dos polímeros, como reforço das propriedades do ligante.

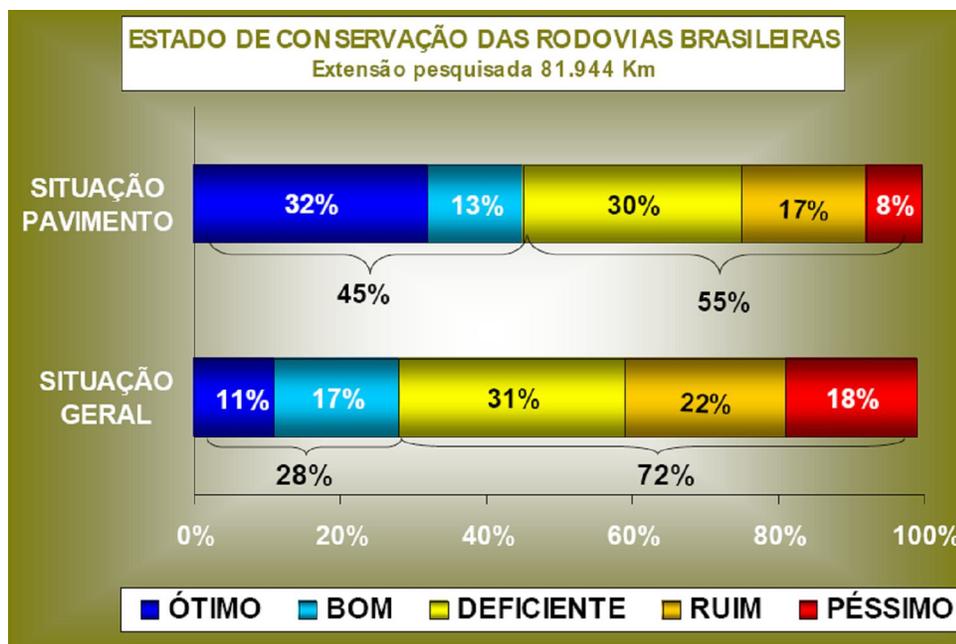
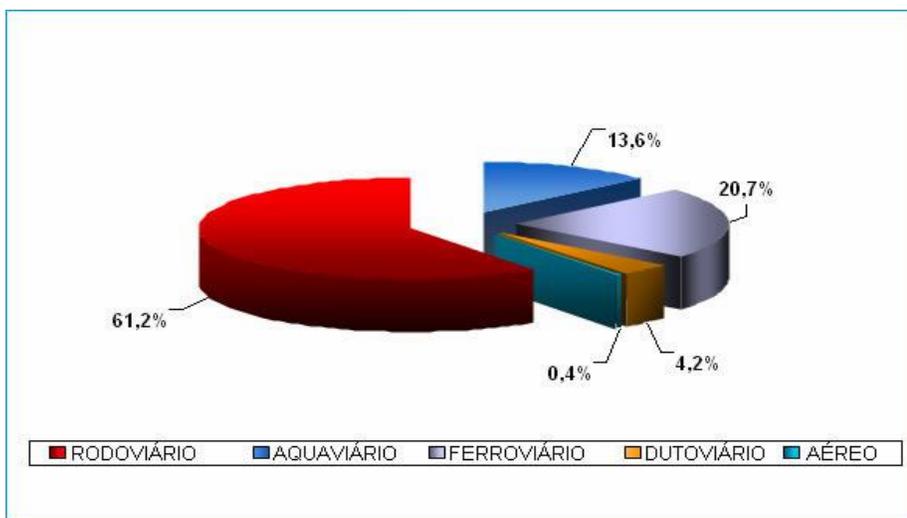


Gráfico 2: Condições da malha rodoviária brasileira. Fonte: Abeda, 2010

Apesar dos asfaltos brasileiros apresentarem boa qualidade, a busca constante de materiais que melhorem o desempenho dos pavimentos asfálticos levou ao desenvolvimento de asfaltos modificados. Embora seu preço seja elevado, seu uso destina-se principalmente a novos tipos de aplicações rodoviária, como: asfaltos drenantes, micro-revestimento e membranas antifissura.

Segundo LEITE (1999), a importância na qualidade das estradas é tamanha, que impacta a economia brasileira e gradativamente vem aumentando a área pavimentada, conforme a tabela 2. O escoamento de grande parte da produção do Brasil passa pelas estradas que, segundo o gráfico 3, representam cerca de 61,2%, ou seja, mais da metade dos demais modais de transportes utilizados. Tem-se, assim, um impacto direto para os preços dos produtos produzidos devido ao frete. Quanto maior a dificuldade de transporte pela rodovia, seja em tempo de deslocamento, seja pelas condições de manutenção do veículo transportador, maior será o custo de um produto para o consumidor final. A preservação das estradas desta forma é fundamental.



. Gráfico 3: Modais de transporte no Brasil Fonte: Abeda, 2010

No Brasil, a utilização de asfaltos modificados por polímeros começou, a partir dos anos 50, com o Departamento Nacional de Estradas e Rodovias – DNER, recobrando um trecho de 300 metros da Rua Leopoldo Bulhões, no Rio de Janeiro – RJ, usando asfalto modificado por polímero estireno-butadieno-estireno (SBS). A companhia Ipiranga Asfaltos vem trabalhando, há cerca de quinze anos, nessa tecnologia e, desde 1997, está comercializando este tipo de produto.

Tabela 2: Evolução da rede rodoviária federal e estadual

Ano	FEDERAL			ESTADUAL		
	Pavimentada	Não-pavimentada	Total	Pavimentada	Não-pavimentada	Total
1970	24.146	27.394	51.540	24.431	105.040	129.471
1975	40.190	28.774	68.964	20.641	86.320	106.961
1980	39.685	19.480	59.165	41.612	105.756	147.368
1985	46.455	14.410	60.865	63.084	100.903	163.987
1990	50.310	13.417	63.727	78.284	110.769	189.053
1993	51.612	13.783	65.395	81.765	110.773	192.538
2003	57.143	14.049	71.192	84.352	111.410	195.762
2005	58.149	14.651	72.800	98.377	109.963	208.340
2007	61.304	13.636	74.940	106.548	113.451	219.999

Fonte: CNT, 2009.

Segundo REIS (1999), a primeira companhia a fabricar o polímero SBS no Brasil foi a Shell. Ela foi instalada em 1996, na cidade de Paulínia, e, em 2006, foi comprada por um grupo de investidores JP Morgan e passou a chamar-se Kraton. Em meados de

2001, a Petroflex também iniciou a comercialização do polímero e, somado a Kraton, disponibilizaram esta matéria-prima, sem a necessidade de importar.

Segundo a ABEDA (2010) a retirada de asfaltos, nas refinarias, vem aumentando, conforme indicado na tabela 3. Deve-se muito isto à função das diversas obras de restauração/manutenção e, principalmente, às privatizações de algumas rodovias por concessões e, assim, aumentando o cuidado na implementação de um novo pavimento, com qualidade superior e, sobretudo um ciclo de manutenção menor do que adotada pela gestão pública, estadual, ou federal.

Tabela 3: Retirada de asfalto segundo estimativa da Petrobras

ANO	TONELADAS	ANO	TONELADAS
1920	45.000	2001	1.598.858
1956	232.378	2002	1.656.286
1970	687.047	2003	1.157.083
1980	998.798	2004	1.409.275
1990	1.275.198	2005	1.443.862
1997	1.538.156	2006	1.850.860
1998	1.969.321	2007	1.704.441
1999	1.551.473	2008	2.168.922
2000	1.775.609	2009	2.144.899

Fonte: Abeda, 2010.

1.1 Objetivo

O objetivo dessa dissertação é o estudo da formulação e a caracterização de cimentos asfálticos de petróleo modificados por polímeros estireno-butadieno-estireno, avaliando antes as características do cimento asfáltico de petróleo, o polímero empregado para estudo, a fim de que possa ter respostas para os itens abaixo descritos:

- Avaliação de comportamento mecânico através do simulador de tráfego tipo LCPC do ligante modificado com polímero estireno-butadieno-estireno e cimento asfáltico de petróleo;
- Avaliação da deformação permanente em relação a adição de polímero;
- Efeito da adição do óleo aromático ao asfalto, na preparação do ligante modificado com polímero e resultados físico-químicos;
- Efeito do envelhecimento em relação ao asfalto modificado com polímero e cimento asfáltico de petróleo;
- Avaliação do uso da unidade piloto na preparação das amostras modificadas por polímeros.
-

1.2 Justificativas

O uso de asfaltos modificados com polímero, segundo REIS (2002), assegura a melhoria das condições das estradas, diminuindo o número de acidentes rodoviários em cerca de 50%, reduzindo o custo de manutenção para cerca de 38% e aumentando a vida útil dos veículos, além de inúmeros outros fatores correlatos. Inicialmente adicionar polímeros ao asfalto representa alto custo; no entanto, este se reduz sensivelmente, se analisarmos do ponto de vista da manutenção e conservação das estradas, pois este tipo de asfalto dura em média cinco vezes mais que um asfalto convencional. Além disso, o asfalto modificado, durante período de chuvas, faz com que a água seja succionada para o interior do pavimento, impedindo assim a formação de lâminas de água e diminuindo riscos de acidentes.

Apesar da importância das rodovias para o país, observou-se ao longo do tempo uma queda dos investimentos públicos, mesmo tendo ocorrido uma leve recuperação nos últimos anos. A queda nos investimentos tem como consequência a não adequação da oferta de rodovias, na atual demanda. Não houve expansão significativa da malha rodoviária e nem melhora na qualidade das vias, enquanto a frota de veículos e a movimentação rodoviária de carga e passageiros cresceram fortemente, nos últimos anos. Rodovias deterioradas ou de baixa qualidade levam ao aumento dos custos operacionais dos veículos, do número de acidentes e do nível de emissão de poluentes.

Além disso, uma infraestrutura rodoviária insuficiente dificulta a integração produtiva e social do país.

Segundo a CNT (2009), em relação ao PIB (produção total de bens e serviços no país), os investimentos do Ministério dos Transportes têm apresentado valores ainda baixos, comparativamente aos realizados na década de 1970, conforme ilustrado pelo gráfico 4. Em 2008, por exemplo, esses investimentos corresponderam a 0,22% do PIB, quase sete vezes abaixo do nível médio observado nos últimos cinco anos da década de setenta (1,48% do PIB).

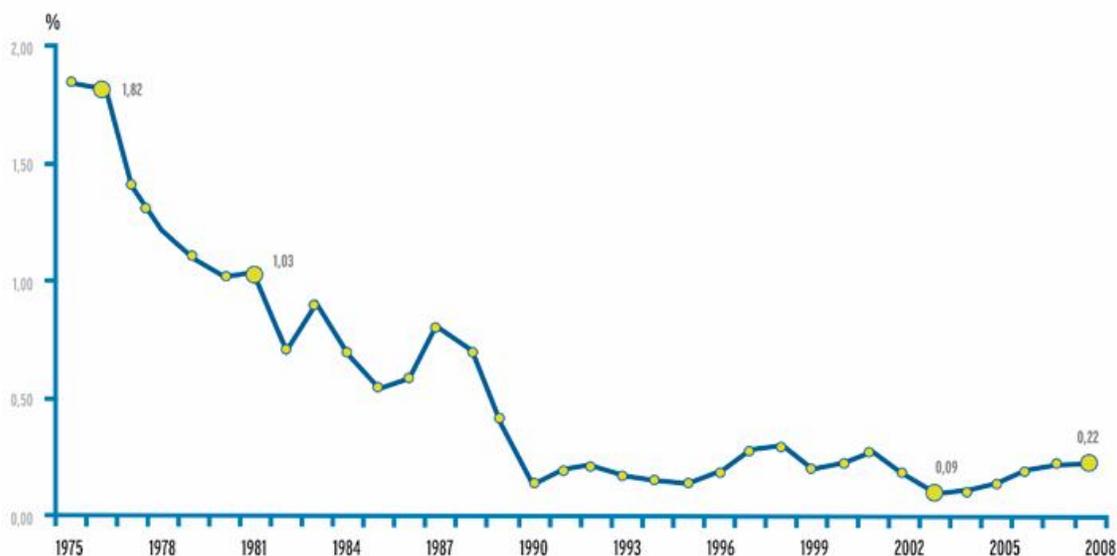


Gráfico 4: Evolução dos investimentos do Ministério dos Transportes do Brasil

Fonte: CNT, 2009.

A qualidade das rodovias segundo a CNT (2009), afeta o consumo de combustível, que é um insumo importante no custo operacional dos veículos, sejam eles de carga, de passageiros ou de passeio. De acordo com a CNT (2009), conforme o estudo desenvolvido na ESALQ-USP, o tráfego de um caminhão em uma rodovia com uma excelente condição de pavimento pode implicar uma economia de até 5% no consumo de combustível de um veículo. Segundo CNT (2009) no ano de 2008, conforme a Agência Nacional do Petróleo (ANP), o consumo de óleo diesel no país foi de 44,8 bilhões de litros. Caso fosse possível economizar apenas 1% de todo o óleo diesel consumido, isto equivaleria a 447,6 milhões de litros, que, ao preço médio de R\$ 1,993 por litro (08/08 a 15/08/09), implica uma economia de R\$ 865,3 milhões. Caso se alcance os 5% de redução no consumo, a economia total seria de R\$ 4,3 bilhões. Além da economia direta no consumo de óleo diesel, um menor consumo também traria o

benefício de um menor impacto ambiental devido à queima de menos combustível. Isto ocorre porque as condições deterioradas das rodovias provocam acelerações, frenagens e conseqüentemente velocidades de tráfego não eficientes.

Conforme salientado pela CNT (2009), o problema dos acidentes para o país fica evidente quando são feitas estimativas dos custos envolvidos. Segundo estudo realizado pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA) e pelo Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN), o custo médio de um acidente rodoviário foi estimado em R\$ 58.880,00 a preços de dezembro de 2005. Atualizando estes valores a preços de maio de 2009, observa-se que, em relação às perdas materiais, o custo médio dos acidentes sem vítima é de R\$ 20.118,47. Já os acidentes com vítimas fatais implicam em um custo médio de R\$ 500 mil, a preços de maio de 2009. Assim, considerando acidentes sem vítimas, com vítimas e fatais, o custo médio de um acidente rodoviário é de R\$ 70.342,98. Portanto, para uma média de 120 mil acidentes por ano, para o período de 2004 a 2008, envolvendo veículos de todos os tipos, o custo estimado é de R\$ 8,4 bilhões ao ano. Quanto às causas dos acidentes, usualmente aponta-se a imprudência do motorista e a falhas mecânicas nos veículos. Contudo, é importante salientar que as condições das rodovias nas quais os veículos trafegam têm grande influência na ocorrência dos acidentes.

Dada a necessidade de ampliação dos recursos para investimento na infraestrutura de transportes, criou-se, através da Lei 10.336, de 19/12/2001, a Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico (CIDE), a ser cobrada na importação e na comercialização de combustíveis. O fruto da arrecadação é destinado ao subsídio de combustíveis, projetos ambientais na indústria de combustíveis e investimento em infraestrutura de transportes. A arrecadação da CIDE acumulada de 2002 até agosto/2009 foi de R\$ 65 bilhões, mas os investimentos pagos em infraestrutura de transportes somaram apenas R\$ 23,4 bilhões, isto é, foi destinada à área de transportes parcela que representa apenas 36% do total arrecadado. Portanto, ficou faltando uma parcela de R\$ 41,6 bilhões que não foram destinados a investimentos federais em transportes. Com os recursos da CIDE que não foram utilizados em investimentos em infraestrutura de transporte até o momento, R\$ 41,6 bilhões, seria possível realizar obras rodoviárias, como por exemplo, a duplicação de 10.880 quilômetros, ou a construção de 21.613 quilômetros de rodovias de pista simples, ou a reconstrução de 40.454 quilômetros, ou ainda, a restauração de 72.775 quilômetros. A

tabela 4 e o gráfico 5 abaixo apresentam estas estimativas para obras de construção e manutenção de rodovias.

Tabela 4: Usos possíveis do CIDE.

Serviço	Custo Médio (R\$/km)	Extensão (km)
Restauração	572.000,00	72.775,30
Reconstrução	1.029.000,00	40.454,30
Construção de Pista Simples	1.926.000,00	21.613,40
Duplicação	3.826.000,00	10.880,20

Fonte: CNT, 2009.

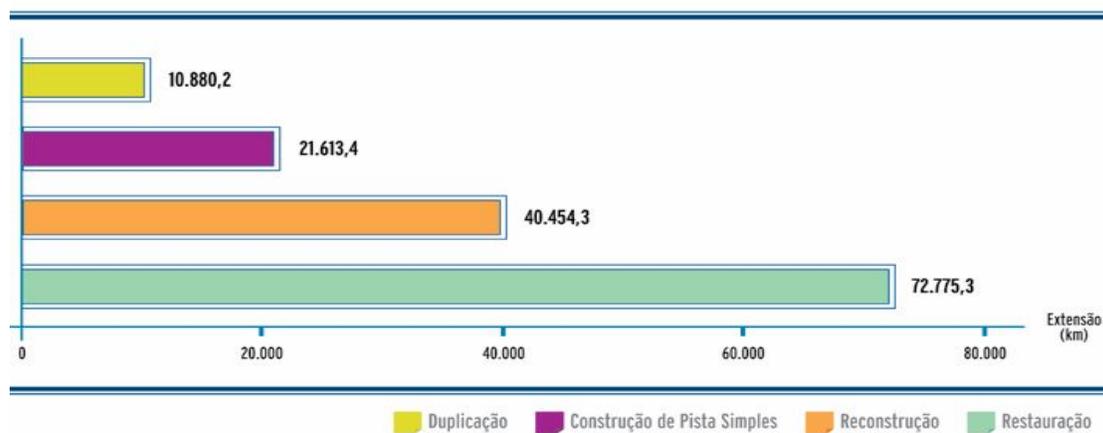


Gráfico 5: Usos possíveis do CIDE
Fonte: CNT, 2009.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo abordaremos o histórico da utilização dos diversos tipos de materiais ao asfalto e às condições da malha rodoviária brasileira.

2.1 Histórico

Segundo LUCENA e colaboradores (2003), com o objetivo de melhorar as propriedades dos Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAP), iniciaram-se pesquisas com adição de aditivos de diversas composições químicas. Em 1938, a ASTM (Sociedade Americana de Testes e Materiais), publicava um relatório sobre a adição de enxofre a misturas betuminosas. Em 1970, realizaram-se no Texas, EUA, alguns testes com incorporação de borracha ao asfalto. Também nesse mesmo ano, na Europa, misturas betuminosas foram modificadas com o uso de polímero. Na Itália, nessa época, foram obtidos revestimentos betuminosos com polietileno adicionado na planta de produção. Na França, o Laboratório Central De Ponts Et Chaussies e as companhias de petróleo desenvolveram asfaltos modificados com polímeros termoplásticos elastôméricos para eliminar problemas de exsudação, trincas térmicas a frio e aumentar a resistência ao desgaste, pela passagem de tráfego pesado.

A indústria de telhados iniciou no final da década dos anos 70, o uso de asfalto para o isolamento térmico, com o objetivo de economizar energia. Ao mesmo tempo, a indústria de impermeabilização se interessou pela modificação de asfalto por polímeros: SBS, na França e Alemanha, e plastômeros do tipo polipropileno atático (APP), na Itália e na Bélgica.

Na seqüência nos anos 80, devido à utilização de asfaltos modificados ocorreu o desenvolvimento de novas técnicas construtivas de pavimentação.

Segundo REIS (2002), em 1990, foram iniciados os primeiros estudos e desenvolvimentos, no Brasil, com a sua aplicação pela companhia Ipiranga Asfaltos S. A., com a utilização de asfaltos modificados, com polímero aplicados a altas temperaturas e emulsões asfálticas modificadas com polímero (Microrevestimento), utilizando-se os polímeros do tipo SBR (borracha de Estireno-Butadieno) e SBS.

Atualmente, com a comprovação da melhora devido à adição de polímeros ao cimento asfáltico de petróleo, passou-se a usar outros tipos de polímeros ao cimento

asfáltico de petróleo: os copolímeros em bloco, como estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS) e acrilonitrila-butadieno-estireno

(ABS), polietileno baixa densidade (LDPE), copolímeros etileno-acetato de vinila (EVA),

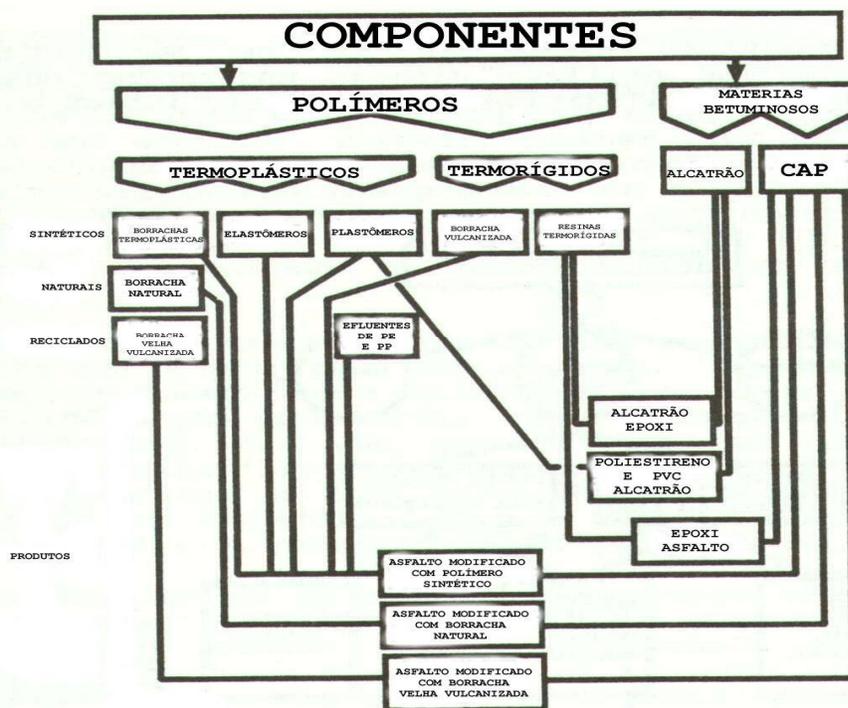


Figura 1: Diferentes maneiras de se introduzir polímero no asfalto por Zenke.
 Fonte: LEITE, 1999.

etileno-propileno-dieno (EPDM), Poli-Estireno (PS), estireno-butadieno (SB) mais enxofre adicionado ao asfalto e borracha moída de pneu (BMP).

Segundo o DNER (1998), assim frente aos inúmeros tipos de polímeros e a fim de se obter um melhor desempenho dos mesmos junto aos ligantes asfálticos, enumeram-se uma série de pesquisas que incluíram também o alcatrão. Como respostas, obtiveram-se resultados satisfatórios e vários deles se tornaram produtos comerciais. A figura 1 mostra as várias maneiras de se combinar polímeros e materiais betuminosos descritos por ZENKE (1979).

A Tabela 5 apresenta a relação dos polímeros de interesse em pavimentação, nome do fabricante e nome comercial.

No Brasil, existem várias empresas que fabricam polímeros semelhantes, não necessariamente para uso rodoviário. Porém há os que são importados, quando o objetivo é ter uma concorrência em relação ao preço.

Tabela 5: Polímeros utilizados na modificação de asfaltos.

Polímero	Fabricante	Nome Comercial
Borracha moída de pneu	GRF 80	Rouse Rubber
Borracha moída de pneu	IGR	Baker
Borracha moída de pneu	Envirotire, Inc	Pluaride II
Copolímeros de etileno	DuPont	Elvaloy
Copolímeros de etileno	ARE, Inc	Starflex
Copolímeros de etileno	ARE, Inc	Modiflex
Copolímeros de etileno	Exxon Chemical	Polybilt
Copolímeros em bloco estirênicos	Dexco Polymers	Vector
Copolímeros em bloco estirênicos	Shell	Kraton
EPDM	Huls	Vestoplast
EVA	DuPont	Elvax
LDPE	Adv. Asphalt Tech.	Novophalt
PE funcionalizado	Eastman	Finaprene
Poliamina (melhorador adesão)	Morton Int.	Pave Bond
Polibutadieno (melhorador adesão)	Goodyear	UP-5000
Policloropreno latex	DuPont	Neoprene
SBR	Goodyear	UP-70, UP7289,...
SBR	Rub-R-road	R-504, R-550
SBR	BASF	Butonal
SBS	Ergon	Sealo-flex
SBS	Enichem	Europrene Solt
SBS	FINA	-
Ácido polifosfórico	Innophos	Innovalt, Astaris
Parafina Fisher Tropsch	Sasobit	Sasol

Fonte: LEITE, 1999.

2.2 Condições da malha rodoviária brasileira

O “pavimento é uma estrutura projetada e construída para resistir ao volume de tráfego dos veículos automotores, sob diversas condições climáticas e ainda para melhorar as condições de rolamento em relação ao conforto e à segurança”, de acordo com a CNT (2009). A manutenção do Pavimento é fundamental para se manter ou elevar os níveis desejáveis de desempenho da rodovia. Assim, defeitos no pavimento, como: buracos, afundamentos e ondulações, podem comprometer a segurança do

usuário, e, além disso, aumentar o tempo e o custo das viagens. A deficiência na manutenção e conservação do pavimento das rodovias, influencia diretamente o custo de transporte, pois, em muitos casos, geram avarias nas cargas transportadas, além de aumentar os custos de manutenção dos veículos. Em situações mais críticas, a constante redução de velocidade provoca maior emissão de poluentes. Na pesquisa, em relação à superfície do pavimento, são utilizados, como referência, o MID (Manual para Identificação de Defeitos), para revestimento asfálticos, e a Norma Dnit 009/2003 – PRO, que estabelece critérios de avaliação subjetiva de pavimentos, não pressupondo a obrigatoriedade do uso de equipamentos de aferição. A identificação dos tipos de defeito é feita visualmente segundo a percepção do usuário ao trafegar pela via. Na pesquisa, a característica pavimento é formada pela avaliação das variáveis quanto aos aspectos da condição de superfície e da velocidade, devido ao pavimento. A primeira, como o próprio nome sugere, refere-se ao estado de conservação do pavimento da pista de rolamento. Por sua vez, a variável velocidade, devido ao pavimento, diz respeito ao impacto da condição do pavimento, na fluidez do tráfego de veículos.

Segundo a CNT (2009) a avaliação é feita a partir da observação das condições do pavimento, a cada quilômetro pesquisado, em relação ao defeito ou grupo de defeitos apresentados. Em cada segmento de até 10 quilômetros de extensão, o pesquisador avalia o trecho segundo a predominância. O pavimento é classificado predominantemente como:

- Totalmente perfeito: quando existe perfeita regularidade superficial no pavimento, e não se percebe nenhum tipo de trepidação dentro do veículo durante o deslocamento;
- Desgastado: quando o pavimento apresenta sinais de desgaste; consegue-se perceber irregularidades superficiais; e, ainda, não há buracos; Trinca em malha/remendo: observa-se a presença de trincas em malha ou remendos no pavimento, gerando trepidação no interior do veículo, mas não há presença de buracos;
- Afundamento, ondulação ou buraco: o pavimento apresenta afundamentos e/ou
- Ondulações causadas pela infiltração de água, pela deflexão gerada pelo tráfego de veículos e/ou mesmo buracos, conforme figura 2;

- Totalmente destruído: quando apresenta elevada ocorrência de buraco ou ruína total do pavimento, podendo obrigar a redução de velocidade do veículo, como mostrado na figura 3.



Figura 2: Rodovia estadual com trilha de roda

Fonte: CNT, 2009.

Segundo o levantamento realizado pela CNT, em 2009, foram pesquisados 89.552 km da malha rodoviária do país, em 43,4% (38.870 km), a condição da superfície de rolamento é, na maior parte, totalmente perfeita. Por sua vez, em 33,1 %, o pavimento apresenta sinais de desgaste e, em 23,5 %, predominam defeitos, principalmente trinca em malha e/ou remendos (17,8%) e afundamentos, ondulações e buracos (4,6%). A situação crítica, pavimento totalmente destruído, é predominante em 1,1%, ou seja, 960 km, conforme indica o gráfico 6.

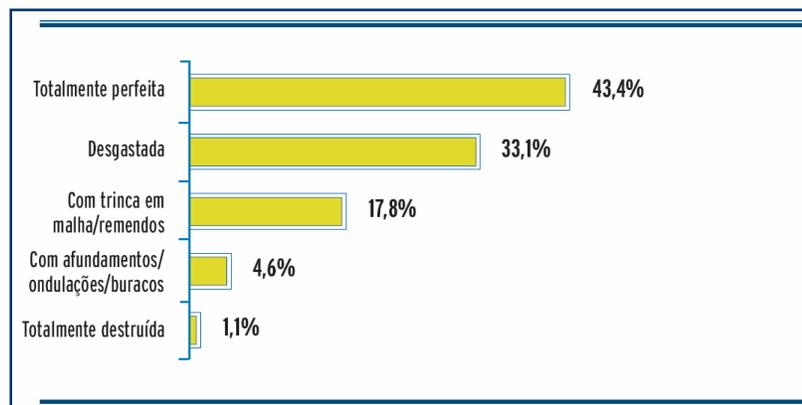


Gráfico 6: Condições da superfície

Fonte: CNT, 2009.

Sob o ponto de vista da gerência de pavimentos, no Brasil, os resultados indicam um cenário preocupante, uma vez que 50.682 km, mais da metade, necessitam de intervenção por apresentarem algum tipo de defeito no pavimento.

Vale destacar, ainda, que, defeitos no pavimento comprometem a segurança dos usuários das rodovias, principalmente devido à alternância de trechos bons e ruins, que podem surpreender e comprometer as reações dos motoristas.



Figura 3: Rodovia com desmoronamento

Fonte: CNT, 2009.

Segundo a CNT (2009), os “Pontos Críticos” representam situações que podem configurar risco considerável ou potencial, comprometendo as condições de segurança para o tráfego de veículos.

Assim, são considerados Pontos Críticos, as seguintes ocorrências:

- Queda de barreira sobre a pista, em razão de desmoronamentos laterais de encostas;
- Ponte caída, onde há interrupção total do fluxo, sem que haja condições de transposição;
- Erosão na pista, com queda parcial da pista de rolamento ou do acostamento;
- Buraco grande, com dimensões maiores que a roda de um veículo, e que obriguem o tráfego pela pista de sentido contrário.

Nesse contexto, a “Pesquisa da CNT de Rodovias”, 2009, mostra que, na malha rodoviária brasileira, existiam 93 casos de erosão na pista e 78 de buraco grande, conforme a Tabela 6.

Tabela 6: Pontos críticos na malha rodoviária brasileira.

Ponto Crítico	Nº de ocorrências
Queda de barreira	18
Ponte caída	4
Erosão na pista	93
Buraco grande	78

Fonte: CNT, 2009.

Em relação ao tipo de rodovia ideal, pista simples ou pista dupla, é determinado de acordo com um nível de serviço pré-definido para atender a demanda, além de outros condicionantes como fatores econômicos relacionados com o desenvolvimento nacional ou regional.

Nesse contexto, a Pesquisa CNT de Rodovias faz distinção entre cinco tipos de rodovia, que são analisados de acordo com a predominância em um trecho de até 10 km. São eles:

- Rodovia de pista dupla com canteiro central;
- Rodovia de pista dupla com barreira central;
- Rodovia de pista dupla com faixa central;
- Rodovia de pista simples de mão-única ou
- Rodovia de pista simples de mão-dupla.

De acordo com o gráfico 7, o levantamento mostra que 89,2 % das rodovias pesquisadas são formadas por pista simples . As pistas duplicadas predominam em 10,8%, sendo 9.024 km (10,1%) de trechos com separação física entre correntes de tráfego de sentidos opostos, e 662 km apresentam faixa central.

A figura 4 mostra a classificação geral da extensão total da malha rodoviária. Como há um maior número de concessionárias no Estado de São Paulo, observa-se uma concentração maior de rodovias com classificação boa ou ótima. Geralmente, nestas rodovias, o emprego de asfaltos modificados é muito maior, o que diminui o tempo de manutenção das mesmas. Nas demais regiões, o levantamento mostra que existem

desafios que devem ser enfrentados para capacitar o principal meio de escoamento de toda nossa atividade econômica.

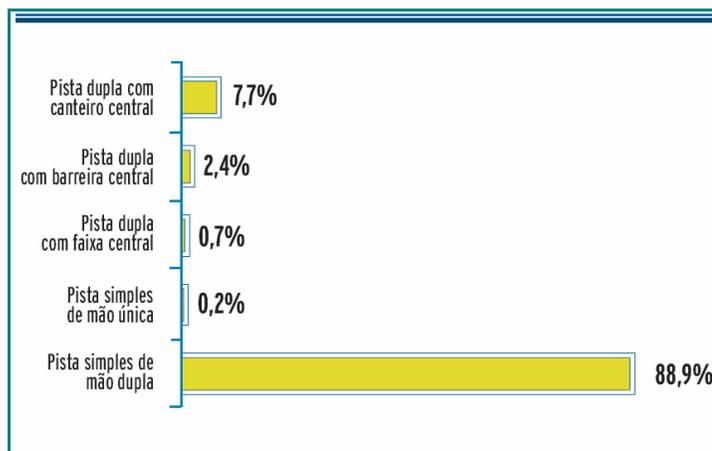


Gráfico 7: Classificação de tipos de pistas brasileiras

Fonte: CNT, 2009.

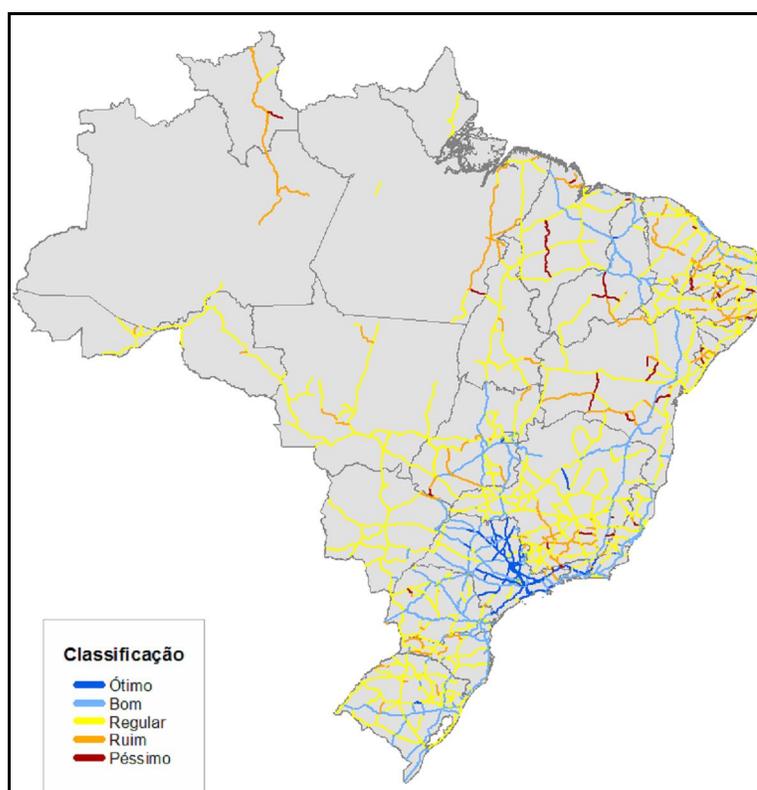


Figura 4: Classificação das rodovias brasileiras quanto à qualidade.

Fonte: CNT, 2009.

Através dos dados coletados pela equipe da CNT foi possível apurar e formular uma série de gráficos indicadores; para ter-se um comparativo da qualidade entre as rodovias estaduais, federais e concessionadas, são mostrados nos gráficos 8, 9 e 10.

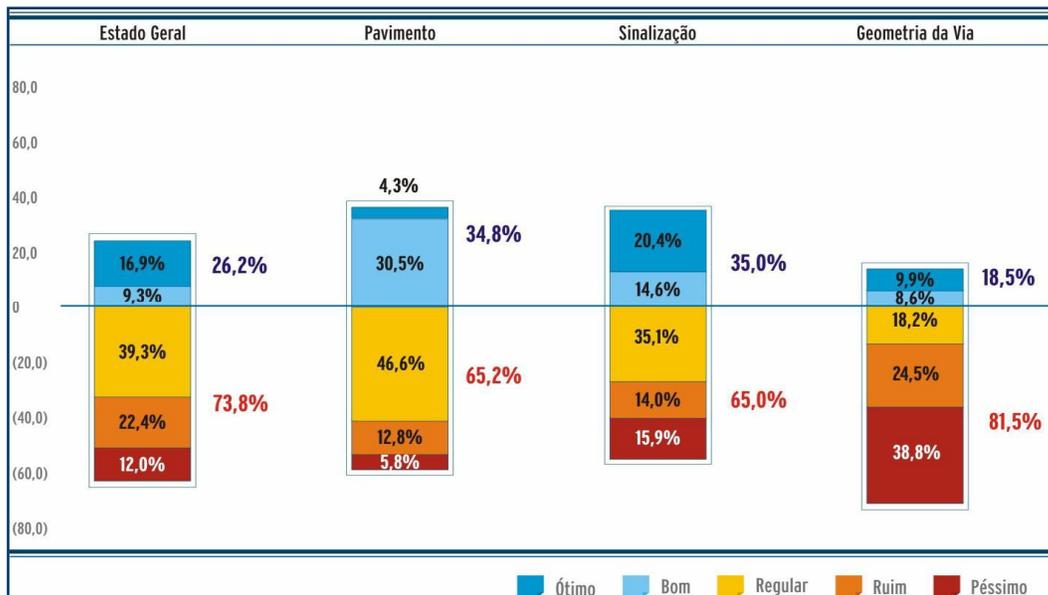


Gráfico 8: Extensão estadual: 28.768 Km

Fonte: CNT, 2009.

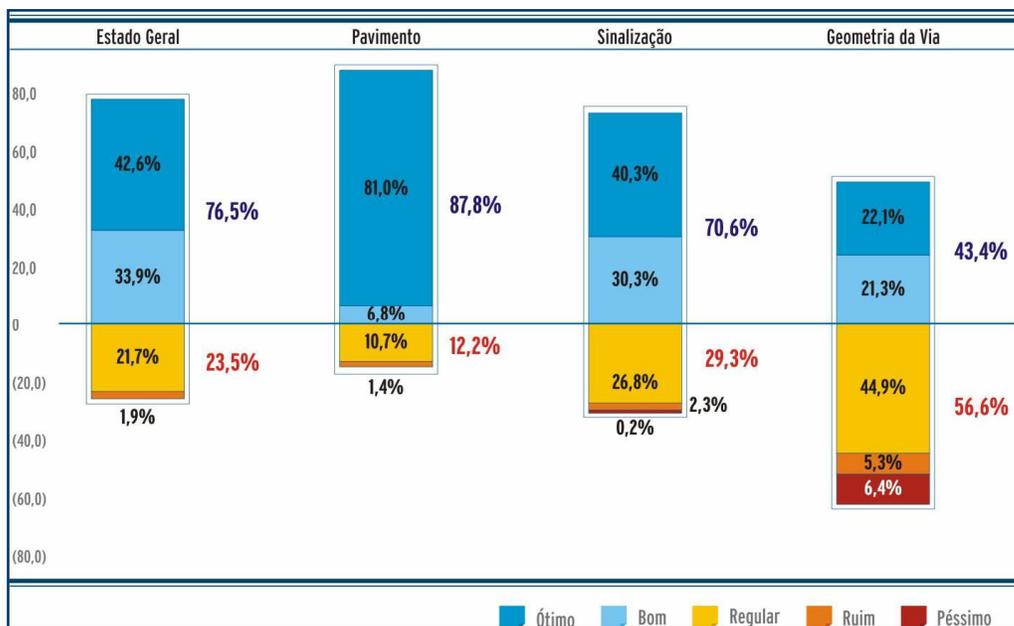


Gráfico 9: Extensão concessionada: 14.215 Km

Fonte: CNT, 2009.

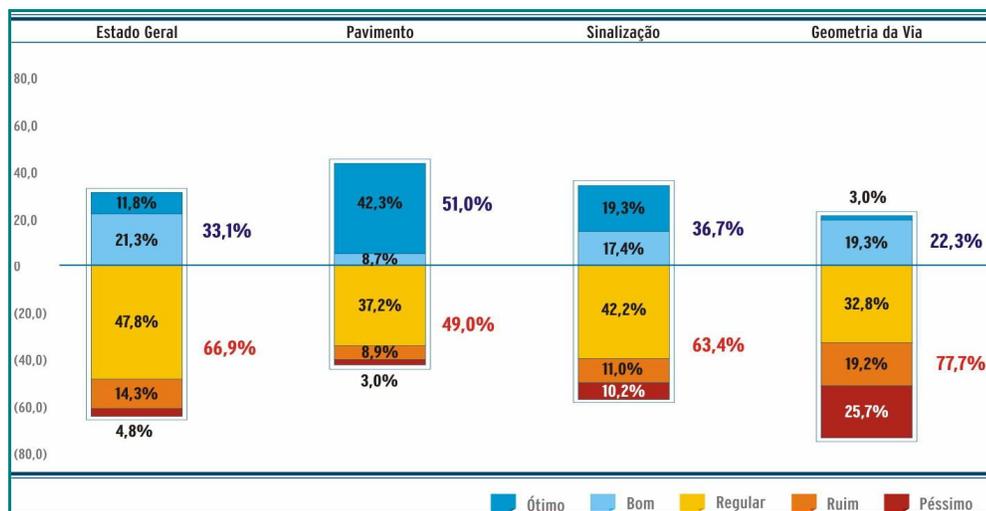


Gráfico 10: Extensão federal: 60.784 Km

Fonte: CNT, 2009.

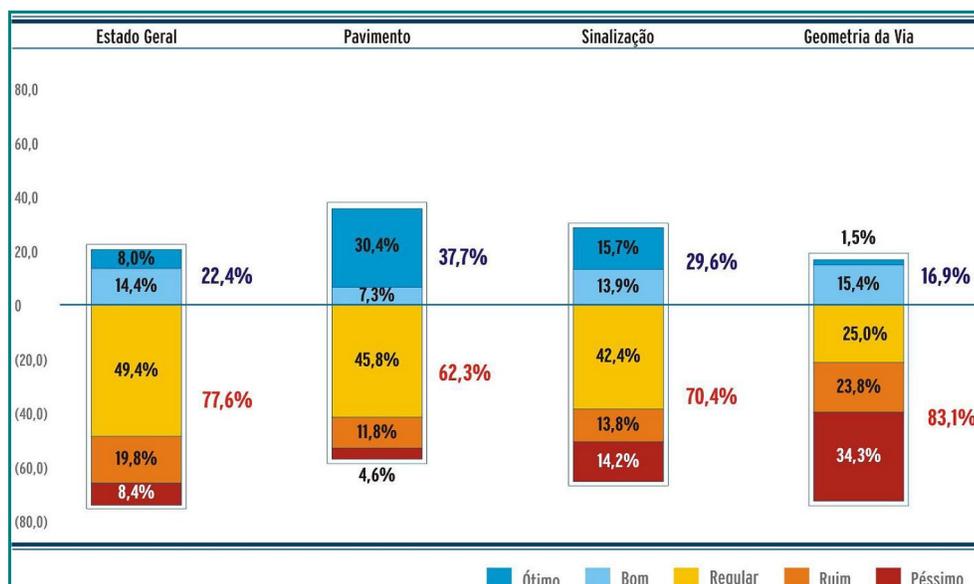


Gráfico 11: Extensão sob gestão pública: 75.337 km

Fonte: CNT, 2009.

Conclui-se, através dos gráficos acima, que, de um modo geral, as melhores condições de gestão do pavimento estão sob o poder das concessionárias e são melhores do que as sob gestão pública, como se pode ver no gráfico 11, isto porque, em geral nas concessionárias, a qualidade dos asfaltos utilizados é melhor (em geral são asfaltos modificados por polímeros.) Além disso, os controles de balanças para tráfegos pesados são mais exigentes, sem contar que contam com uma fiscalização

maior das cargas que trafegam pelas rodovias. No entanto, se analisarmos como um todo, há muito a ser feito, ou seja, a melhorar, como é indicado no gráfico 12.

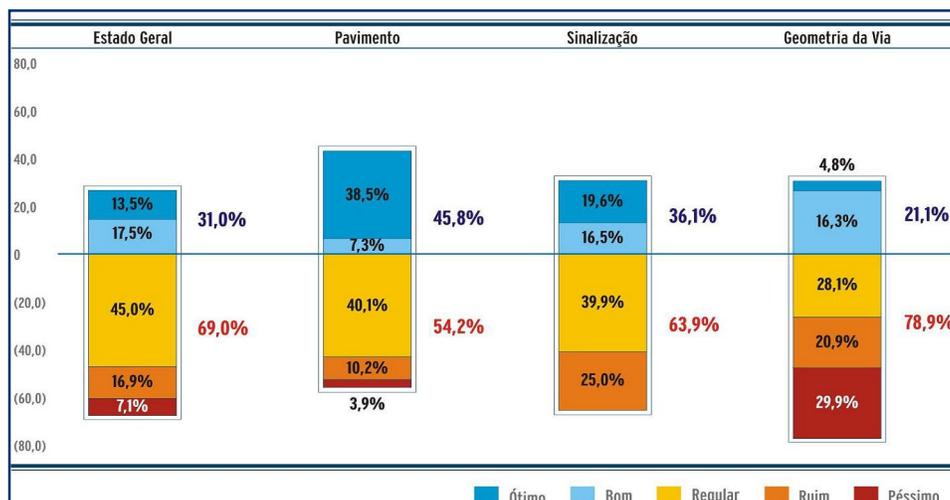


Gráfico 12: Avaliação geral dos pontos pesquisados

Fonte: CNT, 2009.

Além disso, de acordo ainda com o gráfico 12, outro dado importante observado é que apenas 13,5% de todas as rodovias estão em ótimas condições, sendo na região sudeste que se concentra a maior quantidade/qualidade de rodovias em condições ótimas (26,6%), como é indicado no gráfico 13.

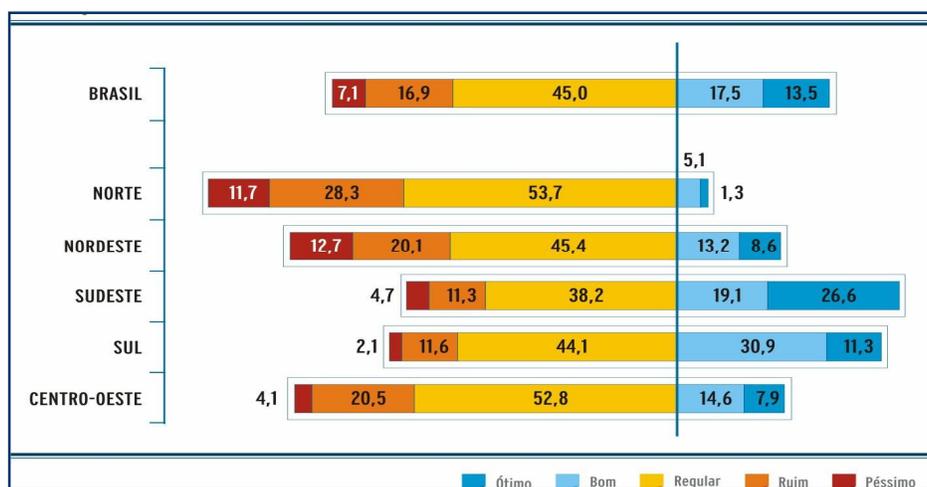


Gráfico 13: Avaliação geral das rodovias por região no Brasil.

Fonte: CNT, 2009.

Segundo a CNT (2009), a condição da superfície do pavimento obriga a redução de velocidade desenvolvida pelos veículos em 5,5% das rodovias administradas pelos governos estaduais e federais, sendo que em 1.090 km (1,4%) predomina a situação de

baixíssima velocidade, casos como mostram as figuras 5 e 6. Na figura 5, a rodovia BA-262 na Bahia (localizado na latitude 14° 30' 18"S. longitude 41° 26' 49"W), apresenta pavimento péssimo e, devido à falta de manutenção, é complicado desenvolver uma velocidade dentro da permitida pela mesma. Existem muitos buracos ocasionados pela ação de intempéries, como chuvas, e pela forte oxidação do pavimento.



Figura 5: Rodovia BA-262.

Fonte: ANTT, 2009.

A figura 6 mostra a Rodovia PB-066 ou BR-408 (localizado na latitude 07° 21' 59"S. e longitude 35° 15' 41"W), em condições ruins; como no caso da BA-262, o motorista desenvolve velocidade baixíssima, com aumento do tempo de trânsito, desgastes de veículo e com o risco eminente de acidentes.



Figura 6: Paraíba PB-066/BR-408.

Fonte: ANTT, 2009.

A figura 7 é um resumo completo dos resultados encontrados através da pesquisa da CNT realizada em 2009 (boletim).

Pesquisa CNT de Rodovias			
Edição 2009			
Extensão Pesquisada - Km		Extensão por Região	
Total	89.552	Região	Km
Gestão Pública	75.337	Norte	9.092
Gestão Concessionada	14.215	Nordeste	25.012
		Sudeste	25.819
Federal	60.784	Sul	16.118
Estaduais*	28.768	Centro-Oeste	13.511
		Total	89.552
* incluindo as estaduais coincidentes			
Extensão Total		Extensão Federal	
Estado Geral	Km %	Estado Geral	Km %
Ótimo	12.053 13,5	Ótimo	7.191 11,8
Bom	15.660 17,5	Bom	12.972 21,3
Regular	40.335 45,0	Regular	29.033 47,8
Ruim	15.150 16,9	Ruim	8.694 14,3
Péssimo	6.354 7,1	Péssimo	2.894 4,8
Total	89.552 100,0	Total	60.784 100,0
Extensão sob Gestão Pública		Extensão Concessionada	
Estado Geral	Km %	Estado Geral	Km %
Ótimo	5.998 8,0	Ótimo	6.055 42,8
Bom	10.847 14,4	Bom	4.813 33,9
Regular	37.252 49,4	Regular	3.083 21,7
Ruim	14.886 19,8	Ruim	264 1,9
Péssimo	6.354 8,4	Péssimo	- -
Total	75.337 100,0	Total	14.215 100,0
Indicações da Pesquisa		Pontos Críticos	
	% Km		% Km
Pavimento em estado crítico (regular, ruim, péssimo)	54,2 48.599	Erosão na pista	93
Sinalização com problemas	63,9 57.240	Queda de barreira	18
Sem acostamento	46,3 41.435	Ponte caída	4
Placas encobertas por mato	13,1 11.690	Buraco Grande	78
Trechos com afundamentos, ondulações ou buracos	4,6 4.144	Total	193
Predominância de pista de rolamento simples de mão dupla	88,9 79.631		
Investimentos necessários para recuperação do Pavimento		Pavimento	
	Km R\$/Km* Total		Km %
Reconstrução (trechos totalmente destruídos_pavimento: péssimo)	3.496 R\$ 1.029.000,00 3,6 bilhões	Ótimo	34.459 38,5
Restauração (trechos buracos, ondulações e afundamentos_pav.: ruim e regular)	45.103 R\$ 572.000,00 25,8 bilhões	Bom	6.494 7,3
Manutenção (trechos desgastados_pavimento: bom)	6.494 R\$ 400.000,00 2,6 bilhões	Regular	36.006 40,1
		Ruim	9.097 10,2
		Péssimo	3.496 3,9
		Total	89.552 100,0
*base DNIT/2009			
Investimentos para conservação das rodovias		Total Geral	
	km R\$/km/ano Total	53.460	- 32,0 bilhões
Rodovia com pista simples de mão dupla	79.631 R\$ 34.000,00 2,71 bilhões		
Rodovia com pista dupla (caeteiro, barreira e faixa central) e simples de mão única	9.921 R\$ 55.000,00 0,55 bilhão		
		Total Geral	89.552 3,26 bilhões
*base DNIT/2009			
Definições:			
► Reconstrução: operações que necessitem de trabalhos que englobem base, leito e subleito.			
► Restauração: adição ou substituição total ou parcial de camadas estruturais em pontos localizados, de forma que a estrutura resultante restabeleça as condições			
► Manutenção: operações destinadas a manter as rodovias em condições técnicas e operacionais favoráveis.			
Evolução - Extensão Pesquisada			
Ano	Km	Acréscimo por ano	
		Km	%
1995	15.710	-	-
1996	38.838	23.128	60%
1997	41.867	3.029	7%
1998	-	-	-
1999	42.815	948	2%
2000	43.283	468	1%
2001	45.294	2.011	4%
2002	47.103	1.809	4%
2003	56.798	9.695	17%
2004	74.681	17.883	24%
2005	81.944	7.263	9%
2006	84.392	2.438	3%
2007	87.592	3.210	4%
2008	-	-	-
2009	89.552	1.960	2%
Grupo de variáveis de coleta por característica			
Característica	Variáveis Pesquisadas		
Geometria da Via	Tipo de rodovia		
	Perfil da rodovia		
	Faixa adicional de subida e condição		
	Obras de Arte e condição		
Pavimento	Curvas perigosas e condição		
	Acostamento		
	Condição de superfície		
	Velocidade devido ao pavimento		
Sinalização	Pavimento do acostamento		
	Faixas centrais e laterais		
	Placas de limite de velocidade		
	Placas de indicação		
	Placas de interseção		
	Visibilidades das placas		
	Legibilidade das placas		

Figura 7: Boletim pesquisa da CNT.

Fonte: CNT, 2009.

2.3 Cimento asfáltico de petróleo

Definição

Segundo LEITE (2004), Cimento Asfáltico de Petróleo é um semi-sólido ou sólido à temperatura ambiente, e líquido a temperaturas altas. Apresenta comportamento termoplástico, ou seja, torna-se líquido, se aquecido, e retorna ao estado original após resfriamento. É quase totalmente solúvel em benzeno, tricloroetileno e em dissulfeto de carbono.

O asfalto pertence à família de materiais betuminosos, utilizados em inúmeras aplicações, destacando-se: pavimentação, impermeabilização, proteção contra corrosão e usos em cabos elétricos. O gráfico 14 apresenta o percentual de utilização do asfalto no Brasil, sendo mais utilizado na área de pavimentação. O produto é encontrado nos petróleos, e deles se separa por destilação. Ligantes betuminosos também podem ser obtidos a partir do carvão e são denominados alcatrão, para pavimentação. Em função das altas concentrações de compostos aromáticos, houve restrição ao seu uso na Europa e nos EUA. No Brasil, o alcatrão também não tem sido usado há décadas. Existem também os asfaltos naturais que ocorrem em depósitos na superfície terrestre, como resultado da evaporação de frações leves de petróleo, aflorados à superfície em épocas remotas, denominados asfaltos de Trinidad, entre outros. Outro asfalto natural é a asfaltita, encontrada nos EUA e Argentina, denominado, respectivamente, gilsonita e rafaelita.

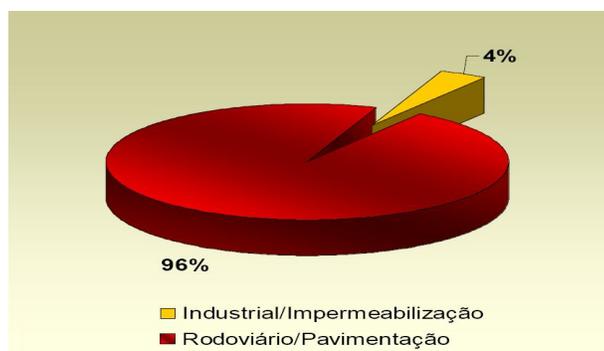


Gráfico 14: Perfil da demanda de asfaltos no Brasil.

Fonte: Abeda, 2010.

Betume é outro nome utilizado para designar o asfalto, principalmente na Europa, enquanto, nos EUA, é conhecido como “asphalt cement”.

Segundo ADAMIS, FIZZELL e FULTON (1985), o cimento asfáltico de petróleo é um adesivo termoplástico, impermeável à água, viscoelástico e pouco reativo, que:

- a) Pelo comportamento termoplástico, possibilita o próprio manuseio a quente, para a aplicação em pavimentos e, por simples resfriamento, o retorno às suas propriedades viscoelásticas correspondentes às condições de serviço;
- b) Impermeabilizando a estrutura do pavimento, evita a penetração da água de chuva, acarretando escoamento superficial para os canais de drenagem;
- c) Tem, na viscoelasticidade, a base do comportamento mecânico que exerce sobre a estrutura do pavimento. Como essa propriedade indica, o CAP combina dois comportamentos distintos: o elástico, sob a aplicação de carga curta (tráfego rápido) e o viscoso, sob longos períodos de aplicação de carga;
- d) Tem boa durabilidade, em função da pouca reatividade química. O contato com o ar propicia oxidação lenta, que pode ser acelerada pelo aumento da temperatura.

Segundo IBP (2000), os tipos de asfaltos existentes no mercado são denominados:

- a) Cimento asfáltico de petróleo;
- b) Asfaltos diluídos;
- c) Asfaltos emulsionados;
- d) Asfaltos oxidados ou soprados;
- e) Asfaltos modificados;
- f) Agentes rejuvenecedores.

Dentre os itens acima, este trabalho de pesquisa abordará o cimento asfáltico de petróleo e os asfaltos modificados, que correspondem aos cimentos asfálticos de petróleo de qualidade superior, principalmente no que diz respeito à sua resistência, após a adição de aditivos como:

- Asfaltos naturais: gilsonita (EUA) e asphaltita (Argentina);
- “Fillers” (cal, cimento, sílica);
- Fibras (fibra de vidro, asbestos, fibras de celulose e fibras poliméricas);
- Enxofre elementar;
- Polímeros (borracha de estireno-butadieno, estireno-butadieno-estireno, borracha moída de pneu), sendo este o mais empregado atualmente.

Na tabela 7 estão relacionados alguns polímeros utilizados em asfalto e seus respectivos fabricantes.

Tabela 7: Polímeros fabricados no Brasil.

Produto	Fabricante
Borracha moída de pneu	3B-Rio, Borcol, Colway
EPDM	DSM
Epóxi	Dow, CIBA, Coral
EVA	Politeno, Poliolefinas, OPP
LPDE	Poliolefinas, Politeno, Union Carbide, Polialden, Eletrocloro, Polisul
Poliuretano	Vulcan,
PP	Polibrasil
PVC	CPC, Eletrocloro, Brasilvil
SBR	Lanxess (antiga Petroflex)
SBS	Kraton (antiga Shell)

Fonte: LEITE, 1999.

Classificação

As especificações oficiais brasileiras de CAP, classificados tanto pela viscosidade quanto pela penetração, estão na Resolução ANP (2006). No tocante à penetração, especificam-se quatro tipos de CAP: CAP 30/45, CAP 50/70, CAP 85/100 e CAP 150/200.

Rotas de produção do Petróleo

Segundo IBP (2000), os petróleos são caracterizados, de uma maneira geral, por alguns poucos itens, sendo o principal deles o grau API. O grau API indica de uma maneira simplificada se o petróleo é constituído de frações mais leves ou mais pesadas. Graus API maiores indicam petróleos mais leves (maior teor de GLP, nafta, gasolina e outros componentes). Graus API menores indicam petróleos mais pesados (maior teor de óleo combustível, asfalto, etc.). Assim, o rendimento de derivados, durante a destilação, inclusive CAP, varia de petróleo a petróleo.

A figura 8 mostra a relação dos destilados e de asfalto que pode ser obtida de alguns petróleos pesados venezuelanos, com grau API variando de 10,4 e 32,7 e as temperaturas em grau Celsius medidas à pressão atmosférica.

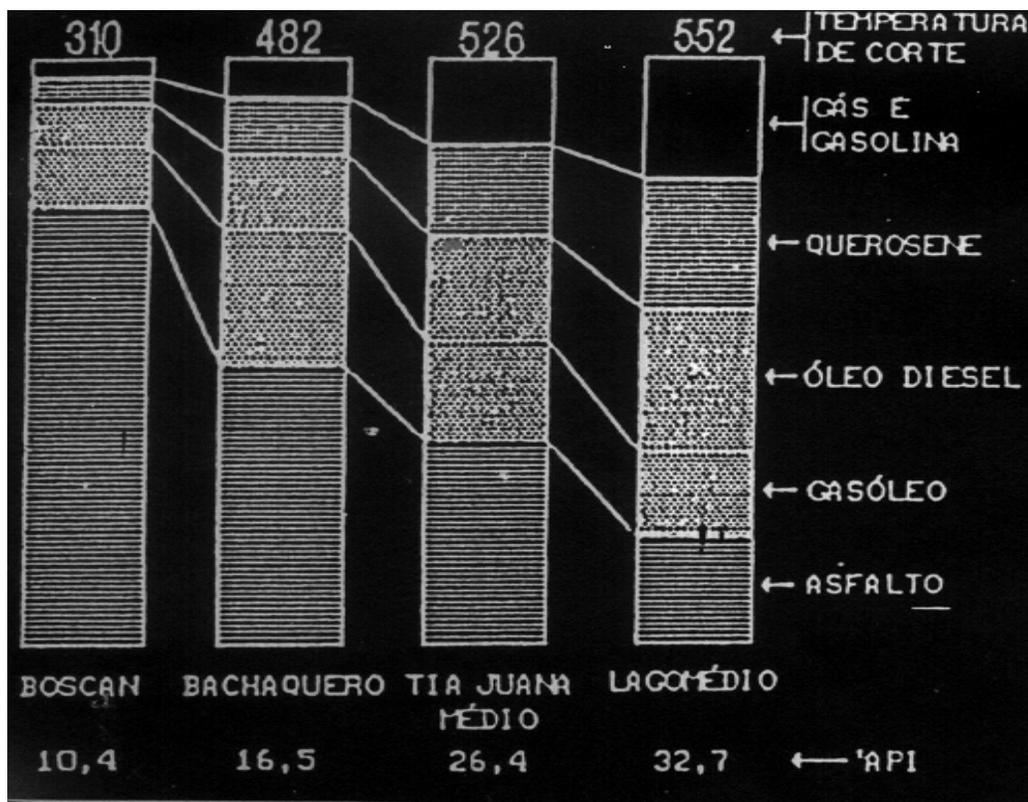


Figura 8: Constituição de diferentes petróleos venezuelanos

Fonte: SHELL, 2003.

O processo básico para produção de cimento asfáltico de petróleo é a destilação, que pode ocorrer em um único estágio ou em dois, dependendo do petróleo processado. O processo de desasfaltação a solvente produz resíduo asfáltico (RASf) que pode ser empregado como corrente constituinte do CAP. A produção de Cimentos Asfálticos de Petróleo pode ser obtida através de diversas rotas como, mostrado na figura 9, compatibilizando-se o tipo de petróleo ao processo, de maneira a se obter o produto com as características das especificações vigentes.

Segundo WHITEOK (1990), petróleos pesados de baixos grau API (Grau Instituto de Petróleo Americano), como o Boscan e o Bochaqueno, da Venezuela, e a Fazenda Belém, do Brasil, destilados em um só estágio, produzem um CAP de consistência adequada para a pavimentação, conforme figura 10.

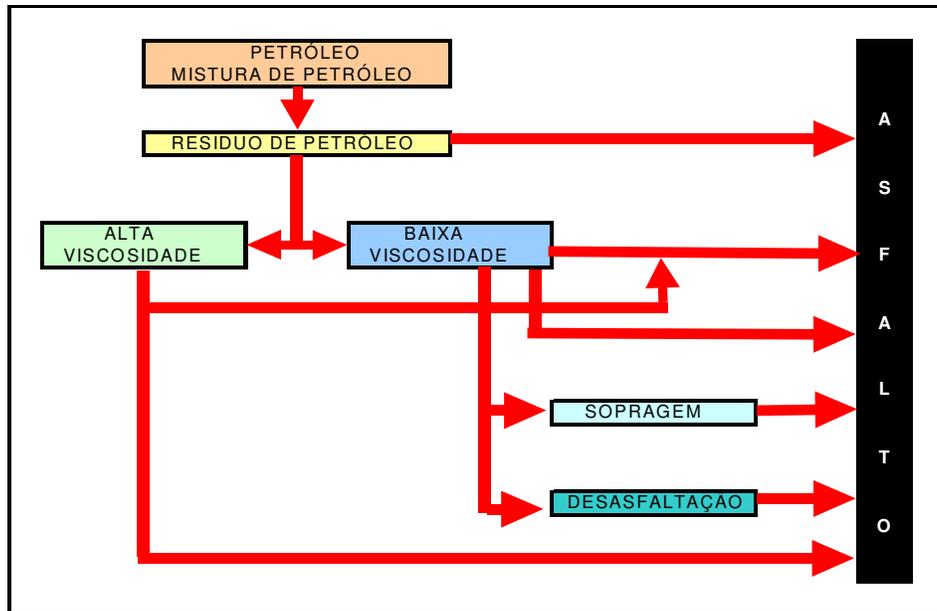


Figura 9: Rotas de produção dos CAP's.

Fonte: SHELL, 2003.

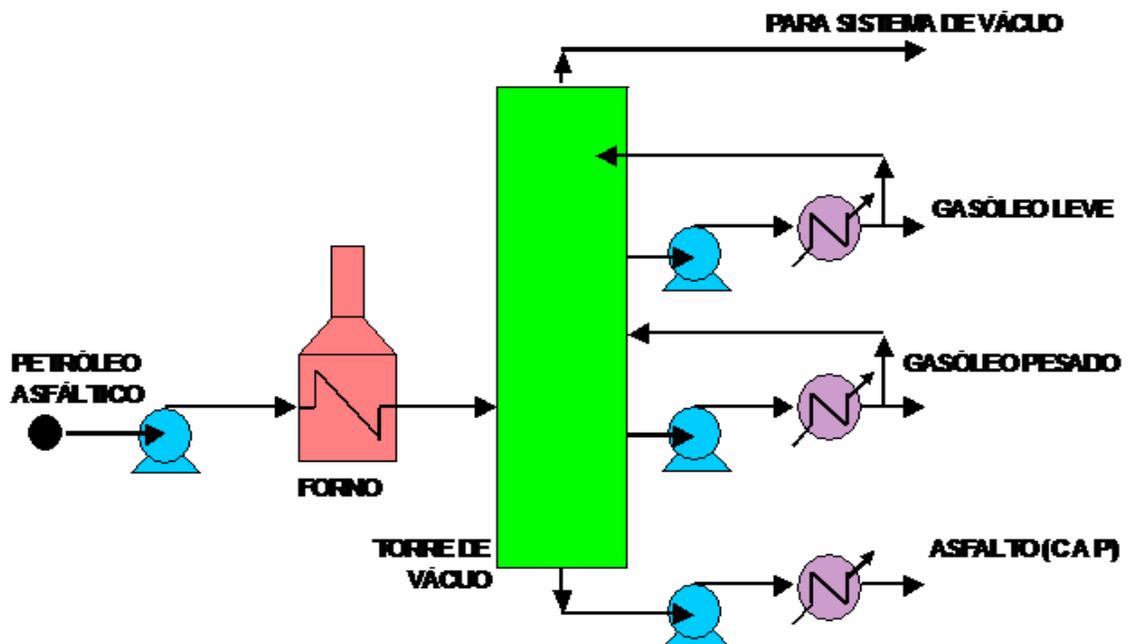


Figura 10: Produção de asfalto em um único estágio de destilação.

Fonte: LEITE e TONIAL, 1996.

Segundo WHITEOK (1990), quando se processa petróleo intermediário (que está entre os petróleos leves e pesados), o resíduo de vácuo (destilado em dois estágios),

dependendo das condições de pressão e temperatura, pode apresentar consistência de CAP, conforme o fluxograma da figura 11.

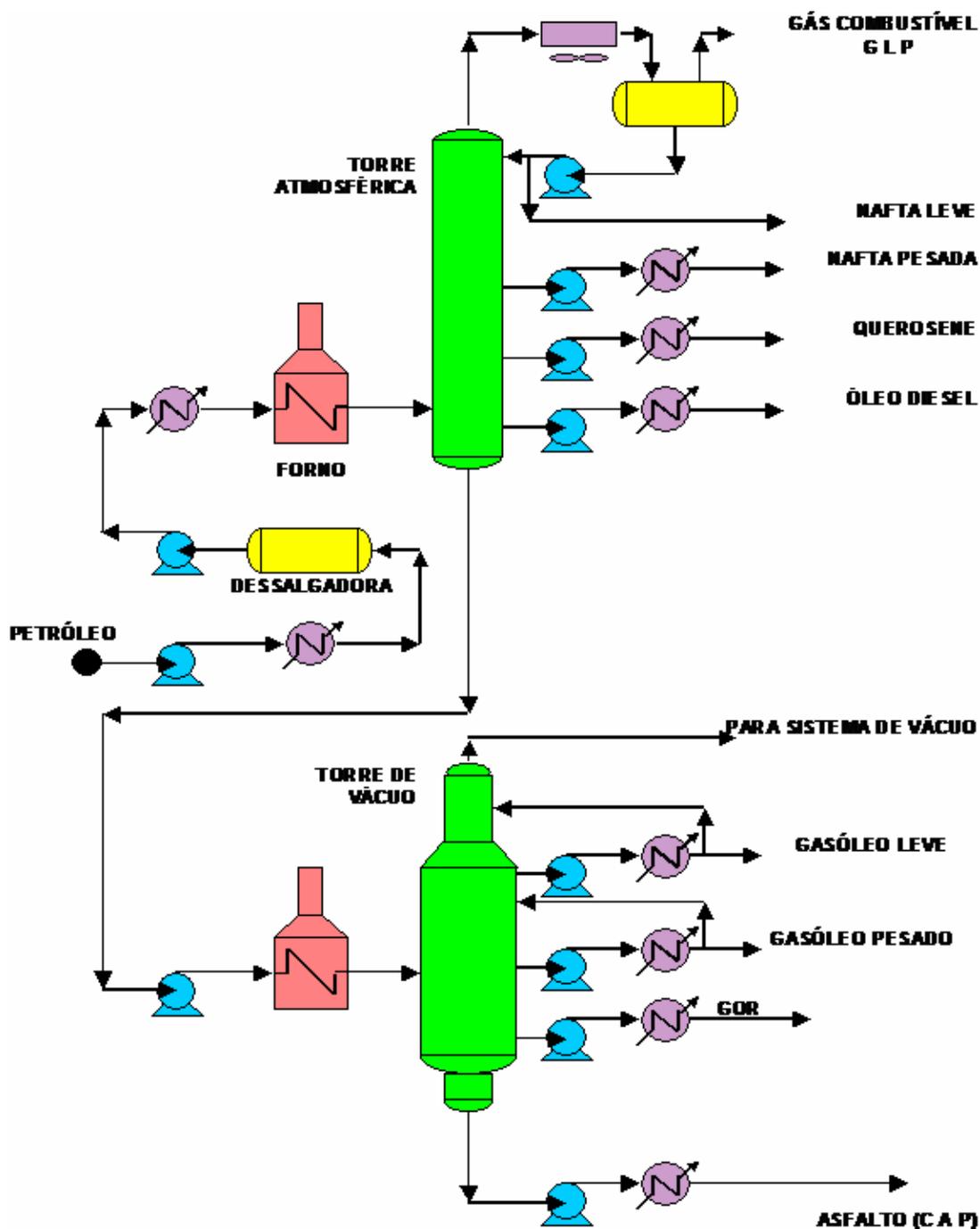


Figura 11: Produção de asfalto em dois estágios de destilação

Fonte: LEITE e TONIAL, 1996.

Segundo WHITEOK (1990), a desasfaltação por solvente pode ser utilizada quando se processa petróleo leve ou intermediário. A desasfaltação é um processo de extração,

com alcenos de baixo peso molecular, de resíduo oriundo de destilação de dois estágios, conforme o fluxograma simplificado da figura 12.

Petróleos leves, quando processados individualmente, em unidades de desasfaltação, podem fornecer uma das correntes utilizáveis para a produção de CAP denominada resíduo asfáltico (RASf).

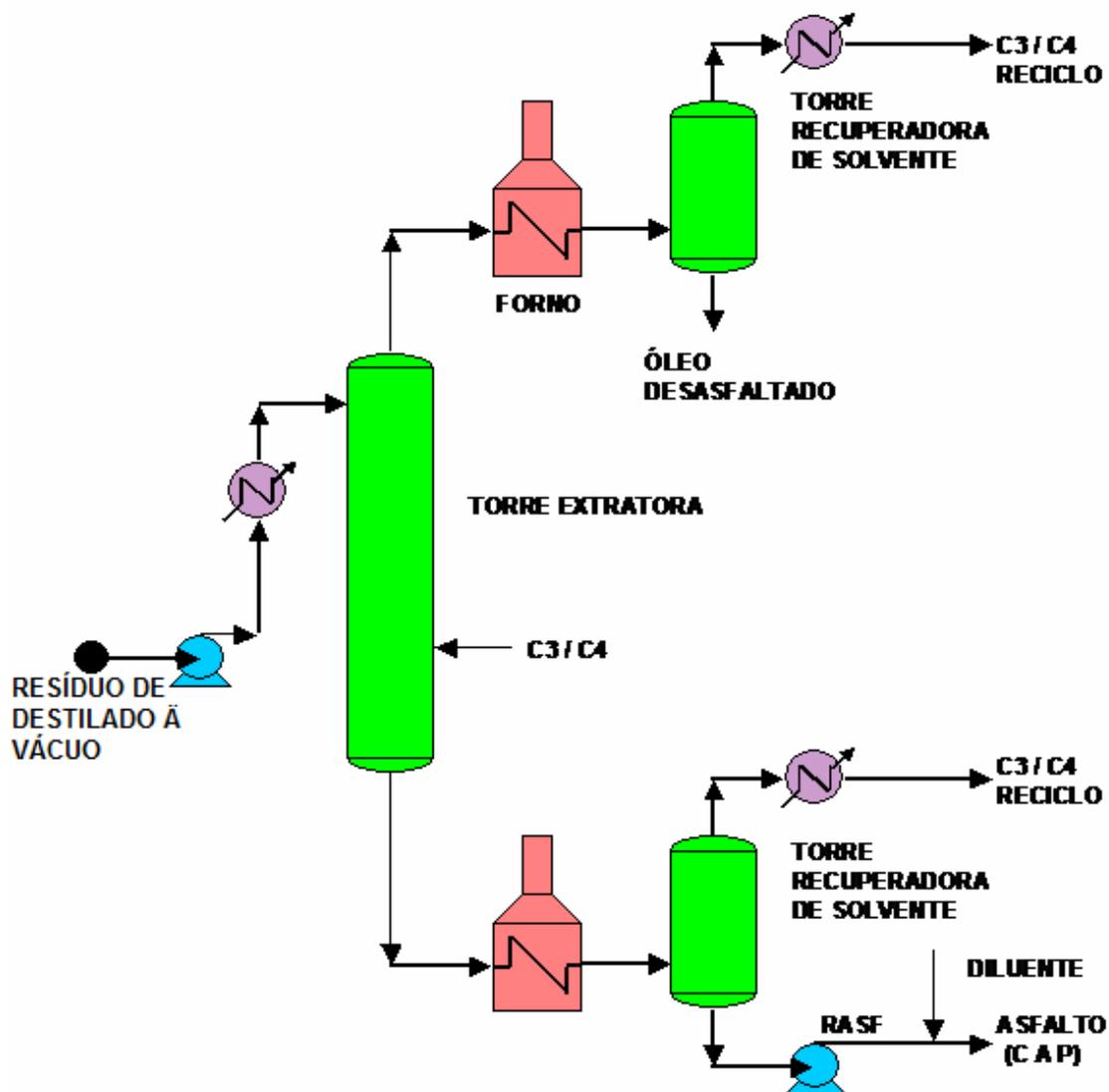


Figura 12: Produção de asfalto em unidade de desasfaltação

Fonte: LEITE e TONIAL, 1996.

Segundo WHITEOK (1990), além disso, existe o processo de sopragem utilizado no Brasil, Europa, EUA e Canadá, usando petróleos parafínicos e de inadequada susceptibilidade térmica, que é corrigido com a desidrogenação e ciclização, conferindo

aumento de aromaticidade e melhorando a susceptibilidade térmica, conforme figura 13.

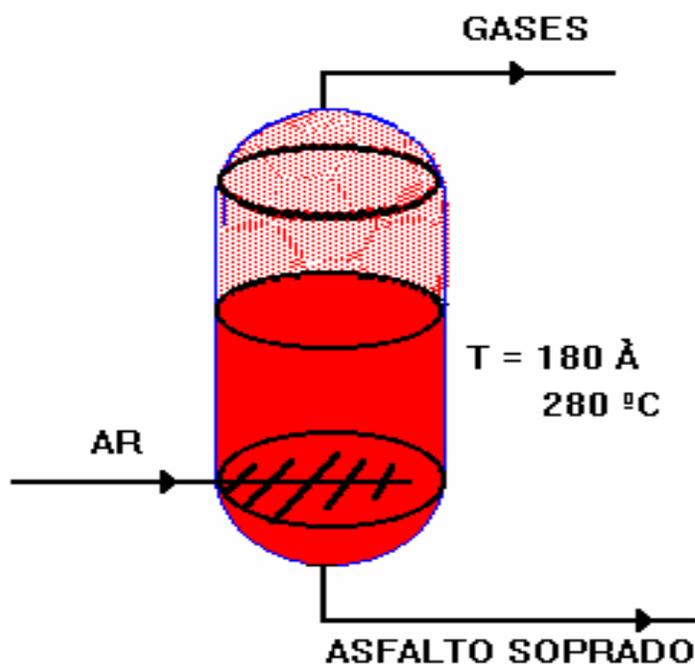


Figura 13: Produção de asfalto em unidade de sopragem
Fonte: LEITE e TONIAL, 1996.

Segundo LEITE e TONIAL (1996), pode-se ainda produzir asfalto pelas diversas rotas apresentadas, utilizando-se misturas de petróleos. O conhecimento das características individuais de cada petróleo permite explorá-lo da melhor forma possível, através da melhor formulação dessas mistura, levando à obtenção de asfaltos de qualidade superior ou mesmo utilizar petróleos que individualmente não produzem asfaltos, mas que, em mistura, podem contribuir significativamente para a obtenção de um asfalto de excelente qualidade.

O conhecimento do comportamento dos diversos petróleos, utilizados individualmente ou em mistura, para a produção de asfaltos, confere vantagens competitivas às companhias que o possuem, pois não dependem de fornecedores únicos nem se sujeitam a preços distorcidos de mercado.

Os tipos de asfaltos utilizados na pavimentação, segundo LEITE e TONIAL (1996), de maneira geral são especificados para atender características reológicas de desempenho como mostram as especificações internacionais. Assim sendo, raramente são solicitadas propriedades químicas destes produtos. Entretanto, com o advento dos asfaltos modificados, algumas características químicas do cimento asfáltico de petróleo, utilizadas por exemplo, com a quantidade de óleo aromático, passaram a ter importância para a incorporação dos agentes modificadores utilizados, não sendo, entretanto, objeto de especificações no certificado de qualidade. Mesmo para asfaltos modificados, o importante em sua utilização é seu comportamento reológico.

A figura 14 mostra a composição de um CAP, com penetração 90 obtida por destilação a vácuo e o efeito da submissão deste CAP a junções mais severas de processamento, como a destilação sob vácuo elevado e a desasfaltação, com três diferentes tipos de solventes; propano (C3) Pentano (C5) e Heptano (C7).

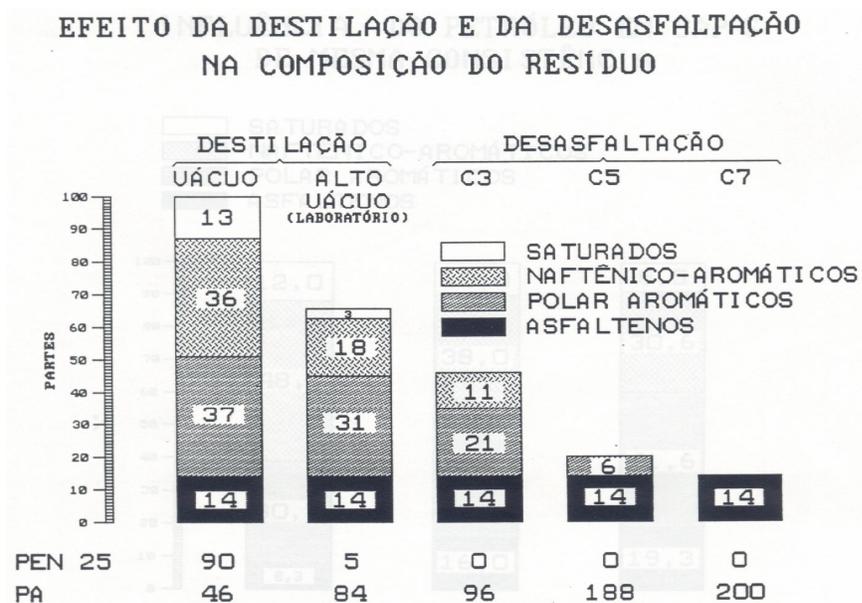


Figura 14: Efeito da destilação e da desasfaltação na composição do resíduo.

Fonte: LEITE e TONIAL, 1996.

Para atender a demanda de asfaltos no país, a Petrobras possui nove refinarias, que logisticamente estão bem distribuídas, conforme figura 15. Geralmente para cada refinaria existem os distribuidores e produtores de asfaltos modificados e emulsões asfálticas de modo a atender o mercado local



Figura 15: Refinarias brasileiras produtoras de asfalto.

Fonte: ANP, 2009.

Composição Química, Faixas de Transições e Envelhecimento do CAP

Segundo LEITE e colaboradores (1998), a estrutura interna do cimento asfáltico de petróleo é determinada por uma constituição química de espécies moleculares presentes, predominantemente hidrocarbonetos naturais (90 – 95%) com uma menor amostra de espécies análogas estruturalmente heterocíclicas e grupos funcionais contendo átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio (5 – 10%). A composição química dos CAP's depende da origem ou do tipo de petróleo e do processo de produção. Além disso, apresentam um número de átomos de carbono entre 24 a 150. Também contém quantidades-traços de metais, como Vanádio, Níquel, Ferro, Magnésio e Cálcio, que se encontram sob a forma de sais inorgânicos e óxidos, constituindo compostos polares, capazes de associação. A análise elementar de asfalto de diferentes petróleos mostra a seguinte constituição média:

Carbono	82 – 88%
Hidrogênio	8 – 11%
Enxofre	0 – 6%
Oxigênio	0 – 1,5%
Nitrogênio	0 – 1%

A composição química dos cimentos asfálticos de petróleo é extremamente complexa. No entanto, é possível separar em duas frações de grupos químicos chamados de asfaltenos e maltenos. Os maltenos, por sua vez, podem ser separados em saturados, aromáticos e resinas. A metodologia está descrita na norma ASTM D4124, onde os asfaltenos separam-se primeiro por precipitação, com a adição de n-heptano, e os maltenos, solúveis em n-heptano, são separados por cromatografia de adsorção. Os Asfaltenos, após precipitação, são encontrados sob a forma sólida.

Asfaltenos

Segundo LEITE E TONIAL (1994), os asfaltenos são aglomerados de compostos polares, formados em consequência de associações intermoleculares. Insolúveis em n-heptano, são sólidos pretos e amorfos, que contêm, além de carbono e hidrogênio, algum nitrogênio, enxofre e oxigênio. Os asfaltenos são geralmente considerados com alta polaridade e material aromático complexo, de alto peso molecular. O peso molecular pode variar entre 1.000 – 100.000. O tamanho de partícula está entre 5nm a 30nm e a proporção entre hidrogênio e carbono, de cerca de 1:1. Os asfaltenos apresentam largo efeito nas características reológicas do cimento asfáltico de petróleo,

pois, em altas concentrações, produzem CAP com alta penetração, alto ponto de amolecimento e conseqüentemente alta viscosidade. Asfaltenos constituem de 5% a 25% no CAP. A figura 16 mostra a estrutura química típica do asfaleno, onde o símbolo **R** corresponde as cadeias de carbonos alifáticos, naftênicos e aromáticos. O grupo dos Maltenos, que corresponde à fração líquida do asfalto, é constituída pelas resinas, aromáticos e saturados.

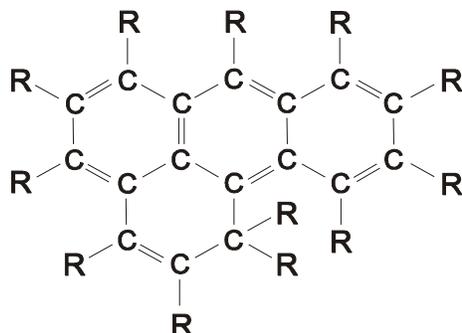


Figura 16: Estrutura do asfaleno

Fonte: SHELL, 2003.

Resinas

Segundo LEITE E TONIAL (1994), as resinas são compostos polares e polarizáveis poliaromáticos. Essas resinas são solúveis em n-heptano. Têm afinidade pelos asfaltenos e elas são largamente compostas de hidrogênio e carbono, e contêm pequenas quantidades de oxigênio, enxofre e nitrogênio. Elas são de cor marrom escura, sólidas e semi-sólidas e, naturalmente, muito polares. Apresentam características particulares que são sua forte adesividade. São agentes dispersantes e pipetizantes para os asfaltenos e a proporção de resinas para os asfaltenos indica o grau de solução (SOL) ou gelatinosos (GEL), como tipo de característica do CAP. As resinas apresentam peso molecular entre 500 a 50000, tamanho de partícula entre 1nm a 5nm e sua proporção entre hidrogênio e carbono é 1:3 a 1:4.

Aromáticos

Segundo LEITE E TONIAL (1994), Aromáticos são compostos de pesos moleculares baixos. São formados por cadeias aromáticas ou naftênicas. Nesta fração de aromáticos encontram-se solvatados os asfaltenos. Os aromáticos constituem 40% a

65% do total do CAP e são líquidos viscosos de coloração marrom escura. Apresentam peso molecular entre 300 – 2000, e moléculas de alto peso molecular conseguem com facilidade se solvatarem nesta fração de aromáticos. A figura 17 mostra a estrutura do aromático onde **R** corresponde às cadeias de aromáticas ou naftênicas.

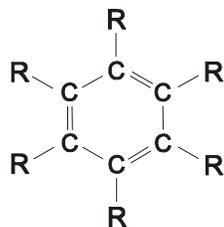
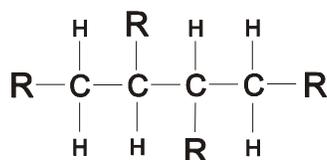


Figura 17: Estrutura do aromático

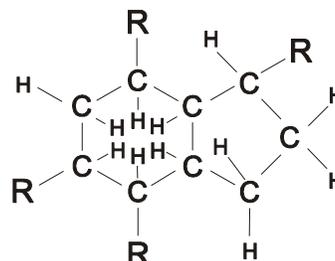
Fonte: SHELL, 2003.

Saturados

Saturados, segundo LEITE E TONIAL (1994), compreendem cadeias ramificadas e cíclicas de hidrocarbonetos alifáticos, principalmente como alquil-naftênicos e alguns alquil-aromáticos. São óleos viscosos não polares de coloração palha ou branca. O range médio de peso molecular é similar para aqueles dos aromáticos e os componentes incluem saturados parafínicos e não-parafínicos. Esta fração forma 5% a 20% do CAP. A figura 18 mostra uma estrutura típica de saturado ramificada e cíclica.



(a)



(b)

Figura 18: Estrutura do saturado, (a) ramificada e (b) cíclica

Fonte: SHELL, 2003.

Uma análise elementar dos asfaltenos, resinas, aromáticos e saturados é detalhada na tabela 8.

Tabela 8: Análise elementar dos quatro grupos em um asfalto

Coluna A	Qtde da coluna A no asfalto,; % peso	Carbono, % peso	Hidrogênio, % peso	Nitrogênio, % peso	Enxofre, % peso	Oxigênio, % peso	Fração Aromática, % peso	Peso Molecular Médio
Asfaltenos	5,7	82,0	7,3	1,0	7,8	0,8	1,1	11300
Resinas	19,8	81,6	9,1	1,0	5,2	-	1,4	1270
Aromáticos	62,4	83,3	10,4	0,1	5,6	-	1,5	870
Saturados	9,6	85,6	13,2	0,05	0,3	-	1,8	835

Fonte: WHITEOK, 1990.

Na Europa, o fracionamento químico utilizado é semelhante ao da ASTM D4124, sendo que, a separação dos asfaltenos e maltenos é realizada por cromatografia de camada fina e a detecção dos teores dos componentes, por ionização de chama. O método é conhecido como SARA, para separação de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (figura 19).

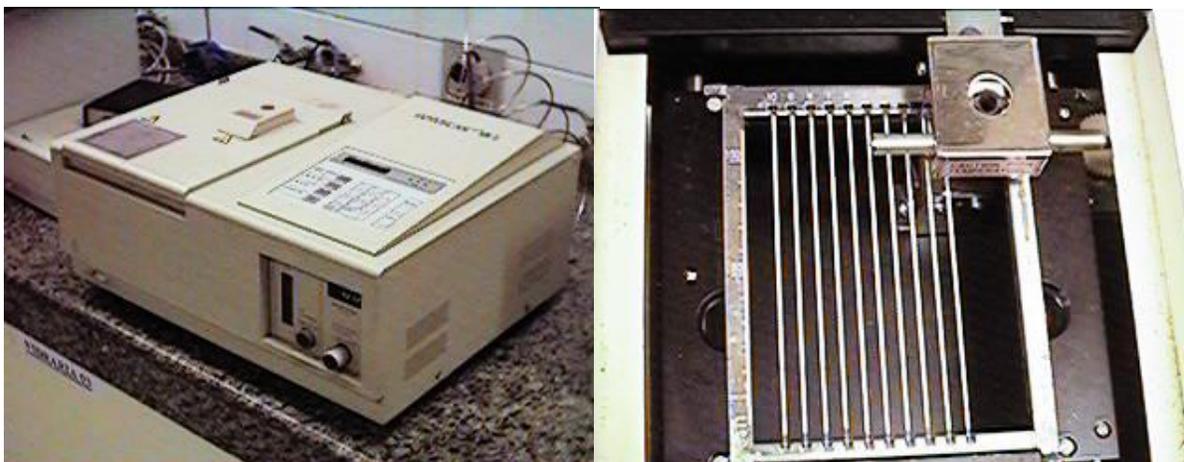


Figura 19: Cromatógrafo CCD/FID.

Segundo WHITEOK (1990), no modelo proposto por YEN (1991), o CAP pode ser considerado uma dispersão coloidal de asfaltenos, em compostos saturados e aromáticos, circundados por resinas que agem com agentes peptizantes, formando um equilíbrio. Apresentam-se esquematizado na figura 20, entre moléculas \Leftrightarrow micelas \Leftrightarrow aglomerados. A vantagem dessa estrutura é introduzir a característica suplementar de interação dos asfaltenos que conduz à formação de aglomerados responsáveis pelo caráter gel. Tal aglomeração resulta de forças intermoleculares, de Van der Waals, que são mais fracas que as ligações covalentes. Essas forças originam-se de atrações

dipolo-dipolo, induzidas pelos heteroátomos presentes. As micelas podem existir como óleo-externo ou micela reversa (grupos polares orientados para o centro). Esta micela óleo-externo pode-se reverter em óleo-interno (denominada micela Hartley). A aglomeração de micelas de asfalto com adsorção de resinas, chamada de supermicelas é dependente de temperatura, do teor de parafinas e de outros compostos químicos.

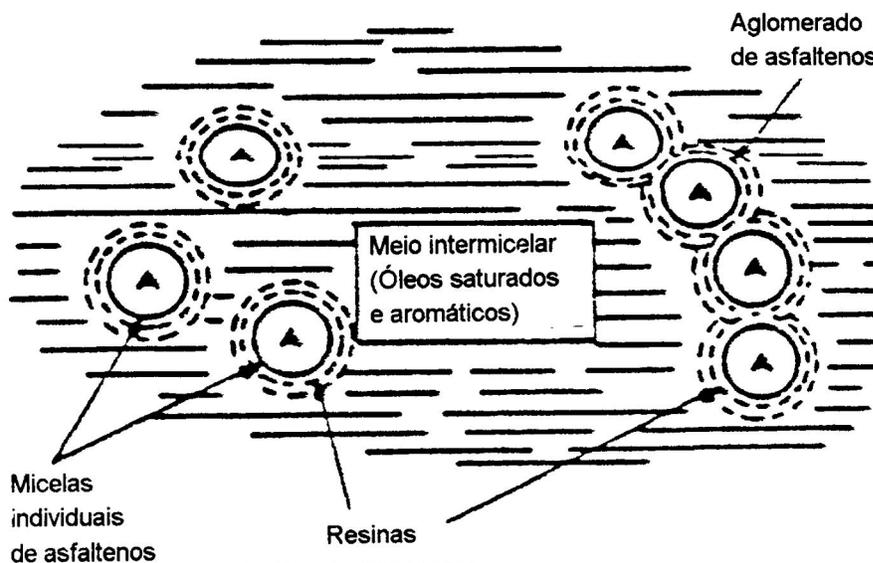


Figura 20: Representação da estrutura coloidal de cimento asfáltico.

Fonte: LEITE e TONIAL, 1994.

Segundo LEITE E TONIAL (1994), o modelo estrutural do programa Estratégico de Pesquisa Rodoviária (SHRP), estabelecido pelo congresso dos Estados Unidos, conforme figura 21, propõe que forças intra e intermoleculares, são as responsáveis pela formação de redes tridimensionais que resultam nas características elásticas e viscosas. O modelo não considera válido o conceito de asfaltenos e classifica os compostos constituintes em polares e não-polares. Pelo aumento de temperatura ou por ação de forças cisalhantes ocorre destruição dos aglomerados, com a conseqüente redução da elasticidade e aumento das características viscosas.

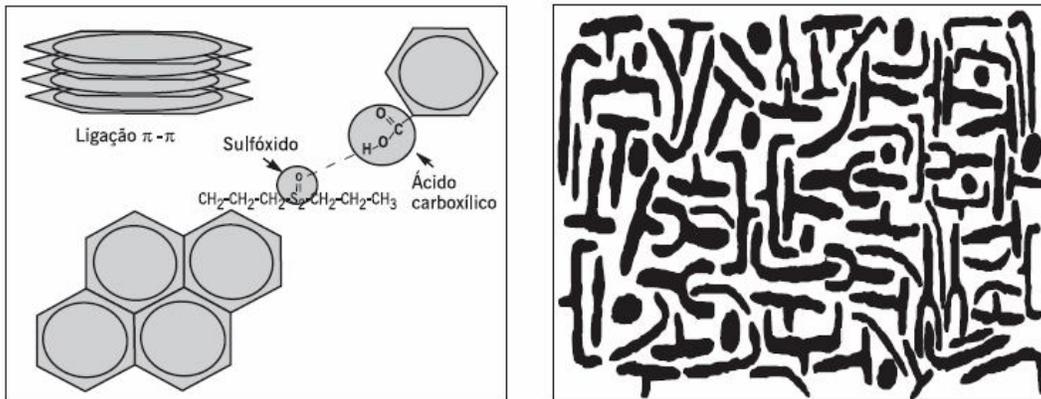


Figura 21: Modelo de estrutura de cimento asfáltico proposto pelo SHRP.

Fonte: LEITE e TONIAL, 1994.

Segundo LUCENA (2001), os quatro componentes dos asfaltos apresentam as seguintes contribuições, dentro da estrutura coloidal asfáltica às propriedades físicas:

- **Saturados:** Em alta concentração, amolecem o produto. Diminui a resistência térmica do CAP;
- **Aromáticos:** Contribuem nas melhorias das propriedades físicas porque agem como plastificantes;
- **Resinas:** Contribuem na melhora da ductilidade e dispersão dos asfaltenos, porém têm influência negativa na suscetibilidade térmica;
- **Asfaltenos:** Contribuem para a melhora de suscetibilidade térmica e o aumento da viscosidade.

Segundo IBP (2000), a destilação do CAP concentra os asfaltenos e remove os saturados (componentes leves). A sopragem aumenta os asfaltenos e diminui os aromáticos. O aumento de temperatura quebra as duplas ligações interatômicas que mantêm associados os asfaltenos, modificando-lhes tamanho e forma, e reduzindo a viscosidade do CAP. O comportamento não-newtoniano do CAP, quando resfriado, é consequência das atrações inter e intramoleculares entre asfaltenos e outros compostos:

Segundo KNOTERUS (1973), determina-se a reologia dos CAPs pelo grau de associação das partículas de asfaltenos e a quantidade dos outros componentes presentes no sistema, de tal forma a estabilizar tais associações. A composição química pode relacionar-se às propriedades físicas. Todavia, CAPs de diferentes composições químicas, oriundos de diferentes petróleos, podem apresentar propriedades físicas similares. Portanto, a definição das concentrações dos componentes não descreve satisfatoriamente a natureza dos CAPs para fins de especificação.

Transições de fase do CAP

Segundo LEITE e colaboradores (1989), a T_g é a propriedade do material onde podemos obter a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural. A parte amorfa do material (parte onde as cadeias moleculares estão desordenadas) é a responsável pela caracterização da Temperatura de Transição Vítreo. Abaixo da T_g , o material não tem energia interna suficiente para permitir deslocamento de uma cadeia com relação a outra, por mudanças conformacionais. Portanto, quanto mais cristalino for o material, maior será o valor da Transição Vítreo.

Segundo AIREY e colaboradores (2003); os cimentos asfálticos são constituídos por macromoléculas e em analogia aos polímeros sintéticos, também apresentam transições de fase, que se correlacionam ao seu desempenho como ligante rodoviário. Ensaio em calorimetria diferencial de varredura – DSC em cimentos asfálticos de petróleo permitem a visualização de temperatura de transição vítreo e teor das frações cristalizáveis. Podemos dizer que:

- Temperatura de transição vítreo – T_g é a temperatura na qual o espaço entre as moléculas para movimento browniano está tão reduzido que apenas segmento de cadeias se movimentem. O termo volume livre é utilizado para descrever o espaço ocupado pelo vazio, e é pequeno em T_g , mas cresce abruptamente após a T_g . Esta temperatura tem correlação com ponto de ruptura Fraas de especificação alemã de cimentos asfálticos e com o módulo de rigidez determinado no reômetro de fluência.
- Frações cristalizáveis representam parte dos compostos saturados que cristalizam durante o resfriamento.

Envelhecimento

Os asfaltos sofrem envelhecimento pela radiação ultravioleta, presença de oxigênio e variações de temperatura, aumentando a consistência do ligante, tornando-o rígido e acarretando fissuras e degradações. Isto pode ser explicado por quatro mecanismos:

- Oxidação: quebra de cadeias de grupos polares oxigenados tendem a associar-se, formando micelas de alto peso molecular e maior viscosidade, devido à alta temperatura e a presença do ar;
- Perda de voláteis: contribuem de forma pouco intensa para o envelhecimento, tendo em vista que os cimentos asfálticos não são voláteis;
- Endurecimento físico: ocorre à temperatura ambiente e é atribuída a reordenação de moléculas e à cristalização de parafinas, porém é um fenômeno reversível;
- Envelhecimento exsudativo: devido ao deslocamento do óleo do ligante para o agregado mineral.

Dessa forma, ocorrem as seguintes modificações na composição química do CAP:

- Saturados mantém-se inalterados;
- Aromáticos transformam-se em resinas;
- Resinas de maior peso molecular transformam-se em asfaltenos;
- Uma parte dos asfaltenos se oxida, alterando seu comportamento.

Segundo ANDERSON (1991), em termos de agrupamentos funcionais, ocorre um aumento do teor de carbonilas, hidroxilas, sulfóxidas, cetonas, anídridos em quantidade insignificante.

Os ensaios constantes de especificações, com o propósito de quantificar o efeito da oxidação durante a usinagem nas características físicas do CAP, seguem as normas ASTM D2872 (Teste de Filme Fino Rotativo em Estufa - RTFOT) de envelhecimento em estufa de filme rotativo e ASTM D1754 (Teste de Filme Fino em Estufa - TFOT) de envelhecimento em estufa de filme fino. O primeiro ensaio simula melhor a usinagem a quente, ou seja, a mistura de asfalto quente com agregados mineralógicos, antes da aplicação e compactação. O Teste Inclinado em Estufa (TOT) é um ensaio de avaliação do envelhecimento, em serviço que reproduz as alterações sofridas pelo asfalto após dois anos de exposição do pavimento em zona desértica, a alta temperatura. Realiza-se, em estufa rotativa, o ensaio RTFOT, a 113°C, por sete dias e o TFOT por cinco dias, a 163°C.

Reologia

Segundo BAHIA, HANSON (2000), Reologia é um ramo da física, que estuda o escoamento e a deformação da matéria. O termo reo-logia é originário do grego “rheos”, que significa “fluxo, corrente, deslocamento”. Este nome foi proposto originalmente por E. C. Bingham e M. Reiner, para designar a disciplina, oficialmente instituída em abril de 1929, com o propósito de descrever o estudo do escoamento e da deformação de todas as formas de matéria. Nesta época, a citação de Heráclito (“Tudo flui.”) foi adotada como lema da nova disciplina. Atualmente, a reologia passou a ser uma ferramenta fundamental também na pavimentação asfáltica. O principal objetivo do estudo do comportamento reológico dos materiais asfálticos é encontrar a relação entre deformação, tensão, tempo de aplicação da carga e temperatura. A reologia dos ligantes asfálticos não é um assunto recente. Desde a década de 1920, pesquisadores têm estudado as propriedades reológicas desses materiais e tentado estabelecer um sistema para comparar seus diversos tipos, com base em propriedades reológicas. As pesquisas do programa SHRP (“Strategic Highway Research Program”) indicaram que os ligantes asfálticos são materiais termoreologicamente simples, pois foi constatada a validade do princípio da superposição tempo-temperatura para estes materiais.

É importante entender a reologia dos ligantes asfálticos por três 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; e
- Permite determinar como as propriedades reológicas se relacionam com os defeitos do pavimento.

Segundo BARNES e colaboradores (1989), 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 esse 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. Os ligantes asfálticos estão entre os materiais mais genuinamente viscoelásticos.

Segundo BAHIA e colaboradores (1999), os cimentos asfálticos apresentam comportamento viscoelástico e exibem dissipação viscosa e recuperação elástica. Sua resistência à deformação permanente depende tanto da temperatura quanto do tempo de aplicação da carga. Em condições extremas de baixa temperatura e pequeno tempo de carregamento, os CAP se comportam como sólido elástico e a altas temperaturas e grandes tempos de carregamento como líquidos viscosos.

Na passagem do estado sólido ao líquido, o CAP passou do comportamento GEL ao SOL (figura 22), correspondendo em termos de associação intermolecular, maior mobilidade, diminuição das forças intermoleculares e à destruição de aglomerados.

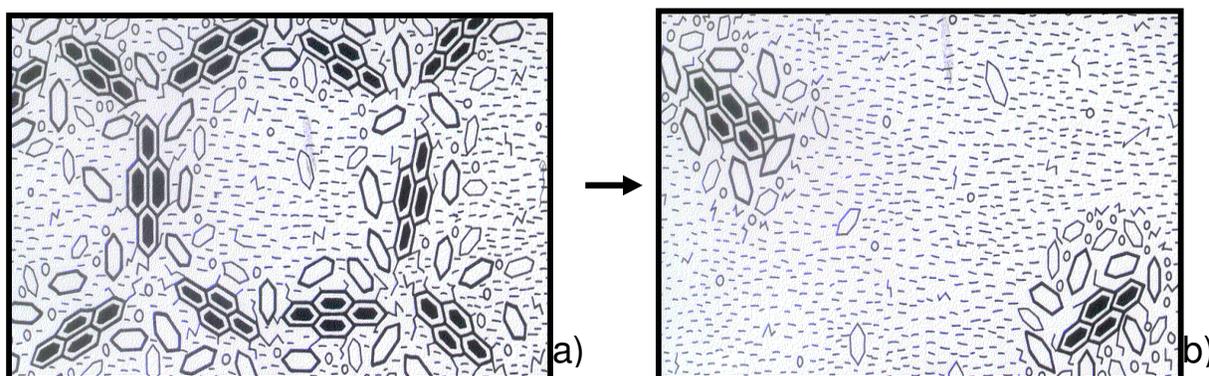


Figura 22: Estrutura coloidal tipo (a) GEL e tipo (b) SOL.

Fonte: SHELL, 2003.

- Aumentando-se a quantidade de aromáticos, mantendo-se constante a proporção de resinas e saturados, diminui-se o efeito na reologia e uma redução marginal na suscetibilidade ao cisalhamento;
- Mantendo-se constante a proporção de resinas e aromáticos, aumentando-se os saturados, amolece-se o CAP;
- A adição de resinas em quantidade maiores reduz a penetração e suscetibilidade ao cisalhamento, mas aumenta a viscosidade.

Segundo ANDERSON E CHRISTENSEN (1992), os CAPs do tipo SOL apresentam suscetibilidade térmica muito alta, já que o óleo intermicelar é essencialmente aromático, com altíssima afinidade pelas micelas, o que permite uma solvatação muito grande, tornando as micelas verdadeiras “esferas flexíveis” devido ao grande número

de camadas de solvatação. Como a atração entre as micelas dá-se somente devido às forças de Van der Waals, que são fracas e se consolidam a grandes distâncias, devido à grossa película de meio intermicelar interposta entre as micelas, esses CAP se peptizam energeticamente, em temperaturas relativamente baixas, o que lhes impõe uma alta susceptibilidade térmica e um ponto de amolecimento muito baixo.

Por isso, esses CAP são chamados de “moles”, e seu fluxo é bastante facilitado pela presença das múltiplas camadas de solvatação em torno das micelas, que permite um escorregamento micelar grande, mesmo sob baixíssimas tensões; fica claro que, à medida que a temperatura se torna mais alta, o mesmo escorregamento micelar é obtido com tensões ainda menores.

O CAP do tipo SOL ajuda pouco o revestimento a resistir à aplicação da carga, devido à sua alta capacidade de fluxo plástico, mas, em compensação, ajuda muito o revestimento no retorno das micelas à posição original. E também é claro que, quanto maior for a temperatura, menor é a resistência à aplicação da carga e maior é a capacidade de retorno das micelas à posição original.

Como a temperatura atingida pelos pavimentos brasileiros são superiores ao ponto de amolecimento desses CAPs, o revestimento fica muito vulnerável à ocorrência de deformações plásticas, embora a ocorrência de trincas seja muito pouco provável. Por outro lado, os CAP do tipo GEL apresentam susceptibilidade térmica bem menor que os do tipo SOL, porque o óleo intermicelar não tem tanta afinidade pelas micelas, o que não permite uma solvatação muito grande. Com pouca solvatação, a assimetria das micelas fica bastante salientada, o que favorece às grandes aglomerações entre micelas, formando estruturas que incluem o óleo intermicelar de baixa afinidade. Devido a pouca afinidade micela-óleo intermicelar, sua energia interfacial fica muito alta, o que favorece às grandes aglomerações micelares, já que a interface micela-micela é energeticamente mais baixa, logo, a aglomeração micelar contribui para a diminuição do conteúdo de energia livre do sistema.

Também contribui para a aglomeração micelar o fato de a película intermicelar ser fina, pois, além de salientar a assimetria das micelas, que é um fator decisivo na formação de estruturas, também permite a geração de forças de Van der Waalls mais fortes, por serem de mais curta distância, conforme tabela 9.

Tabela 9: Forças intra e intermoleculares que compõem o asfalto.

Forças Intra e Intermoleculares	Compostos que se aglomeram
Van der Waals	Longas cadeias alifáticas
Pontes de hidrogênio	Polares/heteroátomos
Atrações $\pi - \pi$	Aromáticos

Fonte: SHELL, 2003.

Por estas razões, os CAP do tipo GEL só peptizam energeticamente em temperaturas bem mais altas que as do tipo SOL, o que lhes garante uma susceptibilidade térmica bem menor e um ponto de amolecimento mais alto. Esses CAP são chamados de “duros” e seu fluxo é bastante dificultado pela presença dos aglomerados micelares, de modo que, na mesma condição térmica e sob a aplicação da mesma tensão, o escorregamento micelar possível é extremamente menor do que o correspondente ao CAP tipo SOL.

Segundo MALDONADO e colaboradores (1978), o CAP do tipo GEL ajuda bastante o revestimento, no sentido de resistir à aplicação da carga devido à sua alta capacidade de se opor ao fluxo plástico, em virtude da forte aglomeração micelar existente; mas, em compensação, dificulta, em grande escala, o retorno das micelas à posição original. Isto indica que os revestimentos com CAP de susceptibilidade térmica muito baixa (duros) estão sujeitos a um trincamento muito prematuro, sendo nesses casos, muito remota a possibilidade da ocorrência de deformação plástica, a menos que a temperatura atinja valores excessivamente altos.

Viscosidade

O conceito de fluido viscoso ou newtoniano surgiu em 1687, com a definição, feita por Isaac Newton, da resistência interna de um líquido ideal, hoje conhecida como viscosidade, provocada pelo atrito entre camadas paralelas do fluido, quando sofre cisalhamento. Os conceitos de comportamento elástico e comportamento viscoso são relativos ao tempo de observação de ocorrência da deformação. O número de Deborah é a relação entre o tempo de relaxação do material (λ) e o intervalo de tempo no qual foi aplicada a deformação ou tensão, correspondente ao tempo de duração do experimento reológico (T), sendo dado pela equação 1:

$$De = \frac{\text{tempo de resposta do material}}{\text{tempo de observação}} \quad (1)$$

O tempo de relaxação do material está associado ao tempo necessário para o material realizar os movimentos moleculares mais lentos. O número de Deborah representa uma relação entre as forças elásticas e as forças viscosas que atuam no material. Se o tempo do experimento for menor que o tempo de relaxação, o material não terá tempo suficiente para atingir o regime permanente e os processos de relaxação irão predominar durante o experimento. Os sólidos elásticos possuem tempo de relaxação tendendo ao infinito e os líquidos viscosos possuem tempo de relaxação tendendo a zero. Logo, para sólidos elásticos, De tende ao infinito, e para fluidos viscosos, De tende a zero. Para materiais viscoelásticos, De está entre zero e infinito. O número de Deborah expressa o conceito clássico de que tudo flui, desde que se espere tempo suficiente. Este número permite classificar os materiais em sólidos, líquidos e gasosos do ponto de vista reológico. A figura 23 mostra o comportamento do material sob diferentes tempos de ensaio e de observação (a) elástico e (b) viscoso

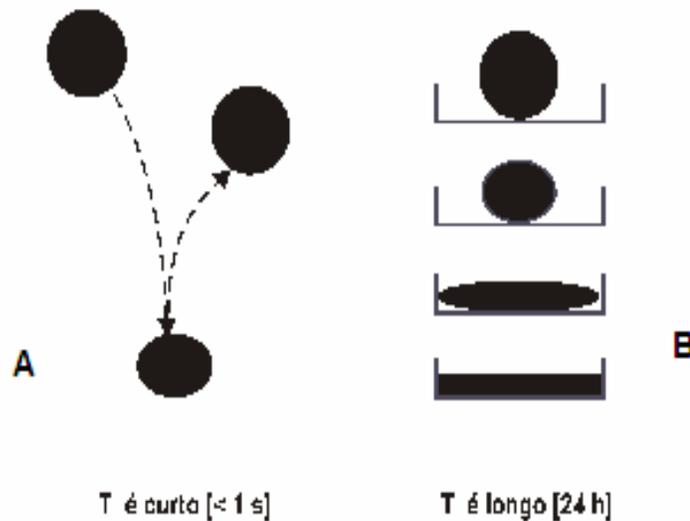


Figura 23: (a) elástico e (b) viscoso.

Fonte: REIS, 2002.

Líquido viscoso ideal segundo a lei de Newton, é aquele que quando submetido a uma tensão cisalhante, escoar e sofrer deformação irreversível. A relação tensão de cisalhante (τ) aplicada com a taxa de deformação ($d\gamma/dt$) é linear e constante, denominada coeficiente de viscosidade (μ), conforme figura 24. Os CAP se comportam como fluídos newtonianos, a temperaturas próximas a 100°C.

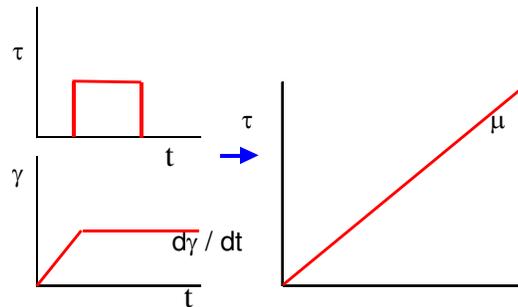


Figura 24: Gráficos ilustrativos da Lei de Newton.

Fonte: REIS, 2002.

Segundo BAHIA e colaboradores (1998), a temperatura de serviço, o CAP apresenta comportamento não-newtoniano, sendo que, em determinada faixa de temperatura (incluindo 25°C, que é uma temperatura muito utilizada nos ensaios de CAP), a curva $\log(\tau)$ versus $\log(d\gamma/dt)$ exibe uma região aproximadamente linear onde a lei da potência, proposta por Ostwald de Waele pode ser considerada válida. A tensão de cisalhamento varia linearmente com a taxa de deformação elevada a uma exponencial.

$$\tau = m (d\gamma/dt)^c \quad (2)$$

Em gráfico log – log, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação é uma reta onde (c) é a inclinação da reta e o log (m) é a interseção com o eixo y, conforme figura 25.

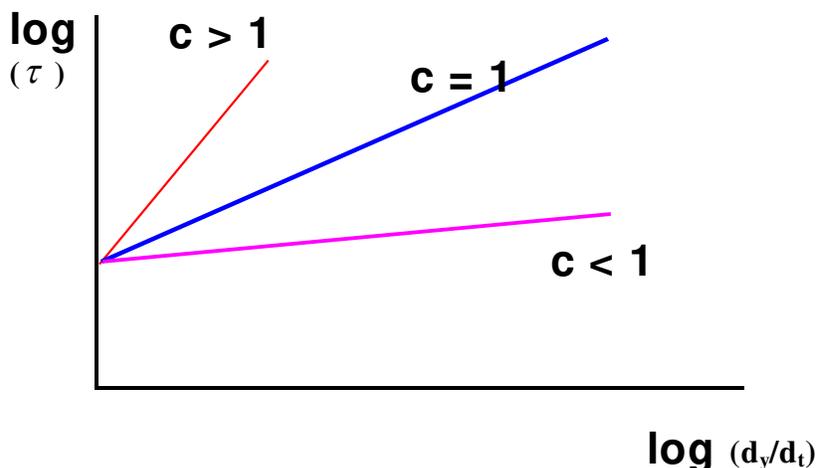


Figura 25: Gráfico ilustrativo da lei da potência.

Fonte: BAHIA e colaboradores, 1998.

Quando $c = 1$, $m = \mu$ fluido newtoniano.

$c < 1$, fluido pseudoplástico.

$c > 1$, fluido dilatante.

Segundo CHEUNG E CEBON (1997b), na faixa de 25°C a 60°C, o CAP é pseudoplástico. A tensão cisalhante, neste tipo de fluido, destrói as associações moleculares existentes e produz uma nova associação, orientada no sentido do cisalhamento, reduzindo a viscosidade.

Segundo CHEUNG E CEBON (1997c) os líquidos que apresentam formação ou destruição de micelas com a variação de taxa de cisalhamento e podem apresentar comportamento reológico; dependendo do tempo do processo de formação das associações, quando a velocidade for diferente da desaglomeração. Os fluídos tixotrópicos são aqueles cuja variação da viscosidade, com a taxa de deformação, forma uma curva de histerese, no sentido horário. Alguns CAP apresentam comportamento tixotrópico.

CAP ideal

A característica do CAP puro, quer seja do tipo SOL, quer seja do tipo GEL, conforme exposto anteriormente, apresentam, como um ligante bastante afastado das condições ideais, para ser empregado no revestimento de um pavimento, especialmente se a variação térmica for muito grande e as solicitações forem de grande intensidade. Na figura 26, os materiais, no ensaio de fluência, apresentam comportamento ideal.

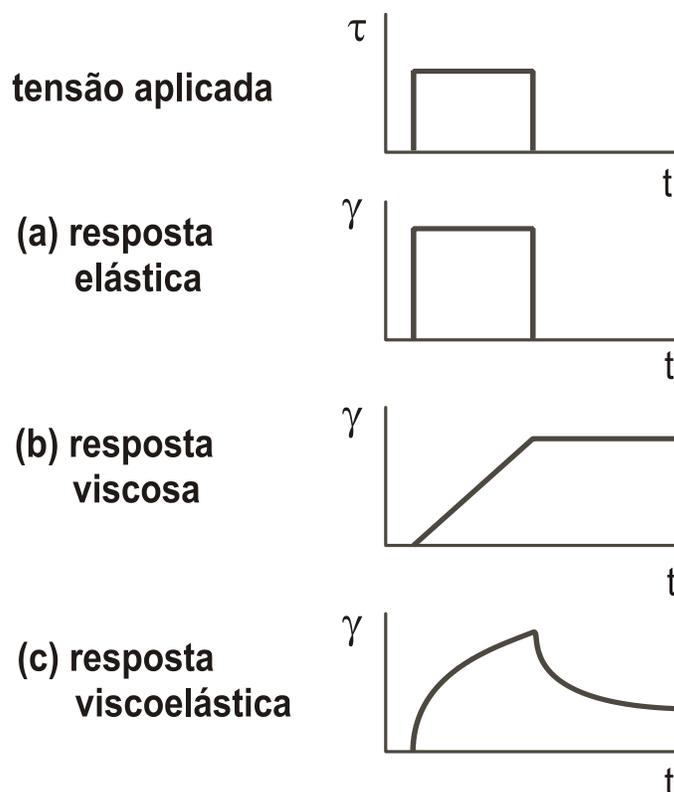


Figura 26: Comportamento ideal.

Fonte: SHELL, 2003.

Como agravante, ainda temos o problema da carência de recursos, que, muitas vezes, obriga a adoção de um dimensionamento que não atende às condições que permitam ao pavimento trabalhar sob baixas deflexões. Deste modo, a alta deflexão favorece bastante a deformação plástica dos CAP moles e o trincamento dos CAP duros.

Segundo AMARAL (2000) o ligante ideal seria aquele que se comportasse como “duro” (GEL), no ato da aplicação da carga (para dificultar o escorregamento micelar) e,

ao contrário, se comportasse como “mole” (SOL), na remoção da carga (para facilitar o escorregamento micelar no seu retorno à posição original).

Como nenhum CAP puro atende às condições desejadas, desde há muito, os pesquisadores do ramo tem tentado a obtenção de um ligante que satisfaça, através da incorporação de polímeros ou aditivos, ao CAP.

2.4 Polímeros

Polímero segundo é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligações covalentes. O monômero é a matéria-prima para a produção de polímeros. De acordo com o tipo de monômero, do número médio de mero, por cadeia, e do tipo de ligação covalente, divide-se em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras. Muitas substâncias naturais são macromoléculas, como a celulose, ou proteínas e os cimentos asfálticos. Em contraste com as macromoléculas naturais, que são estruturalmente complexas, as macromoléculas sintéticas são estruturalmente simples, consistindo de unidades repetidas. Os homopolímeros são constituídos por apenas um monômero, em sua estrutura.

Os polímeros são classificados em duas principais categorias:

- Termorrígidos, que não fundem, degradam numa temperatura limite e endurecem irreversivelmente, quando aquecidos a uma temperatura que depende de sua estrutura química. As cadeias moleculares formam rede tridimensional, que resiste a qualquer mobilidade térmica.
- Termoplásticos, que se fundem, tornam-se maleáveis reversivelmente quando aquecidas. Normalmente, consistem de cadeias lineares, mas podem ser também ramificados. São incorporados aos asfaltos, a alta temperatura.

Muitos polímeros, depois de serem testados nos cimentos asfálticos, conferiram melhores desempenhos e grande potencial, para ser usado em tecnologias rodoviárias, e tornaram-se produtos comerciais. No Brasil existem várias empresas que utilizam polímeros semelhantes ao descritos na tabela 10 (abaixo), tanto para uso rodoviário ou não.

Tabela 10: Polímeros utilizados no Brasil.

Produto	Fabricante
Borracha moída de pneu	Relastomer, Recibras, Ecobalbo
SBS	Kraton (antiga Shell), LG Chem, Dynasol

Fonte: REIS, 2002.

Características dos Polímeros

São cinco as características básicas do polímero: estrutura química e morfológica, peso molecular, forças inter e intramoleculares, transições de fase e parâmetro de solubilidade.

Estrutura Química e Morfológica

Segundo CANEVAROLO (2002) existem, duas características essenciais nos polímeros: estrutura química e distribuição do peso molecular, que determinam suas propriedades, ou seja, determinam forças coesivas, densidade de empacotamento (cristalinidade), mobilidade molecular (transições de fase). Indiretamente, elas controlam a morfologia e os fenômenos de relaxação. A estrutura química compreende:

- A natureza das unidades de repetição;
- A natureza dos grupos terminais;
- A composição das possíveis ramificações e ligações cruzadas;
- A natureza dos defeitos na seqüência estrutural.

A distribuição do peso molecular indica o tamanho médio molecular e descreve a regularidade do tamanho das moléculas. A molécula de polímero consiste de um esqueleto linear ou ramificado e grupos de átomos periféricos.

Quando linear, apresentam polímeros de cadeias lineares que se dividem em duas classes: polímero de homocadeia, que contém átomos de carbono na cadeia principal, obtidas por polimerização, por adição ou reação em cadeia, e polímeros de heterocadeia, que podem conter outros átomos, como parte de cadeia, obtidos por polimerização, por condensação ou reação por etapas.

Os copolímeros podem ser distinguidos em randômicos, grafitizados, alternados e em bloco, de acordo com a posição de cada monômero na cadeia do polímero. Neste estado, o SBS é um polímero tribloco.

Polímeros obtidos por polimerização por condensação de monômeros bifuncionais, em que são lineares, mas por adição podem gerar ramificações curtas e longas, ligadas randomicamente, originando os polímeros ramificados ou correlatos. Estas ramificações afetam as propriedades mecânicas das moléculas poliméricas.

Peso Molecular

Segundo MARCILLA e colaboradores (2001), cada polímero apresenta peso molecular crítico, abaixo do qual não ocorre nenhum enrolamento de cadeias, e este peso molecular está relacionado ao tamanho de cadeia crítica. As propriedades físicas melhoram muito, quando os polímeros apresentam tamanhos de cadeias médias acima do valor crítico. Além das propriedades físicas, a forma e a extensão da distribuição de peso molecular afetam as propriedades poliméricas.

A distribuição de peso molecular pode ser determinada por cromatografia, por permeação em gel (GPC).

Forças Intra e Intermoleculares

Segundo MANO E MENDES (2001), essas forças são classificadas em primárias e secundárias

As forças primárias são maiores que 50 Kcal/mol, são iônicas e covalentes, com distância de ligação de 0,09 a 0,2 nm e 0,15 e 0,16 nm, respectivamente. As forças de ligações covalentes carbono-carbono dos átomos das moléculas de polímero são de ordem de 80 a 90 kcal/mol.

As forças secundárias apresentam menos que 0 kcal/mol, são chamadas de Van der Waals, e interagem distâncias que as tornam primárias, geralmente de 0,25 a 0,5 nm. Forças secundárias intermoleculares são responsáveis por diferentes propriedades de polímeros.

Transições de Fase

Moléculas simples podem apresentar-se em três estados: gasoso, líquido e sólido. As mudanças de fases são transições de 1ª ordem, associados ao equilíbrio termodinâmico e correspondem a variações de entalpia e volume. Porém, para os

polímeros, a situação é mais complexa, pois não podem evaporar, já que se decompõe antes da ebulição e, no estado sólido, são em geral parcialmente ou totalmente amorfos, sendo apenas puramente cristalinos em cristais únicos produzidos em laboratório. No estado líquido, os polímeros são muito viscosos.

Segundo BRETAS E D'ÁVILA (2000), no estado líquido, tornam-se viscoelásticos. Os estados típicos dos polímeros são o vítreo, o elastomérico borrachoso e os semicristalinos, todos termodinamicamente estáveis. As cadeias de polímeros estão em movimento constante, a temperaturas normais. À medida que a temperatura abaixa a mobilidade e o volume livre (volume não ocupado por moléculas de polímero) se reduzem, num processo reversível, até não haver nenhum movimento de cadeia.

À medida que a temperatura aumenta, as cadeias laterais iniciam movimento significativo, que é denominada de temperatura de transição vítrea (T_g). O volume livre na T_g independe do tipo de polímero, e pode ser até 10% do volume total. Esta transição é conhecida como de 2ª ordem e abaixo desta temperatura, o volume livre é semelhantemente para todos os polímeros.

As temperaturas de transição podem ser determinadas por calorimetria diferencial, que fornece a variação de entalpia com a temperatura.

Parâmetro de Solubilidade

Segundo LEWANDOWSKI (1994), inicialmente o polímero sofre um processo de inchamento, as forças intermoleculares são rompidas e logo se dissolvem. Quando os polímeros apresentam ligações cruzadas, podem inchar, mas não se dissolvem. O conceito de Hildebrandt traz que o material polimérico se dissolve, se os valores de δ (parâmetro de solubilidade), do polímero e do solvente, forem semelhantes. Existem diversas maneiras de estimar o parâmetro de solubilidade, em função da constante de Van der Waals, tensão superficial, índice de refração, fator de rigidez de cadeia e temperatura vítrea.

Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas são afetadas pelo peso molecular, estrutura química, distribuição da cristalinidade e temperatura, visto que os polímeros são materiais viscoelásticos dependentes do tempo e temperatura.

Viscosidade e Viscoelasticidade

Segundo LEWANDOWSKI (1994), acima da temperatura em que o polímero se encontra em estado borrachoso, vem o estado viscoso. O escoamento de polímeros líquidos viscosos pode ser newtoniano ou não newtoniano, dependendo da temperatura e da taxa de cisalhamento.

A equação 3 é a expressão empírica da equação de Willians, Landal e Ferry (equação WLF), que mostra a dependência do polímero com a temperatura, dentro da faixa de T_g e $T_g + 100$ K, enquanto que as constantes C_1 e C_2 estão relacionadas aos vazios e às características de cada polímero.

$$\eta = -C_1 (T - T_g) / \{C_2 + (T - T_g)\} \quad (3)$$

À medida que o peso molecular médio aumenta, a viscosidade de polímeros aumenta.

$$\text{Log } \eta = 3,4 \log M_w + \Delta \quad (4)$$

A viscosidade intrínseca é uma medida da contribuição individual das moléculas do polímero à viscosidade. O valor η é relacionado ao tamanho e forma das moléculas do polímero e ao volume da cadeia polimérica, bem como aos parâmetros de solubilidade (δ) e do solvente (δ_0), como indicado na equação abaixo:

$$\eta = \eta_0 e^{-V(\delta - \delta_0)} \quad (5)$$

O comportamento viscoelástico pode ser descrito através de vários modelos:

- a) Modelo de Hooke do sólido elástico ideal: representado por uma mola que obedece à lei de Hooke, a qual define o módulo de elasticidade.
- b) Modelo de Newtoniano do líquido viscoso ideal: representado por um pistão com líquidos newtonianos, cuja deformação é linear com o tempo, enquanto a tensão está sendo aplicada e é completamente irreversível.
- c) Modelo de Maxwell de deformação elástica e escoamento: representado pela mola e pistão em série, que simboliza material respondendo elasticamente à

aplicação de tensão, mas que pode sofrer escoamento viscoso. Exemplificar a relaxação à tensão. As duas contribuições de deformação são aditivas.

d) Modelo de Voigt da resposta elástica retardada: representada por uma mola em paralelo com pistão. A resposta elástica não é instantânea mas retardada por uma resistência viscosa. As duas contribuições da tensão são aditivas.

e) Modelo de Burgers: consiste no modelo de Maxwell e Voigt em série, para descrever fluência ou creep, ou seja, a deformação dependente do tempo, resultante de aplicações de tensões, que pode ser significativa, mesmo de temperatura ambiente e baixas tensões. Os polímeros cristalinos apresentam menores fluências que os amorfos.

Como estes modelos apresentam módulo de elasticidade, portanto são limitados e são válidos para deformações muito pequenas. Fenômenos viscoelásticos são dependentes do tempo. Os ensaios mecano-dinâmicos, sejam por cisalhamento, tração ou compressão, levam o tempo em consideração refletindo melhor as propriedades viscoelásticas de polímeros sólidos e líquidos.

Propriedades Mecanodinâmicas

Segundo LEWANDOWSKI (1994), as propriedades mecanodinâmicas se correlacionam com a estrutura de polímeros, quanto ao comportamento termomecânico. Na região de transição ocorre decréscimo do módulo, acompanhado por pico de perda de tangente δ . Este fenômeno é chamado de transição dinâmica e fornece uma “impressão digital” do polímero.

A deformação elástica devido a uma tração é simplesmente um estiramento parcial, desdobramento das moléculas sem nenhum rompimento de ligações. Cessando a tração, as moléculas voltam ao seu estado inicial.

Alguns critérios definem os elastômeros.

- Amorfos.
- Possui pontos de ancoragem nas cadeias, com relativa liberdade de rotação, o que explica a resposta imediata a uma tração.
- Estão acima da temperatura de transição vítrea.

- Possuem ligações cruzadas entre suas cadeias, impedindo a desligamento de uma cadeia em relação a outra e tendendo à deformação plástica.

Segundo MASSON e colaboradores (2001) o termo matéria plástica indica um material com plasticidade, podendo ser moldado em uma forma qualquer, mas não retornando à forma original. Todo material tem um limite elástico característico, que corresponde ao ponto além do qual a tensão não é mais proporcional à deformação, ou seja, a lei de Hooke deixa de ser deformação plástica.

Do ponto de vista atômico, a deformação plástica corresponde à quebra de ligações de um átomo com seu vizinho, e a rearranjo dessas ligações, numa nova vizinhança. Após o rearranjo da tensão, eles não voltam as suas ligações originais. Materiais amorfos têm mecanismos de deformação diferentes dos cristalinos. Nos cristalinos, ocorre o fenômeno chamado de escorregamento, nos planos formados pelos cristais. Nos amorfos, ocorrem mecanismos de fluxo viscoso.

Várias propriedades de polímeros são observadas, através do ensaio de tração:

- Resiliência: capacidade de o material absorver energia, numa deformação elástica, e então, cessada a tração, o material retorna à sua forma original.
- Dureza: capacidade de o material absorver energia sem rompimento.
- Tenacidade: significa que tem aderência.

Apesar da tradução dos dois últimos termos serem uma só, tenacidade, cada uma representa diferentes propriedades.

Morfologia dos polímeros empregados na modificação de asfaltos.

Dentre os copolímeros, alguns se destacam por suas características impares de miscibilidade e capacidade de reforço do asfalto, porém aqui será descrito apenas o copolímero SBS. A figura 27 mostra em a (a) fase de imagem tribloco copolímero SBS (estireno-butadieno-estireno), onde as áreas escuras correspondem ao butadieno, segundo JPK Instruments (2010), e as áreas brilhantes, ao estireno. O modo de contato intermitente no ar Campo de digitalização: 1 μ m x 1 μ m e faixa de varredura: 0-40deg; Cedida por Amostra de TOYO Corp; e (b) o campo de digitalização: 1 μ m x 1 μ m; Faixa de varredura: 0-11. 6nm foi analisado no equipamento AFM Nanowizard, conforme figura 28, segundo JPK (2010).

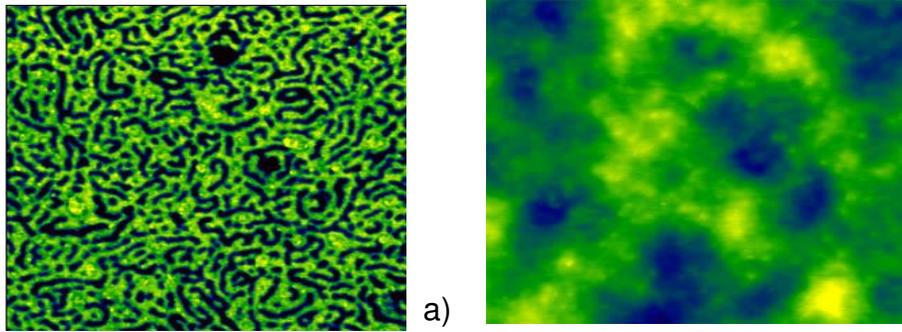


Figura 27: (a) Copolímero SBS e (b) Campo de digitalização.
Fonte: JPK Instruments, 2010.



Figura 28: Equipamento AFM Nanowizard ® .
Fonte: JPK Instruments, 2010.

Segundo MANO E MENDES (2001), o SBS são copolímeros em bloco de estireno e butadieno, conforme figura 29. Possuem as características impares dos elastômeros termoplásticos, ou seja, materiais que escoam livremente, quando aquecidas, mas que representam boas propriedades de resistência mecânica e de resiliência, quando à temperatura ambiente. Isto se deve à morfologia desses polímeros e decorre da incompatibilidade entre os blocos de estireno e dieno, resultando em uma matriz de

dieno em que domínios de poliestireno estão dispersos. Esses domínios atuam como centros de ancoragem de força, de mesma maneira que as ligações cruzadas na borracha vulcanizada. Aliada a essas propriedades os copolímeros de SBS apresentam propriedades de escoamento superiores o que é altamente favorável quando da mistura com asfalto, por não haver um aumento muito significativo da viscosidade.

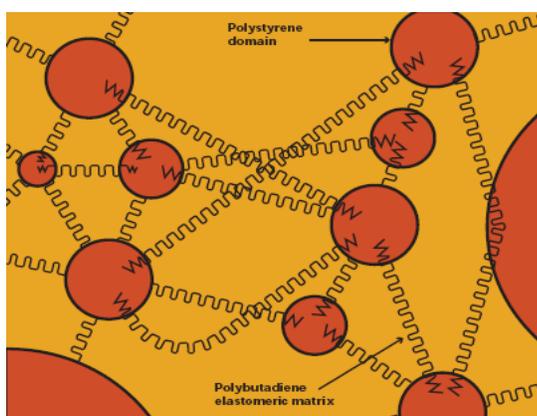


Figura 29: Esquema da estrutura do SBS.

Fonte: KRATON, 2000.

A conformação espacial do SBS segundo KRATON (2000), é formada por duas regiões distintas chamadas de micro domínios estirênicos e butadiênicos, em que ocorre micro separação de fase. Em temperaturas ambientes, estes micros-domínios são incompatíveis. As esferas são os micros-domínios estirênicos e as molas, os micros domínios butadiênicos. SBS possui comportamento elastomérico, pois os micros domínios estirênicos atuam como se fossem pontos de reticulação. Quando o SBS é dissolvido em um cimento asfáltico apropriada, a porção estirênica será solvatada pelos compostos aromáticos do asfalto, formando um gel estabilizado, em que a sequência butadiênica mantém a estrutura em certa conformação espacial. Daí provêm as propriedades reológicas melhoradas deste material, em relação ao cimento asfáltico não modificado. A figura 30 exemplifica as diferentes estruturas do SBS e do SBR.

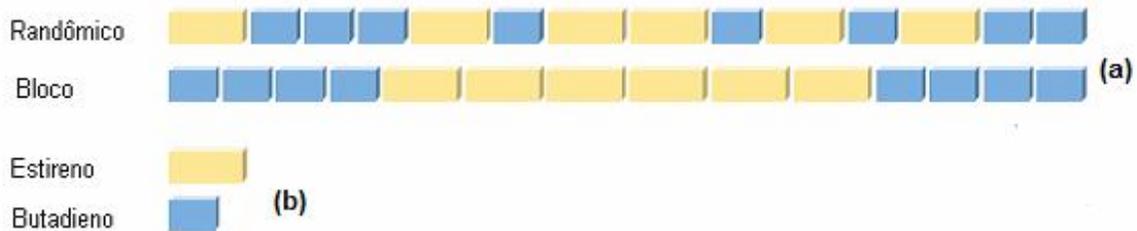


Figura 30: Estrutura do SBS (a) e SBR (b).

Fonte: KRATON, 2000.

Existem diversos tipos de copolímeros em bloco de estireno e butadieno, sendo mais significativo a distinção entre os lineares e os estrelados, conforme apresentado na figura 31. Para pesos moleculares iguais, os copolímeros estrelados apresentam viscosidades bastante inferiores às dos lineares. Considerando-se que a viscosidade é um fator limitante para o escoamento das misturas asfalto/polímero, utilizando-se o radial, pode-se trabalhar na faixa adequada de viscosidade, com polímeros de peso molecular mais alto, o que garante propriedades físicas mais interessantes.

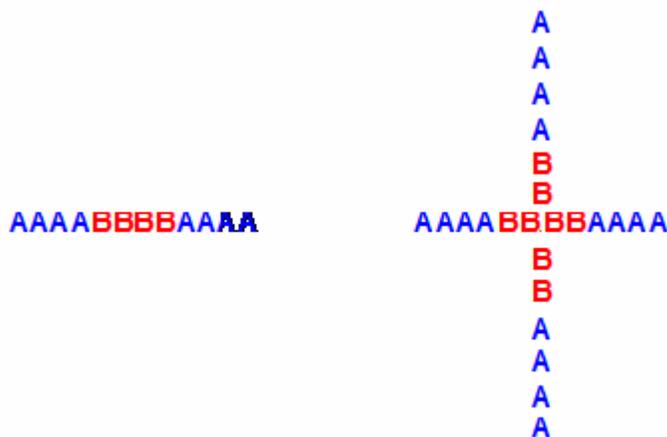


Figura 31: Esquema da estrutura do SBS linear e estrelado.

Fonte: LEITE e colaboradores, 1998.

Segundo BOUTEVIN e colaboradores (1989), a modificação de CAP com elastômeros ligantes conhecidos como asfaltos elastoméricos consiste de uma mistura física, mas podem também ocorrer ligações cruzadas. A figura 32 mostra a rede tridimensional do SBS após resfriamento, quando incorporado ao asfalto, e a figura 33, quando o material está aquecido ocorre absorção de óleo de componentes, a partir do betume, e isto leva a enormes inchaços das moléculas.

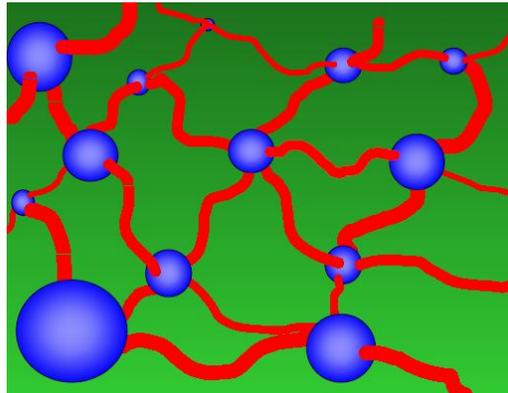


Figura 32: Rede tridimensional.
Fonte: KRATON, 2002.

SBS empregados em asfaltos modificados tem peso molecular da ordem de 80.000 a 300.000. O percentual de estireno se situa entre 20 e 30% do peso total do copolímero. Maior peso molecular ou maior participação de estireno, podem causar incompatibilidade.

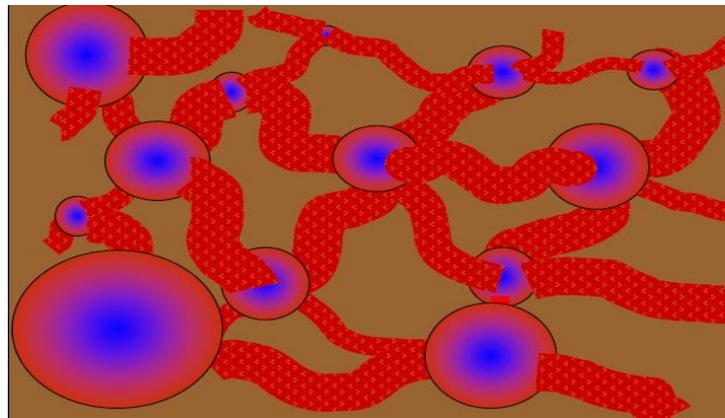


Figura 33: Absorção de óleo.
Fonte: KRATON, 2002.

Segundo BONDOC E HORNER (1995), o arranjo morfológico dos domínios estirênicos (blocos elastoméricos) e butadiênicos (blocos plásticos) no SBS, termodinamicamente e mutuamente incompatíveis, num sistema bifásico, explica o comportamento deste copolímero. O comportamento é similar ao da borracha vulcanizada com carga mineral. O domínio estirênico se comporta simultaneamente

como ponto de reticulação e como resultado do seu tamanho, como carga mineral. Acima da temperatura de transição vítrea (100°C) do poliestireno, o domínio amolece, progressivamente, e escoá como termoplástico. Se o material é resfriado abaixo da T_g , retorna ao estado original. O processo é completamente reversível e o número de ciclos possíveis depende somente da estabilidade do polímero com relação à oxidação.

De um modo geral, a adição de teores crescentes do SBS no CAP propicia alterações nas propriedades fundamentais dos ligantes rodoviários:

- Aumento do ponto de amolecimento com aumento do teor do SBS, conforme figura 34.
- Redução da penetração, conforme figura 35.
- Aumento da ductibilidade a temperaturas inferiores a 15°C , conforme figura 36.
- Aumento da recuperação elástica, conforme figura 37.



Figura 34: Curva S indicando PA versus elasticidade

Fonte: KRATON, 2002.

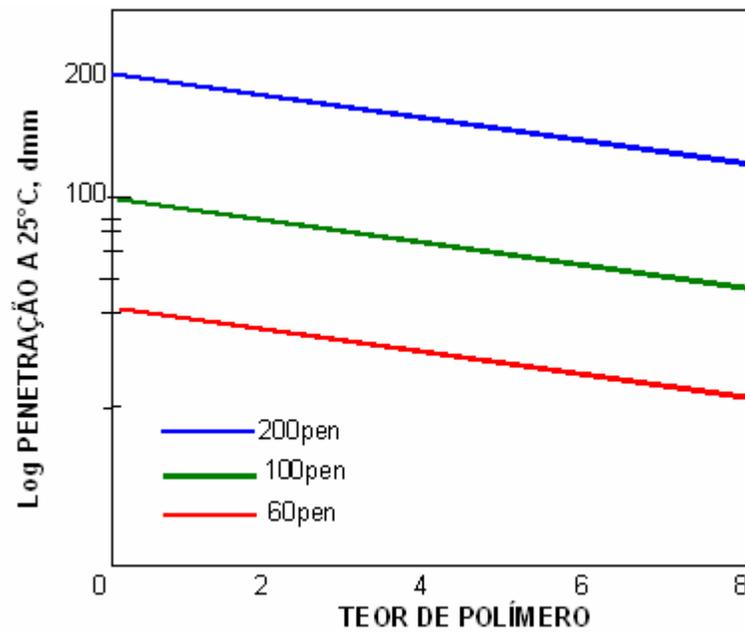


Figura 35: Variação da penetração com teor de SBS

Fonte: LEITE e colaboradores, 1996.

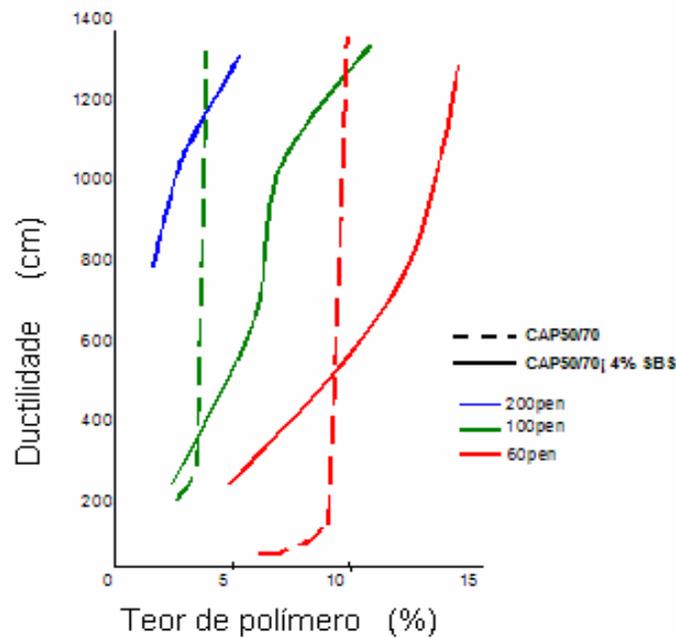


Figura 36: Variação da ductilidade com teor de SBS

Fonte: LUCENA e colaboradores, 2003.

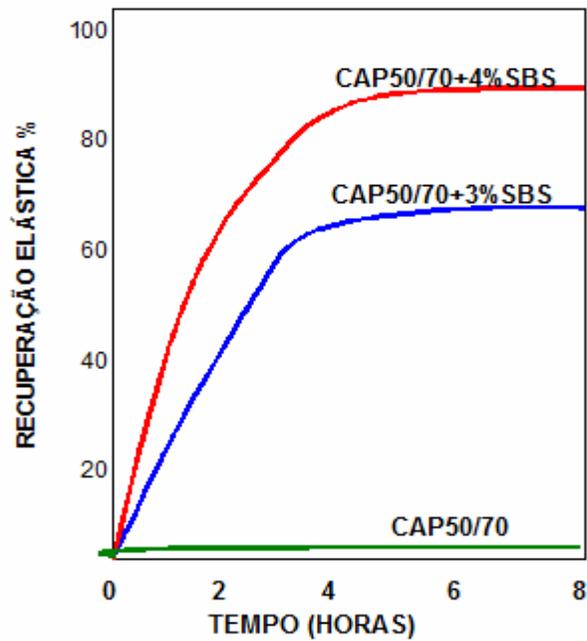


Figura 37: Variação do retorno elástico, com teor de SBS
 Fonte: LEITE, 1999.

O gráfico da figura 38 mostra a comparação da curva de asfalto modificado com a reta do CAP50/70 e que o asfalto modificado apresenta condições de ligante ideal – susceptibilidade térmica praticamente constante em quase toda a faixa de serviço de pavimento, nas viscosidades mais altas de usinagem e compactação.

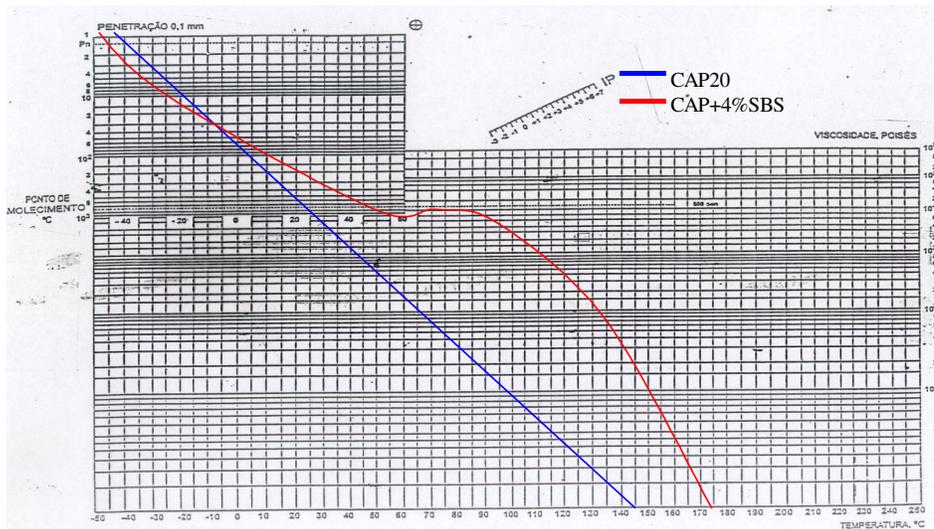


Figura 38: Gráfico Heukelon.
 Fonte: REIS, 1999.

2.5 Modificação de asfaltos por incorporação de polímeros

A incorporação de polímeros aos asfaltos melhora suscetibilidade térmica à faixa de utilização (10º C a 80ºC), quando aplicado ao pavimento, e muito suscetível ao longo das temperaturas de mistura com agregados, durante a usinagem (130ºC a 170ºC), além de manter as boas propriedades de adesão dos ligantes tradicionais, aumentarem a resistência ao envelhecimento, tanto durante a aplicação quanto na utilização em rodovias.

2.5.1 Dados econômicos

A comparação sobre as vantagens e desvantagens do uso de asfalto modificado com SBS não deve se limitar ao produto em si, mas no contexto, clima, tipo de estrutura de pavimento, tipo de tráfego, drenagem, além dos custos envolvidos, disponibilidade de CAP compatível e de equipamentos adequados para preparo.

A má conservação das estradas representa um gasto anual de R\$ 1,7 bilhão, devido aos acréscimos dos custos operacionais e do custo com a perda de vidas humanas (78 mil pessoas/ano). Inicialmente, adicionar polímeros ao asfalto representa alto custo, pois hoje o preço de um Cimento Asfáltico de Petróleo custa, em média, cerca de R\$ 1.110,00 e o asfalto modificado por SBS, em média, cerca R\$1.715,00 (agosto de 2010), no entanto reduz sensivelmente se analisarmos do ponto de vista da manutenção e conservação das estradas, pois este tipo de asfalto dura em média duas vezes mais.

Este preço maior se deve ao uso de outros insumos, tais como óleos compatibilizantes, agentes de catalização/reticulação, aditivo de adesividade e custo de mão de obra de industrialização (custos fixos e variáveis).

Segundo CNT (2009) o investimento mínimo necessário para reconstrução, restauração e manutenção dos trechos pesquisados são cerca de R\$ 32 bilhões.

A seguir, serão discutidos alguns critérios que conferem que a modificação seja bem sucedida.

2.5.2 Compatibilidade

A compatibilidade entre o cimento asfáltico e o polímero, deve ser de tal forma que não ocorra separação de fases segundo o DNER (1998), o que poderia levar a estocagem, dispensando o uso de agitação. Uma boa compatibilidade ocorre em geral

após 8h. de dispersão, em que as partículas apresentam menos de 1 µm de tamanho medidas em microscópio de fluorescência a 400x, conforme figura 39.

A compatibilidade termodinâmica ou solubilidade a alta temperatura deve ser obtida por pelo menos, cinco a sete dias. De acordo com parâmetro de solubilidade nesta vizinhança são bons candidatos a produção de asfaltos modificados compatíveis. O SBS possui valores próximos aos da fase maltênica e, por isso, exibem forte interação com asfaltos, devido também ao seu caráter químico, peso molecular.

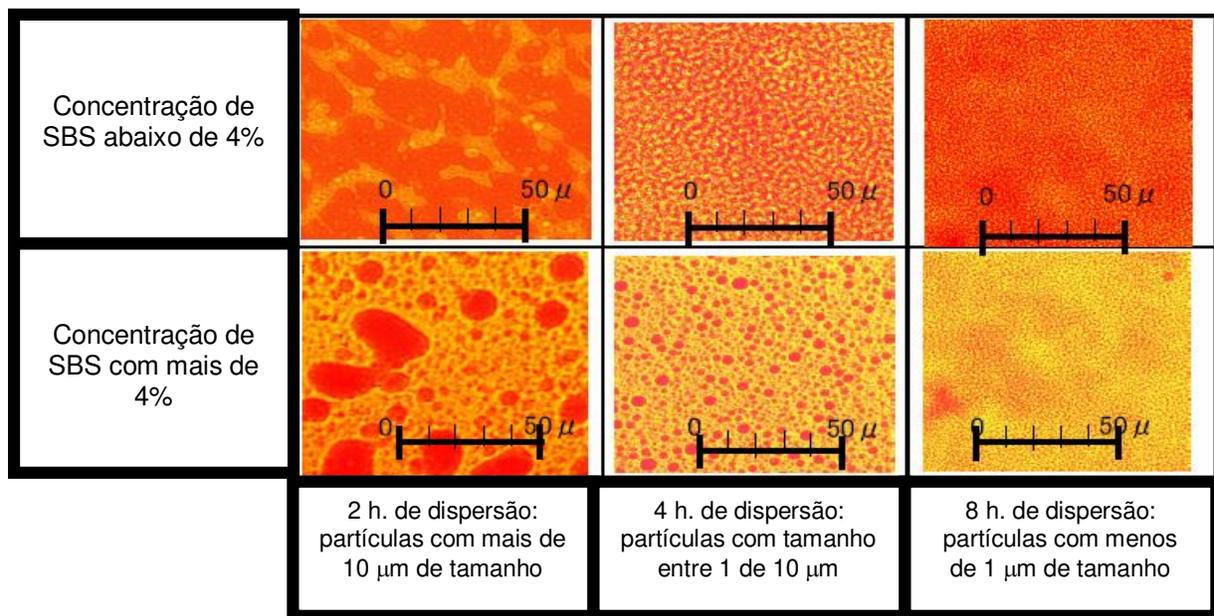


Figura 39: Micromorfologia de asfaltos modificados com SBS.

Fonte: KRATON, 2002.

Os asfaltenos e o polímero segundo DNER (1998), irão competir entre si para formação de dispersão com o meio solvente. A estimativa da composição de CAP adequada a gerar asfaltos modificados por SBS compatíveis foi prevista por Van Beem e Brassier. Eles propuseram uma equação, relacionando um valor mínimo de cromaticidade necessário, para que haja uma base compatibilizada entre o SBS e o asfalto, com teor de carbono e aromáticos, o peso molecular dos maltenos e o teor de asfaltenos no CAP. As equações 6 e 7 descrevem este comportamento:

$$4 \cdot 10^{-1} < f_a / M < 6 \cdot 10^{-4} \text{ (1ª condição)} \quad (6)$$

$$f_a \geq (0,28 + 0,004 A) \quad (7)$$

WHITEOK (1990) apresenta um gráfico, reproduzido na figura 40, que, embora sem valores numéricos, sugere a ordem de grandeza relativa da influência da constituição do betume na formação da mistura com borracha termoplástica do SBS.

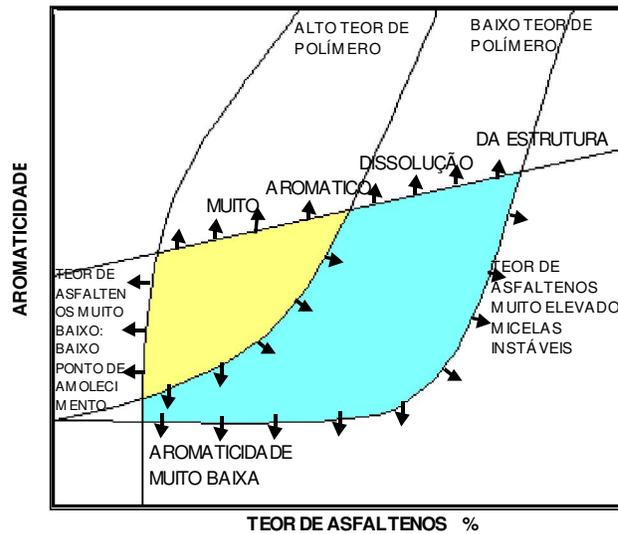


Figura 40: Composição química do CAP versus compatibilidade.
Fonte: LEITE, 1999.

Outro parâmetro é o peso molecular dos componentes a serem misturados, ou seja, é mais fácil misturar polímeros de baixo peso molecular do que de alto peso molecular.

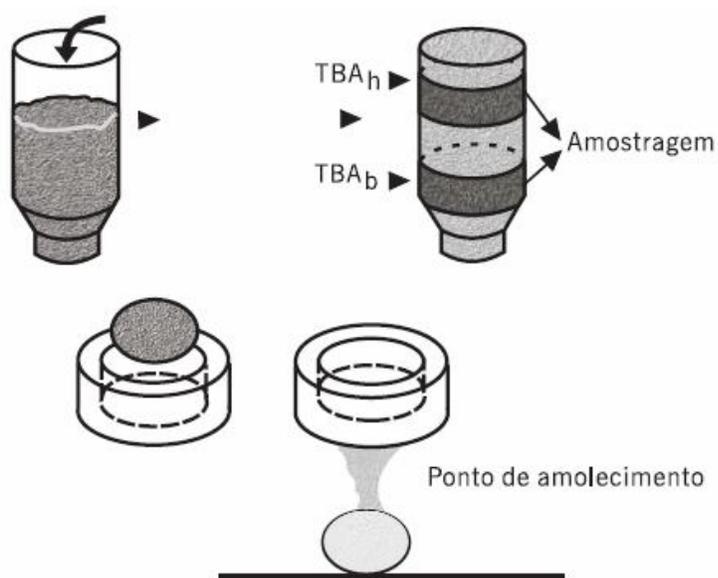
Para se avaliar a compatibilidade, segundo BERNUCCI e colaboradores (2008), uma amostra de asfalto modificado com polímero é colocado num tubo metálico padronizado (figura 41a), na vertical e em repouso em uma estufa (figura 41b), sendo mantida durante 5 dias a 163°C. Uma alíquota é retirada do topo e do fundo sendo feita as análises de ponto de amolecimento e de recuperação elástica. A diferença entre topo e o fundo em relação ao ponto de amolecimento não deve ser maior que 5°C.

Uma técnica recente para avaliar a compatibilidade de asfaltos modificados por polímero consiste na combinação das técnicas de polarização cruzada (CP) e rotação segundo ângulo mágico (MAS) que constitui a técnica básica de ressonância nuclear magnética– RNM (NMR em inglês). A RNM, no estado sólido, permite o estudo de mobilidade molecular e homogeneidade de asfaltos modificados. O estudo da estrutura

de asfaltos modificados, através das constantes de tempo de relaxação do spin hidrogênio ($T1\rho_H$), determinadas pela taxa de difusão de spin através das amostras de asfaltos modificados, mostra que a técnica de RNM pode ser usada para medida compatibilidade e mobilidade molecular LEITE (1999).



a)



b)

Figura 41: Ensaio de compatibilidade.

Fonte: BERNUCCI e colaboradores, 2008.

Para asfaltos modificados com SBS, que não são compatíveis, uma forma de amenizar este fato consiste em reduzir o tamanho da partícula do polímero, passando

pelo moinho cisalhador e com temperatura adequada durante cerca de 8 horas, evitando a separação.

- **Mecanismo de Modificação**

Segundo REIS (1999), na adição do polímero ao asfalto, ocorre inchamento do polímero nos maltenos do CAP. O inchamento acarreta aumento de viscosidade e desenvolve caráter no ligante, tornando-o mais elástico e resistente ao estiramento. A polidispersão aumenta com o aumento de temperatura, até certa temperatura, que não degrade o polímero.

A observação da estrutura dos asfaltos modificados com SBS, no microscópio de reflexão de fluorescência revelou os seguintes fatos:

- Teor abaixo de 5% de SBS apresenta a fase asfáltica contínua com polímero disperso.
- Teor de 5% de SBS observa duas fases contínuas entrelaçadas.
- Teor acima de 5% de SBS apresenta fase polimérica contínua com a fase rica em asfaltenos disperso.

A fase rica em polímeros e a fase rica em asfaltos apresentam características totalmente diferentes, conforme indicado na tabela 11.

Tabela 11: Propriedades das fases

ENSAIOS	Fase rica em asfaltenos	Fase rica polímero
Ponto de amolecimento	50 a 90	100 a 140
Penetração, a 25°C, dmm	10 a 60	60 a 70
Viscosidade a 180°C, mPa.s.	100 a 600	3000 a 4000

Fonte: REIS, 1999.

Segundo DNER (1998), pode-se utilizar compatibilidades com o uso de enxofre, acompanhado de um catalisador, a fim de melhorar a dispersão de polímero e sua estabilidade. Abaixo da temperatura de transição vítrea (aproximadamente 100 °C), o domínio estirênico da morfologia do copolímero em bloco é estável. Entre 100 °C e a temperatura de dissolução, a completa separação de fases entre as camadas pode

ocorrer durante a fusão. A taxa de separação é função da viscosidade do sistema e do peso molecular do polímero.

- **Preparo das misturas de asfalto com elastômero SBS**

A seleção de cimentos asfálticos para modificação tem importante papel, principalmente quanto à resistência ao envelhecimento, e, de acordo com a instabilidade do polímero, o CAP e, dependendo da sua composição, pode proteger o polímero contra a degradação severa e da oxidação, que pode alterar a morfologia das fases.

A incorporação do polímero no asfalto pode ser feita numa fábrica conforme figura 42, para logo em seguida ser transportada através de carretas térmicas para a usina que fará a incorporação com agregados mineralógicos.

Conforme a figura 43, inicialmente dependendo da penetração em que o asfalto se encontra, é adicionado um óleo aromático, sob agitação, e, em seguida, o polímero é adicionado sob a forma de “pellets”, e transportado através de um transportador helicoidal para dentro de um tanque com asfalto à temperatura entre 180 a 195° C (sendo este aquecimento mantido através de um aquecedor de óleo térmico), sob agitação, proporcionando a formação de uma fase contínua. Após a adição de todo o polímero ao asfalto, esta mistura é submetida à passagem em moinhos coloidais, utilizando taxas de cisalhamento de pelo menos 10.000 s⁻¹, valor este que depende da quantidade de polímero e da natureza do asfalto. O tempo de cisalhamento é diretamente proporcional à quantidade de polímero adicionado ao asfalto, mas, em média dura cerca de 8 horas, para a produção de 20 a 40 toneladas de produto modificado. Durante todo o processo, a temperatura não pode exceder 195° C, pois pode iniciar oxidação do CAP ou do polímero. O ligante resultante pode ser tanto um produto final ou um concentrado que será diluído para o desejado teor de polímero num estágio posterior. A operação de diluição pode ser conduzida em batelada ou continuamente, com misturadores, bombas e moinhos.

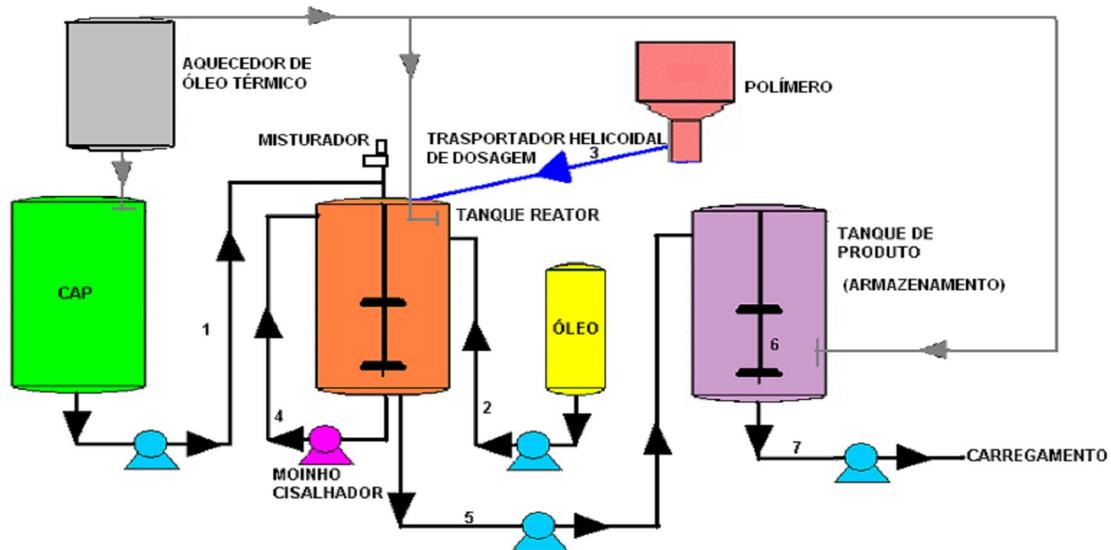


Figura 42: Diagrama para produção de asfaltos modificados



Figura 43: Unidade Industrial.

- **Equipamentos, procedimentos para mistura**

As amostras foram preparadas em uma unidade piloto, conforme figura 44 na planta industrial, a fim de fornecer maior quantidade de asfalto para testes mecânicos, nas misturas asfálticas. A quantidade de amostra para testes foi da ordem de 25 Kg. A unidade é composta por um tanque aquecido, com resistência elétrica (máximo de 300°

C), controlado através de um termopar PT100, com mostrador digital. Além disso, o reator é composto por um agitador e com hélice cisalhadora, cuja velocidade é controlada por um inversor de frequência, a fim de promover melhor cisalhamento e homogeneização da mistura. A amostra de asfalto foi pré aquecida, em uma estufa, à temperatura de 190°C, e em seguida pesada em uma balança semi-analítica modelo Marte, e adicionado na Unidade Piloto, sob agitação. Assim que se estabilizou a temperatura em 190°C, adicionou-se o polímero Kraton D 1101 BT. Deixou-se, por cerca de 8 horas, até incorporação total e homogeneidade da massa. A cada 1 hora eram retiradas amostras para verificar a dispersão através do ensaio de micromorfologia. Depois de pronta a amostra preparada, foi analisada. Os detalhes de todas as amostras feitas na unidade piloto serão abordados no Capítulo 4.

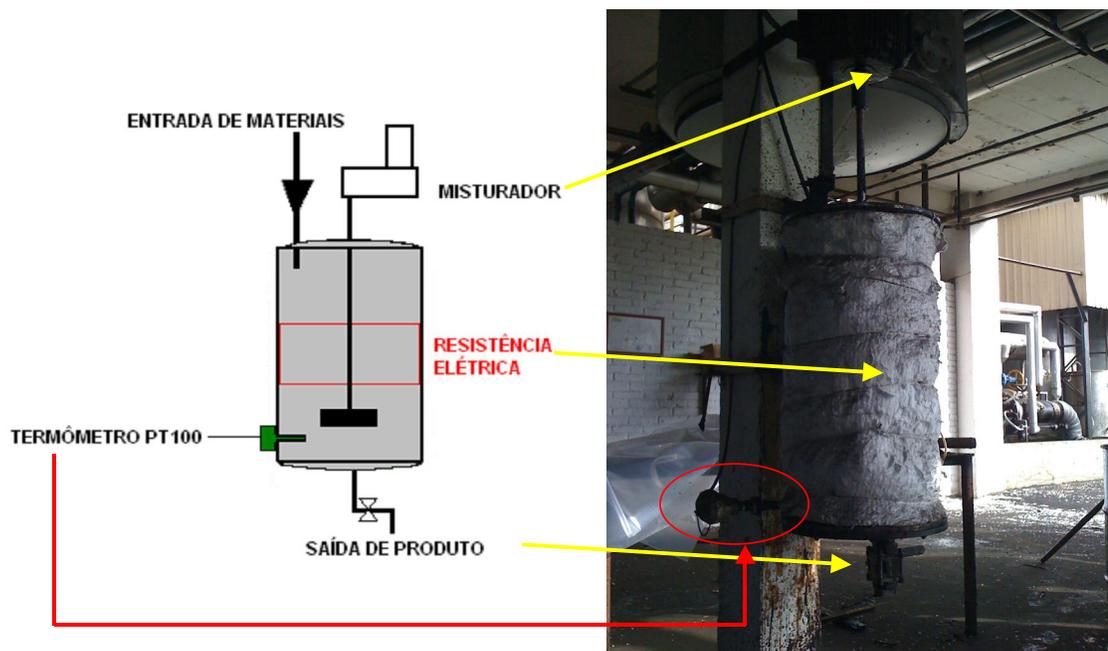


Figura 44: Unidade Piloto de fabricação do asfalto modificado

A maior parte dos ensaios empregados para avaliar cimentos asfálticos são também usados para asfaltos modificados. Em alguns casos, o procedimento requer modificação. Pode se dividir os testes na seguinte ordem:

- Análises químicas
- Testes tradicionais
- Testes específicos

- Testes reológicos

Análises Químicas

A seguir, listamos os ensaios integrantes das análises químicas realizadas.

- **Cromatografia de Camada Delgada (CCD – FID IATROSCAN)**

Na cromatografia de camada fina (TLC – método Iatroscan), a precipitação dos asfaltenos com n-heptano é seguida por separação dos constituintes solúveis, em capilares recheados com sílica ou alumina, como meio de adsorção. Após a adição com solventes de diferentes polaridades efetua-se, por ionização de chama, a detecção de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).

O método “Iatroscan” também separa por polaridade os asfaltenos, além dos saturados, aromáticos e resinas, em colunas capilares, procedendo em seguida à eluição e à detecção por chama.

- **Cromatografia por permeação em gel – GPC**

Separação dos constituintes do cimento asfáltico de petróleo, diluídos em solvente, por tamanhos pequenos, moléculas movem-se lentamente, entrando no meio poroso da coluna ao passo que estruturas menores não conseguem penetrar, passando rapidamente pela coluna – ASTM D5976 (1996). O cromatograma resultante é o da distribuição do tamanho dos constituintes, carregado pelos maiores e finalizando pelos menores. Efetua-se a comparação dos CAPs pelos perfis cromatográfico, ou pela divisão da área dos cromatogramas em três partes, denominados altos, médios e baixos tamanhos moleculares.

- **Calorimetria diferencial de varredura – DSC**

Quantificar frações cristalizáveis e determinação de temperatura de transição vítrea – ASTM D58 (1996). Calorimetria diferencial de varredura (DSC) determina a temperatura de transição vítrea e entalpia de dissolução das frações cristalizáveis, oriundas do CAP e / ou do polímero. A temperatura de transição vítrea do SBS é aproximadamente -90°C . Ao adicionar polímero, ocorre um abaixamento substancial de T_g .

- **Testes Tradicionais**

Abaixo estão listados os ensaios que compreendem os testes tradicionais.

- **Penetração**

O método empregado consiste em anotar a profundidade, em décimos de milímetros, que uma agulha padronizada (100g) penetra na amostra por 5 seg. , sob condições padronizadas à temperatura de 25°C. O conceito de consistência do asfalto está associado a valores em dmm, e o equipamento para fazer o ensaio chama-se Penetrômetro, conforme figura 45(a) e esquema da figura 45(b)

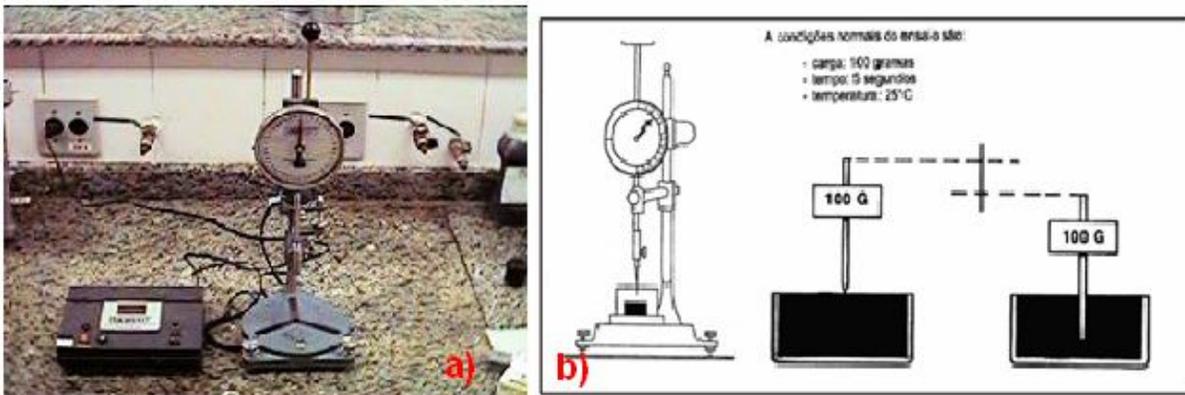


Figura 45: (a) Penetrômetro.

(b) ensaio de penetração.

Fonte: REIS, 2002.

Fonte: Lucena, 2001.

O ensaio é realizado fazendo-se três penetrações, cuja diferença entre as medidas não pode exceder o que é determinada na norma ABNT 6576. Tira-se a média das três medidas.

- **Ponto de amolecimento**

Este ensaio determina a temperatura em que uma esfera de aço empurra um corpo de prova, constituído de um disco de crosta contido num anel metálico. O ponto de amolecimento é a temperatura em que a amostra amolece, permitindo que a esfera empurrasse o disco até tocar uma referencia. Para execução do ensaio pode-se utilizar um aparelho manual (figura 46) e semi-automático (figura 47). A norma utilizada para este ensaio é a ABNT 6560.

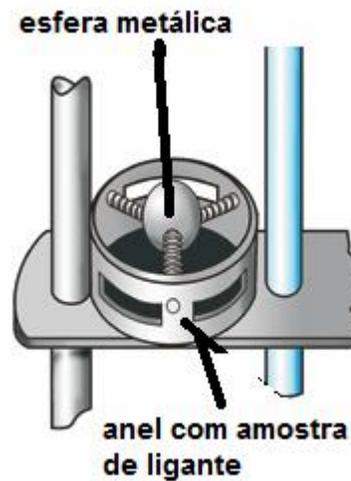


Figura 46: Aparelho Manual de Ponto de Amolecimento.

Fonte: BERNUCCI e colaboradores, 2008.



Figura 47: Aparelho de Ponto de Amolecimento

Fonte: REIS, 2002.

- **Ductilidade**

Segundo REIS (2002) a coesão dos asfaltos é avaliada indiretamente pela medida empírica da ductilidade que é a capacidade do material de se alongar na forma de um filamento. Nesse ensaio, corpos-de-prova de ligantes colocados em moldes especiais (em forma de osso de cachorro – “dog boné” – ou gravata-borboleta), separados ao meio na seção diminuída do molde, são imersos em água dentro de um banho que compõe o equipamento (figura 48). A ductilidade é dada pelo alongamento em centímetros obtido antes da ruptura de uma amostra de CAP, na seção diminuída do

molde com largura inicial de 10 mm, em banho de água a 25°C, submetida pelos dois extremos à velocidade de deformação de 5 cm/minuto (ABNT NBR 6293).



Figura 48: Ductilômetro.

Fonte: REIS, 2002.

- **Ponto de fulgor**

O ponto de fulgor, segundo BERNUCCI e colaboradores (2008), corresponde a temperatura limite na qual o asfalto pode ser aquecido, sem correr o risco de inflamar-se em contato com uma chama. O ponto de fulgor é um ensaio ligado à segurança de manuseio do asfalto durante o transporte, estocagem e usinagem. Representa a menor temperatura na qual os vapores emanados durante o aquecimento do material asfáltico se inflamam por contato com uma chama padronizada. Valores de pontos de fulgor de CAP são normalmente superiores a 230°C. A Figura 49 mostra um arranjo esquemático do ensaio e foto de equipamento utilizado para executá-lo, segundo a norma ABNT NBR 11341.

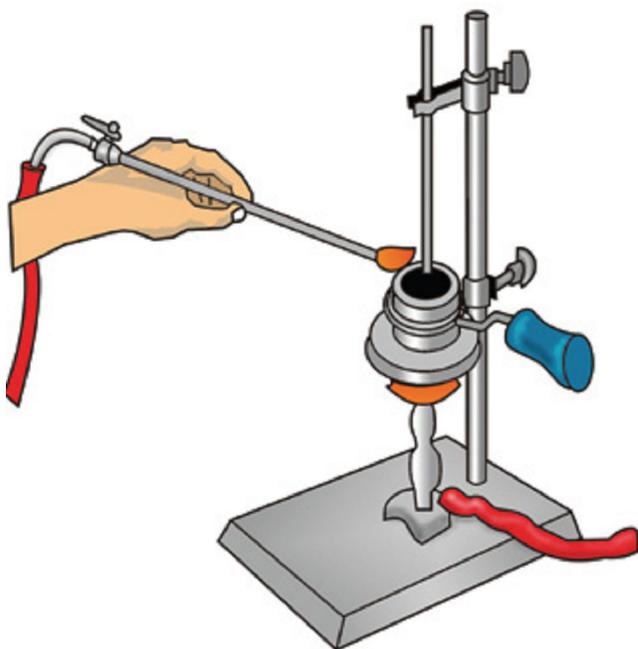


Figura 49: Ponto de Fulgor.

Fonte: LEITE e colaboradores, 1996.

- **Índice de penetração ou índice de susceptibilidade térmica**

Suscetibilidade térmica, segundo LEITE e colaboradores (1996), é a variação da consistência do CAP com a variação da temperatura. Com vistas a evitar, durante o inverno, o surgimento de fissuras, devidas a alta consistência do CAP em temperaturas baixas, e surgimento de deformação permanente, durante o verão, em face de baixa consistência em temperatura alta, realizaram-se vários estudos para determinar a consistência mais adequada e expressar sua variação com a temperatura.

Desenvolvido por Pfeiffer-Van Doormaal, baseia-se na relação estabelecida por Saal e Labatout, que observaram experimentalmente que a variação da penetração com a temperatura e com o tempo de aplicação de carga segue a equação 8:

$$\log Pen = A T + B \log t + C \quad (8)$$

Quando se busca apenas a variação de temperatura, considera-se o tempo constante e a equação 8 se simplifica para:

$$\log Pen = AT + C \quad (9)$$

Como o valor de A é muito baixo, Pfeiffer e Van Doormaal criaram um fator multiplicativo,

$$A = \frac{\log Pen_1 - \log Pen_2}{T_1 - T_2} \quad (10)$$

Expresso por meio do IST.

$$IST = \frac{20 - 500A}{1 + 50A} \quad (11)$$

O IST fornece valores da ordem de -2 a +1 para um CAP de uso rodoviário, tais que o valor zero significa suscetibilidade adequada e valores abaixo de -1 indicam CAPs suscetíveis, cuja consistência varia consideravelmente com a temperatura. VAN DER POEL (1954) observou que o ponto de amolecimento (PA) corresponde à temperatura em que qualquer CAP apresenta penetração 800. Logo, o valor de A pode ser calculado por:

$$A = \frac{\log 800 - \log Pen (25^\circ C)}{PA - 25} \quad (12)$$

Atualmente, apesar de se encontrarem sutis diferenças na correspondência acima, o cálculo de A, para essa equação, ainda é empregado. Na prática, é mais simples determinar o ponto de amolecimento e a penetração a 25°C, do que determinar a penetração a duas temperaturas diferentes. 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 BTDC, 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. Sendo constante a temperatura, a equação de Saal passa a ter a seguinte conformação

$$\log Pen = B \log t + C \quad \text{Onde} \quad (13)$$

$$B = \frac{\log Pen_1 - \log Pen_2}{\log T_1 - \log T_2} \quad (14)$$

B é chamado de suscetibilidade da penetração ao tempo. Segundo Outer, o valor de B está ligado à reologia do CAP, conforme a faixa estipulada a seguir:

B=0,5	Newtoniano;
0,45 > B > 0,25	Viscoelástico;
B < 0,25	Elástico.

Outra maneira de se expressar a suscetibilidade ao tempo é o índice R_{pen} , que deve ser inferior ou igual a 2, para garantir boa resistência à fadiga, expressa conforme a equação a seguir, desenvolvida pela Centre de Recherches Routières, e que faz parte das especificações belgas para formulação de misturas betuminosas.

$$R_{pen} = \frac{Pen\ 25^{\circ}C, 25\ s, 100\ g}{Pen\ 25^{\circ}C, 5\ s, 100\ g} \quad (15)$$

O mesmo efeito pode ser obtido, se o valor de B for menor do que 0,43, segundo Verstraeten. Resultados experimentais, apresentados por Heukelom e Wijga, revelaram que a razão A/B é constante e igual a 0,112, o que permite a determinação de A por meio de B e vice-versa, com redução do número de ensaios necessários. A expressão do IST, em função de B, é a seguinte:

$$IST = \frac{500 \log Pen + 20(t^{\circ}C) - 1951}{120 - 50 \log Pen + (t^{\circ}C)} = \frac{20 - 5,6B}{1 + 5,6B} \quad (16)$$

O BTDC - Bitumen Test Data Chart foi desenvolvido por Heukelom HEUKELOM (1969), apresentado na Figura 50, sob a forma de um gráfico que se divide em duas regiões: a primeira região de temperaturas de serviço, onde se plota penetração versus temperatura e a segunda região de temperaturas de aplicação, onde se plota viscosidade versus temperatura.

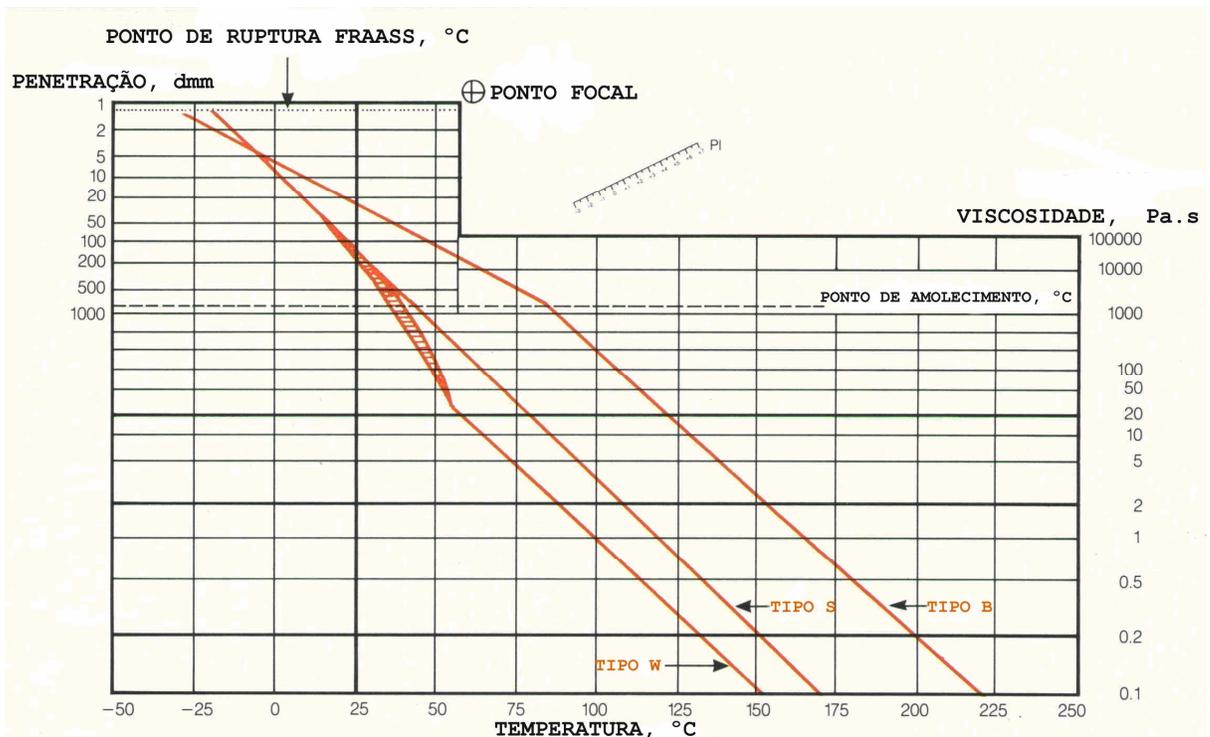


Figura 50: Gráfico BTDC

Fonte: LEITE, 1999.

Os resultados experimentais observados por HEUKELOM (1969) demonstraram ser possível a classificação dos CAPs em três categorias:

- Classe S - oriundos de destilação direta (straight run) considerados bons para pavimentação, cujas retas obtidas nas duas regiões coincidem.
- Classe W - oriundos de destilação direta mas a partir de petróleos parafínicos (wax), não considerados bons para pavimentação e as retas obtidas nas duas regiões são paralelas.
- Classe B - oriundos do processo de sopragem (blown), não considerados bons para pavimentação e as retas obtidas nas duas regiões se cruzam.

• Viscosidade Brookfield

Atualmente o viscosímetro mais empregado nos Estados Unidos e na Europa para medida da viscosidade de asfaltos é o chamado Brookfield (figura 51) que permite obter a curva viscosidade-temperatura em ampla faixa de determinação, com a mesma amostra. Os laboratórios brasileiros possuem equipamento desse tipo que determina a chamada viscosidade rotacional.

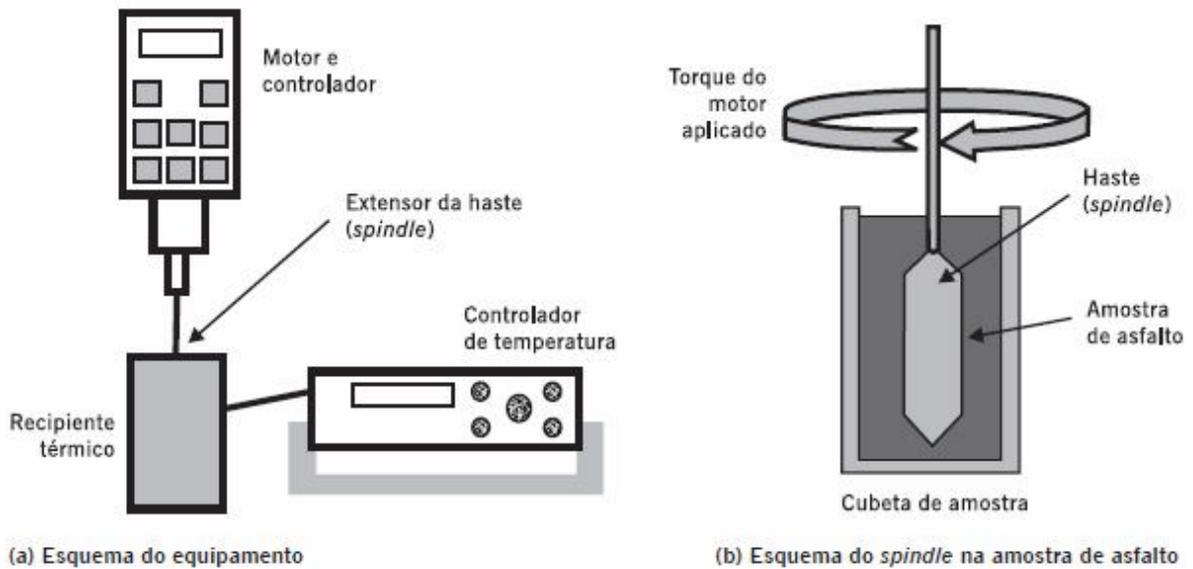


Figura 51: Esquema de aparelhagem (a) e (b); Viscosímetro Brookfield (a).
Fonte: REIS, 2002.

O viscosímetro Brookfield permite medir as propriedades de consistência relacionadas ao bombeamento e à estocagem. Permite ainda obter gráfico de temperatura-viscosidade para projeto de mistura asfáltica, por meio de medida do comportamento do fluido a diferentes taxas de cisalhamento e a diferentes tensões de cisalhamento, obtidas por rotação de cilindros coaxiais que ficam mergulhados na

amostra em teste (ABNT NBR 15184; ASTM D 4402 (2002)). É uma medida da viscosidade dinâmica expressa em centipoise (cP). A unidade de medida de viscosidade, no sistema internacional, é o pascal segundo ($\text{Pa}\cdot\text{s} = 1\text{Ns}/\text{m}^2$); no sistema CGS, a unidade é o poise ($P = 1\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s} = 0,1\text{Pa}\cdot\text{s}$). O centipoise é equivalente ao milipascal e $1.000\text{cP} = 1\text{Pa}\cdot\text{s}$.

Este mesmo equipamento pode ser utilizado sob vários tipos de hastes (spindles) e, para cada tipo de material ou faixa de temperatura, é preciso especificar, por números, a haste correta.

- **Efeito de calor e ar (Rollig thin film oven test)**

Simula envelhecimento da usinagem, sendo estipulado um valor máximo de perda de voláteis. Utiliza a estufa de filme fixo rotativo (RTFOT).

Segundo ADAMS e colaboradores (1985), o asfalto não pode endurecer mais, quando estiver em estocagem, sendo usinado e compactado, no serviço de pavimentação. Isto porque durante a usinagem, os efeitos de evaporação e oxidação podem ocorrer em função da volatilidade e da resistência à oxidação, que depende da composição química do asfalto. O oxigênio afeta diretamente os asfaltos, através da radiação ultravioleta e por variações de temperatura durante o serviço de pavimentação. Com isso, há um aumento da consistência do ligante e, conseqüentemente, torna a mistura betuminosa mais rígida, provocando desagregação e fissuras. Para poder verificar a presença de voláteis no CAP e sua susceptibilidade térmica, são realizados dentro do laboratório ensaios que aceleram o envelhecimento. Este aumento da consistência está relacionada a variações de penetração ou viscosidade, de ductilidade e do peso da amostra antes e depois do teste. Os resultados indicam, aproximadamente, as variações das propriedades do CAP durante a usinagem a 163°C . O ensaio ABNT 14736 (RTFOT – Rolling thin film oven test), é efetuado em uma estufa de filme rotativo, conforme a figuras 52 e 53, e é o mais utilizado para envelhecimento em curto prazo.



Figura 52: Forno CS325-B de RTFOT.
Fonte: JAMES COX and SONS, 2009.

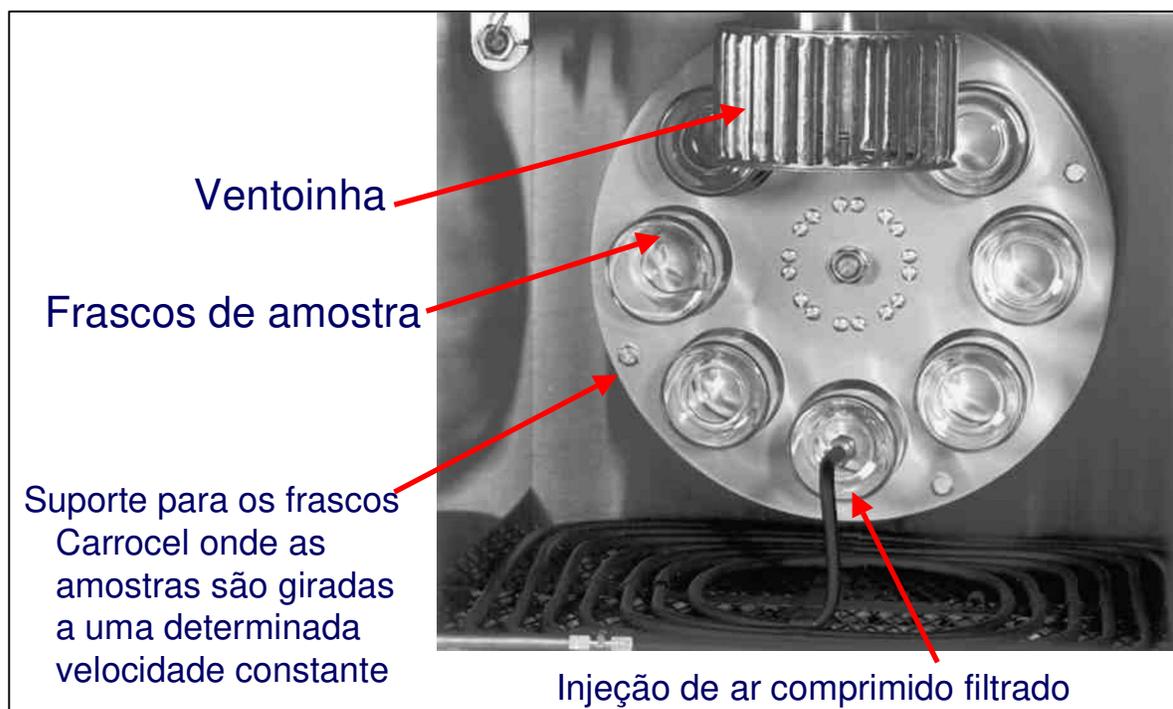


Figura 53: Parte interna do equipamento.

Fonte: JAMES COX and SONS, 2009.

O ensaio consiste em submeter amostras do ligante, colocadas em película de pequena espessura dentro de um recipiente padronizado, a certo tempo de solicitação

de temperatura elevada e jatos de ar, por exposição dentro de uma estufa especial. A figura 54 mostra uma estufa empregada para a realização desse ensaio de TFOT. A estufa de película fina plana (TFOT) provoca o envelhecimento do ligante asfáltico por oxidação e evaporação, permitindo avaliar a presença de frações de óleos mais leves e a oxidação que ocorre durante o aquecimento, a 163°C durante 5 horas, comparando os valores de massa antes e após o ensaio.

HVEEM (1963) propôs um novo ensaio de avaliação do envelhecimento do asfalto para substituir o ensaio TFOT que passou a ser conhecido como Rolling Thin Film Oven Test – estufa de filme fino rotativo (RTFOT) ou película delgada rotacional. Esse ensaio também mede o envelhecimento por oxidação e evaporação, porém de forma mais severa por estar continuamente expondo nova porção do ligante ao efeito do ar. Nesse ensaio, uma fina película de asfalto de 35g é continuamente girada dentro de um recipiente de vidro, a 163°C, por 85 minutos, com uma injeção de ar a cada 3 a 4 segundos. Durante o ensaio ocorrem alterações na consistência do ligante asfáltico, que pode ser observado através do aumento da viscosidade, ponto de amolecimento e diminuição da penetração. Diferentemente do ensaio de TFOT, os valores encontrados no ensaio de RTFOT aproximam-se mais dos resultados encontrados durante a usinagem do asfalto e compactação da mistura asfáltica. O RTFOT, que está padronizado pela ASTM desde 1970 (ASTM D 2872-97) e, em 2005, foi aprovada no Brasil a especificação ABNT NBR 15235/2005, substituindo o ensaio ECA na caracterização de ligantes asfálticos. A Figura 50 mostra uma estufa RTFOT empregada no ensaio de envelhecimento acelerado.

Há muitos mecanismos envolvidos no envelhecimento dos ligantes asfálticos, porém dois são os mais relevantes:

- A perda de componentes voláteis (saturados e aromáticos);
- A reação química do asfalto com o oxigênio do ar.

É importante se ter um parâmetro que avalie o potencial de envelhecimento de cada ligante nas várias fases de utilização:



Figura 54: Estufa TFOT.

Fonte: BERNUCCI e colaboradores, 2008.

- Estocagem, usinagem, transporte, compactação e vida de serviço.

O efeito do envelhecimento é avaliado como uma relação entre as características físicas de fácil medição, antes e após o processo de envelhecimento ou em diversas etapas. A figura 55 mostra um exemplo de um gráfico de medida do efeito do envelhecimento nas várias etapas de uso do ligante, feita por um índice de envelhecimento que é a relação entre a viscosidade a cada tempo (η_t) e a viscosidade inicial (η_0) do ligante recém-produzido. De acordo com a figura 55, observam-se as maiores perdas durante a usinagem, transporte e compactação, pois, nesta etapa, ocorre: alta temperatura, elevada relação área superficial de agregados e volume de ligante (baixa espessura de película) exposição ao ar (mistura solta).

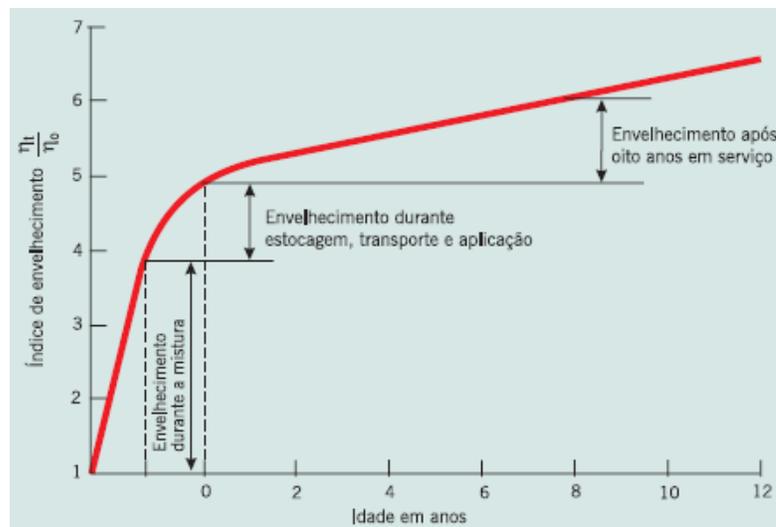


Figura 55: Envelhecimento do ligante com agregados.

Fonte: BERNUCCI e outros, 2008.

- **Solubilidade em Tricloroetileno**

Este ensaio mede o grau de pureza de asfalto, ou seja, o teor de betume que é totalmente solúvel em Bissulfeto de Carbono (S_2C). Uma amostra do asfalto é dissolvida por bissulfeto de carbono, sendo então filtrada através de um cadinho perfurado que é montado no topo de um frasco ligado ao vácuo. A quantidade de material retido no filtro representa as impurezas no cimento asfáltico (ASTM D 2042, ABNT NBR 14855), conforme ilustrado na figura 56.



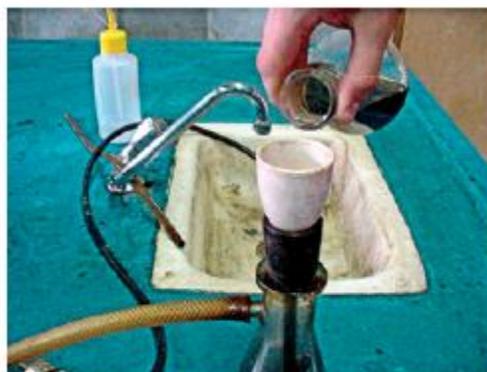
(a) Conjunto de equipamentos para o ensaio



(b) Cadinho com papel-filtro no interior e erlenmeyer com a amostra antes da filtragem



(c) Amostra dissolvida em tricloroetileno para filtragem no cadinho



(d) Filtragem, com auxílio de vácuo, da amostra dissolvida em tricloroetileno

Figura 56: Ensaio de Solubilidade.

Fonte: BERNUCCI e colaboradores, 2008.

- **Densidade relativa ou Massa específica**

A massa específica do ligante asfáltico é obtida por meio de picnômetro, para a determinação do volume do ligante e é definida como a relação entre a massa e o volume. A figura 57 apresenta as etapas do ensaio. Os ligantes têm em geral massa específica entre 1,000 e 1,020g/cm³. O ensaio é realizado de acordo com a norma ABNT NBR 6296/2004. A densidade relativa é a razão da massa específica do asfalto a 20°C pela massa específica da água a 4°C, que é de aproximadamente 1g/cm³.



(a) Picnômetros com asfalto e água



(b) Determinação da massa do picnômetro totalmente preenchido com água a 25°C



(c) Determinação da massa do picnômetro preenchido até a metade com asfalto a 25°C



(d) Determinação da massa do picnômetro preenchido metade com água e metade com asfalto, a 25°C

Figura 57: Ensaio de Densidade relativa.

Fonte: LEITE e colaboradores, 1994.

Testes específicos

Abaixo se apresentam os testes específicos.

- **Microscopia por Fluorescência**

Tem-se a técnica de microscópica (figura 58), com uma fonte luminosa de lâmpada de ultravioleta, que permite distinguir as fases de polímero e asfalto, em uma mistura de dois compostos, avaliando se o polímero está bem disperso ou ainda não. Na observação, o material com uma coloração amarela é o polímero e a negra é a fase asfáltica. A fluorescência é a propriedade que possuem certos corpos, de transformar uma radiação recebida em radiação de maior comprimento de onda. Uma mistura asfalto-polímero excitada por uma luz azul intensa faz com que o polímero emita uma

fluorescência de cor amarela, enquanto a fase rica em asfalto aparece de coloração escura. (figura 59).



Figura 58: Microscópio de fluorescência.

Fonte: REIS, 1999.

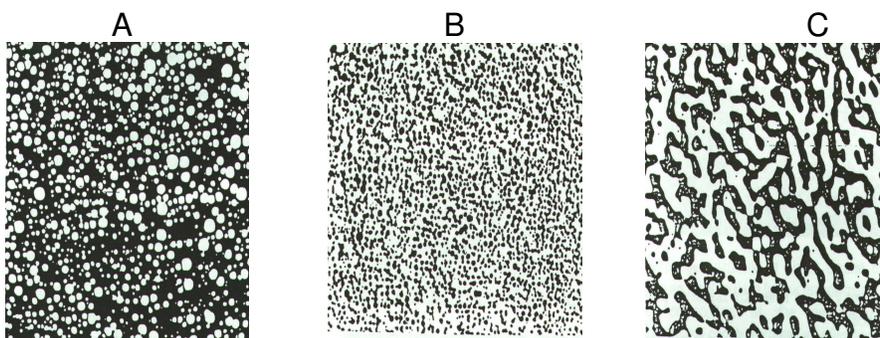


Figura 59: Micromorfologia em diferentes teores de SBS.

Fonte: REIS, 1999.

- **Recuperação elástica**

Consiste em alongar a amostra, a 20 cm de um corpo de prova, num ductilômetro, com velocidade de 5 cm/seg, conforme figura 60. Após a amostra permanecer 1 hora no banho climático, a amostra esticada 20 cm é cortada ao meio e se aguarda por 1 hora o seu retorno elástico, retornando as duas partes cortadas no início e procedendo aos cálculos.

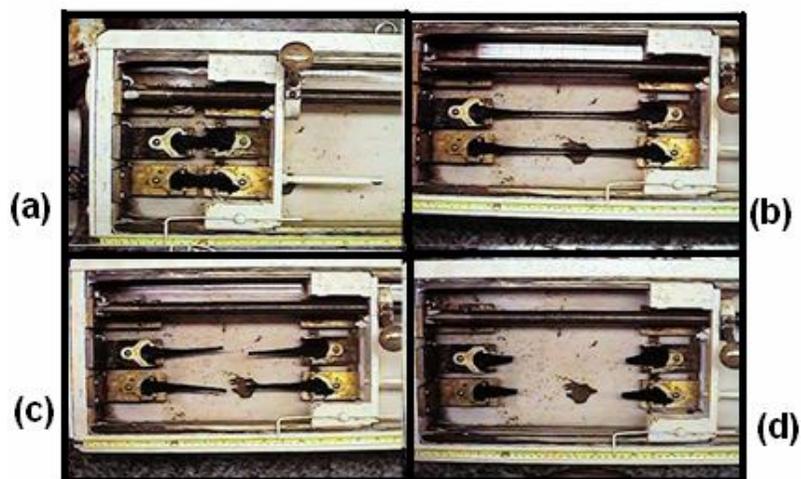


Figura 60: Ensaio de recuperação elástica
Fonte: REIS, 1999.

Na figura 61 apresenta-se um equipamento para a medida da recuperação elástica por torção, empregado em algumas especificações estrangeiras. No Brasil, a especificação emprega ductilômetro (ABNT NBR 15086) e ASTM D6084 (2000).



Figura 61: Aparelho de recuperação elástica por torção.
Fonte: REIS, 2002.

- **Separação de fase**

O ensaio consiste em colocar a amostra em um tubo metálico, a uma temperatura de 163 °C, durante 5 dias, e, após a retirada, analisam-se os pontos de amolecimentos do topo e fundo, conforme mostrado anteriormente na figura 41.

Programa SHRP

Em 1987 o Congresso dos Estados Unidos criou o Strategic Highway Research Program (SHRP), para melhorar o desempenho, a durabilidade e a segurança das estradas, baseado na proposição de novos métodos de avaliação dos ligantes asfálticos para pavimentação, conhecidas como Superpave (Superior Performing Asphalt Pavements), cuja principal mudança foi a avaliação das propriedades reológicas de ligantes e misturas asfálticas.

O SHRP estabelece que os ligantes passem a ser avaliados em uma ampla faixa de temperaturas, cobrindo todas as etapas do processo de mistura, espalhamento e compactação, bem como esteja associada às temperaturas do pavimento, ao longo da vida útil do trecho onde aquele material será utilizado. Novos ensaios são realizados em temperaturas baixas, médias e altas de uso.

Os ligantes são classificados em graus de temperatura máxima e mínima, em que apresentam determinadas propriedades, estabelecidas como “grau de desempenho” (PG – performance grade em inglês) e são, por exemplo: PG 64-22, PG 70-22, PG 76-22 entre outros, onde o primeiro número $T_{max20mm}$ é a temperatura de campo, a 20mm de profundidade no revestimento, mais alta durante os sete dias consecutivos mais quentes do ano e o segundo número T_{min} , incluindo o sinal negativo, corresponde à mínima temperatura que atua no mesmo ponto do pavimento no dia mais frio do ano. Os intervalos entre classes são de 6°C nas temperaturas máximas. As temperaturas a serem usadas para especificar o ligante para uma determinada obra devem ser calculadas pelas expressões 17 e 18:

$$T_{max20mm} = (T_{maxar} - 0,00618 Lat^2 + 0,2289 Lat + 42,2) (0,9545) - 17,78 \quad (17)$$

$$T_{min} = -1,56 + 0,72T_{minar} - 0,004 Lat^2 + 6,26 \log_{10} (H + 25) - Z (4,4 + 0,52 \sigma_{2ar})^{1/2} \quad (18)$$

Sendo Z obtido da tabela da distribuição normal, e.g., Z = 2,055 para 98% de confiabilidade.

São utilizados para esse fim os seguintes equipamentos, descritos sucintamente na seqüência:

- Reômetro de cisalhamento dinâmico – DSR (ASTM D 7175);

- Viscosímetro rotacional – RV (ASTM D 4402);
 - Reômetro de fluência em viga – BBR (ASTM D 6648);
 - Prensa de tração direta – DDT (ASTM D 6723);
 - Estufa de película delgada rotacional – RTFOT (ASTM 2872);
 - Vaso de pressão de envelhecimento – PAV (ASTM 6521).
- **Reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR)**

Reômetro de Cisalhamento Dinâmico, SHRP – (DSR), mede as propriedades físicas do ligante, conforme a figura 62, através do módulo complexo de cisalhamento (G^*) e o Ângulo de fase (δ), submetendo uma pequena quantidade do ligante a tensões de cisalhamento oscilatório, entre duas placas paralelas. Este ensaio foi estipulado de maneira a assegurar resistência a deformação permanente. Adotou-se o módulo a 0,1 segundo de tempo de carregamento senoidal a 10 rad/s. Valores mínimos de 1 Kpa, foram específicos para antes e após o ensaio de RTFOT (figura 60).

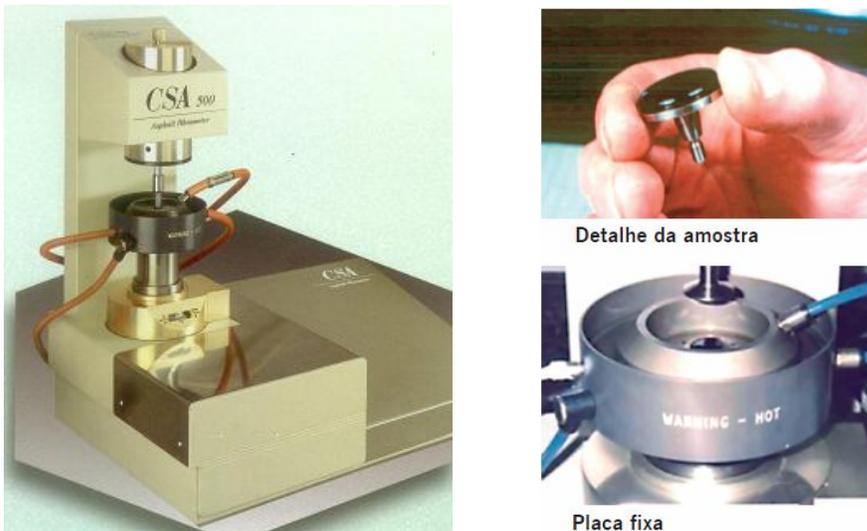


Figura 62: Reômetro de cisalhamento dinâmico.

Fonte: LEITE, 1999.

O módulo complexo e o ângulo de fase são expressos nas equações 19:

$$G^* = \tau_{\text{máx}} / \gamma_{\text{máx}} \quad \delta = \omega(\Delta t) \quad (19)$$

A figura 63 apresenta de forma esquemática os valores de G^* e δ obtidos no ensaio com o DSR, como resposta a uma deformação cisalhante da amostra. Material

completamente elástico, não existe atraso entre a tensão cisalhante aplicada e a deformação cisalhante obtida, sendo δ igual a 0° . Material totalmente viscoso, a deformação obtida está completamente defasada e δ vale 90° . Materiais viscoelásticos, tais como os ligantes asfálticos, possuem ângulo de fase variando entre 0° e 90° , dependendo da natureza do ligante e da temperatura de ensaio.

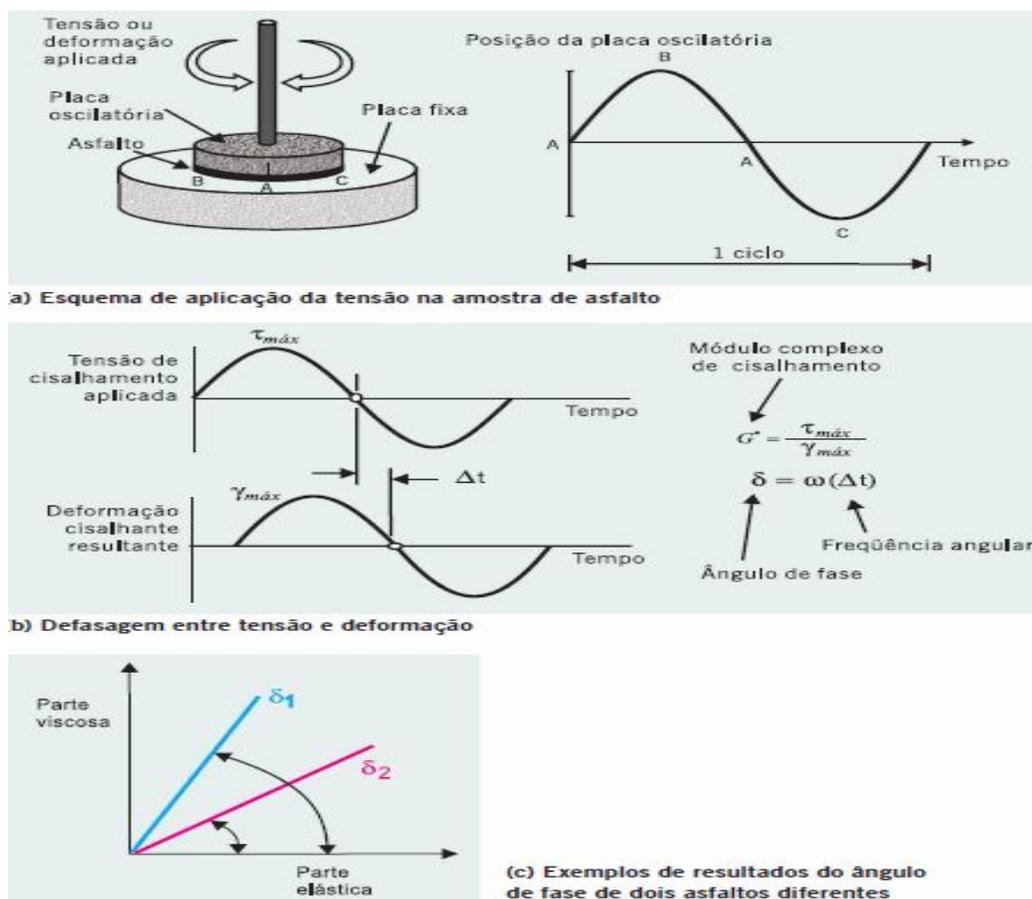


Figura 63: Aplicações das tensões ou deformações cisalhantes.

Fonte: BERNUCCI e colaboradores, 2008.

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

A caracterização da rigidez estática (S) do ligante a baixas temperaturas é analisada através do reômetro de fluência de viga (Bending Beam Rheometer – BBR). Por meio desse ensaio, mede-se a rigidez estática (S) e calcula-se o logaritmo do módulo de relaxação (m). Essas propriedades são determinadas a partir da resposta ao carregamento estático (creep) sobre uma vigota de ligante a baixas temperaturas ($-36^\circ\text{C} < T < 0^\circ\text{C}$) conforme mostra a figura 64. Conhecendo-se a carga aplicada sobre a vigota e medindo-se a deflexão (deslocamento vertical), ao longo do teste, a rigidez

estática pode ser determinada usando-se os fundamentos da mecânica. Em clima frio não trincaram os ligantes que possuem baixa rigidez estática S e que possuem altos valores de m , isto porque são mais eficientes na dissipação das tensões formadas durante a contração do ligante, quando a temperatura do pavimento cai abruptamente, minimizando a formação de trincas e fissuras. As expressões 20 e 21 determinam o módulo de rigidez (S) e o parâmetro de relaxação (m), a baixa temperatura:

$$S = \sigma / \varepsilon \quad (20)$$

$$m = \text{coeficiente angular a 60s } (S \times t) \quad (21)$$

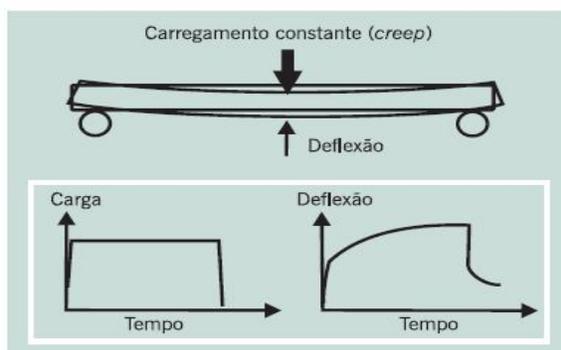
A rigidez S do ligante asfáltico deve ser menor do que 300 MPa e o módulo de relaxação m , deve ser maior do que 0,300, para 60 segundos, de acordo com a especificação Superpav.



(a) Vista geral do equipamento



(b) Vigota de ligante asfáltico



(c) Representação esquemática do carregamento e deslocamento medidos

Figura 64: Reômetro de viga BBR.

Fonte: LEITE e colaboradores, 1994.

- **Vaso de envelhecimento sob pressão (PAV)**

O envelhecimento do ligante asfáltico em serviço em cerca de 10, é analisado através do vaso de envelhecimento sob pressão, como mostrado na figura 65. As

amostras são inicialmente envelhecidas por RTFOT, em seguida é submetido no vaso de envelhecimento sob pressão (pressure aging vessel – PAV), que simula o endurecimento oxidativo e finalmente são a seguir testadas no DSR, BBR e DTT, para estudo do efeito do envelhecimento de longo prazo, nos ligantes asfálticos. O ensaio baseia-se em placas rasas de aço inox e envelhecidas num vaso por 20 horas, a 2,1MPa de pressão de ar onde as amostras são colocadas. A temperatura depende do tipo de ligante e por fim a amostra é colocada numa estufa vácuo para desaerar.



Figura 65: Equipamento para PAV

Fonte: LUCENA e colaboradores, 2003.

- **Ensaio de tração direta (DDT)**

Segundo BERNUCCI e colaboradores (2008), alguns ligantes, particularmente modificados por polímero, podem exibir uma rigidez estática a baixa temperatura maior do que a desejada. Entretanto, eles podem não trincar devido à sua capacidade de deformar sem romper à baixa temperatura. Dessa forma, especificação permite que o ligante possua uma rigidez maior, desde que se comprove, através do teste de tração direta (direct tension test – DTT), que ele possui ductilidade suficiente a baixas temperaturas. Por meio do DTT (figura 66), obtém-se a tensão de ruptura, que é medida a partir do estiramento de uma amostra, com formato de gravatinha-borboleta, a baixa

temperatura (+6°C a -36°C). De modo semelhante ao BBR, o atendimento aos critérios do ensaio DTT assegura que a ruptura do ligante, baixa temperatura, seja minimizada.

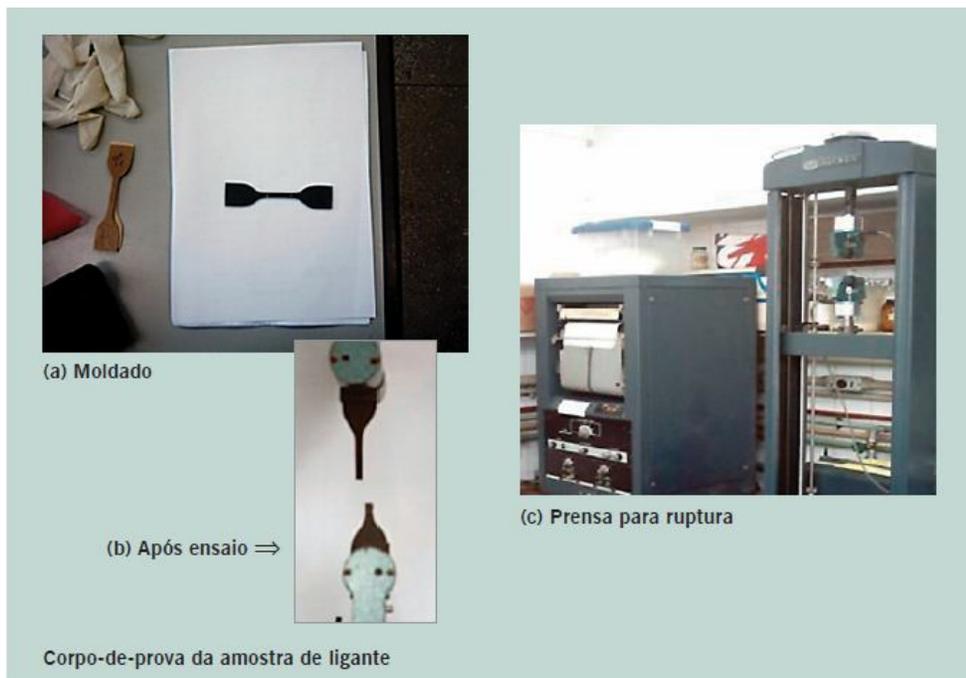


Figura 66: Ensaio de DTT

Fonte: BERNUCCI e colaboradores, 2008.

Caracterização mecânica de misturas betuminosas

Neste trabalho, são discutidos os ensaios mecânicos para caracterização de misturas asfálticas:

- Densidade Aparente;
- Estabilidade Marshall;
- Módulo de Resiliência;
- Resistência à Tração Indireta;
- Simulador de tráfego de laboratório.

• Densidade Aparente

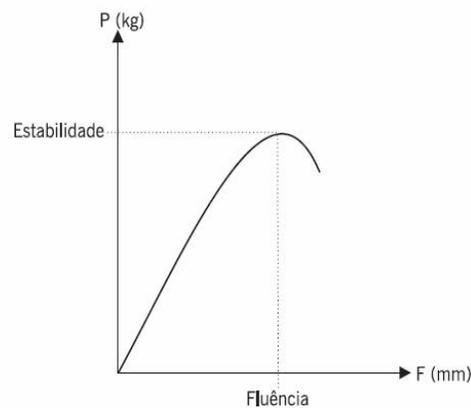
Após a densidade do corpo de prova cilíndrico, são efetuadas quatro medidas de altura e diâmetro para obter um valor médio das dimensões dos corpos de prova. A densidade aparente foi estimada, pesando os corpos, primeiramente secos e depois submersos, e empregados o peso específico da água.

- **Estabilidade Marshall**

O ensaio consiste da aplicação de uma carga de compressão sobre o corpo-de-prova cilíndrico regular, denominado corpo-de-prova Marshall, de 100 mm de diâmetro e 63,5mm de altura, conforme figura 65. Essa carga é aplicada no corpo-de-prova por meio de cabeçotes curvos padronizados, como indicado na figura 67(a). A temperatura do ensaio é de 60°C e a taxa de carregamento de 5 cm/minuto. Em geral, a parte superior da prensa é fixa e o prato inferior se desloca para cima conforme a taxa mencionada. Devido à resistência do material ensaiado, é necessária uma força crescente para manter o prato inferior movendo-se na taxa especificada. Esta força cresce até um determinado ponto em que ocorre uma perda de estabilidade do material, causada por deslocamento ou quebra de agregados.



(a) Exemplo de prensa Marshall



(b) Curva do ensaio

Figura 67: Equipamento Marshall.

Fonte: LEITE e colaboradores, 1996.

A carga máxima correspondente a este ponto é denominada estabilidade Marshall e é expressa em unidade de força (no Brasil, tipicamente em kgf, ou ainda N, nas normas recentes). O deslocamento vertical total do prato, correspondente ao ponto de carga máxima, é denominado fluência, expressa em unidade de deslocamento (no Brasil, tipicamente em mm).

- **Módulo resiliência**

O ensaio de módulo de resiliência em misturas asfálticas é realizado aplicando-se uma carga repetidamente no plano diametral vertical de um corpo-de-prova cilíndrico regular. Essa carga gera uma tensão de tração transversalmente ao plano de aplicação da carga. Mede-se, então, o deslocamento diametral recuperável na direção horizontal correspondente à tensão gerada, numa dada temperatura (T). “Resiliência” é definido classicamente como “energia armazenada num corpo deformado elasticamente, a qual é devolvida quando cessam as tensões causadoras das deformações”. HVEEM (1963) criou um equipamento chamado estabilômetro para medir essas deformações verticais através de sensores eletromecânicos (strain gages). Resultados semelhantes, com relação aos ensaios de flexão e compressão diametral, foram obtidos no Brasil por PINTO (1991). O ensaio de módulo de resiliência (MR) em misturas asfálticas, é padronizado no país pela DNER-ME 133/94 (DNER, 1994). Os corpos-de-prova cilíndricos são de aproximadamente 100 mm de diâmetro e 63,5mm de altura no caso de corpos-de-prova moldados no compactador Marshall, ou de 100 mm de diâmetro e altura entre 35 mm e 65 mm, extraídos de pista ou de amostras de maiores dimensões. A figura 68 mostra o equipamento.



Figura 68: Determinação do módulo de resiliência

Fonte: REIS, 2002.

- **Resistência a Tração Indireta**

O ensaio considera a aplicação de duas forças concentradas e diametralmente opostas de compressão em um cilindro que geram, ao longo do diâmetro solicitado, tensões de tração uniformes perpendiculares a esse diâmetro (ver Figura 69b).

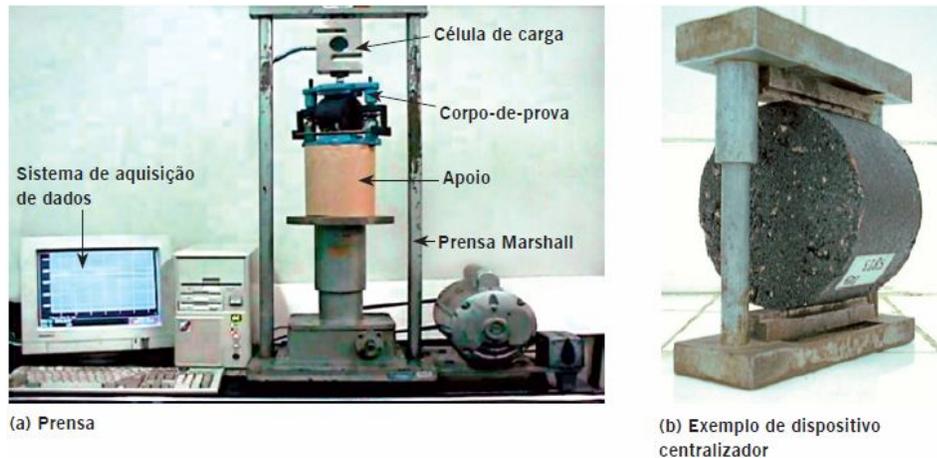


Figura 69: Equipamento de determinação da RT.

Fonte: REIS, 2002

Segundo BERNUCCI e colaboradores (2008), o corpo de prova cilíndrico é posicionado diametralmente em relação à direção da compressão, resultando numa tração, agindo perpendicularmente ao longo do plano diametral que promove a ruptura do corpo nesta direção. É realizada numa prensa Marshall, sendo o corpo de prova apoiado ao longo de suas geratrizes por dois frisos de cargas posicionadas na parte superior e inferior do corpo de prova. O corpo-de-prova, destinado ao ensaio, pode ser obtido diretamente do campo por extração através de sonda rotativa ou fabricado em laboratório, de forma cilíndrica, com altura entre 35 mm a 70 mm e diâmetro de 100 ± 2 mm.

- **Ensaio de deformação permanente**

Abaixo das camadas não-asfálticas do revestimento, podem apresentar deformações permanentes, principalmente por ruptura ao cisalhamento e por tráfego acima do permitido. A deformação permanente é encontrada com frequência na pavimentação asfáltica, e está atrelada ao revestimento, figura 70(a), ou às subcamadas, figura 70(b), ou ainda a uma união dos dois.

Segundo SHELL (2003) a deformação permanente em misturas asfálticas ocorre devido a uma combinação do fluxo do material (viscoelástico ou viscoplástico) e do dano neste material, representado pela propagação e formação de trincas. No entanto uma mistura pode resistir a esse tipo de deformação através da melhoria da consistência do ligante e de uma boa volumetria da mistura (agregados e ligantes). Entre os ensaios existentes para estudar a deformação permanente de misturas asfálticas destacam-se os seguintes:

- ensaios fundamentais: triaxial com carregamento repetido e compressão uniaxial não confinada (“creep” estático e “creep” dinâmico);
- ensaios de simulação: simuladores de laboratório.

Neste trabalho iremos estudar apenas o ensaio de simulação.

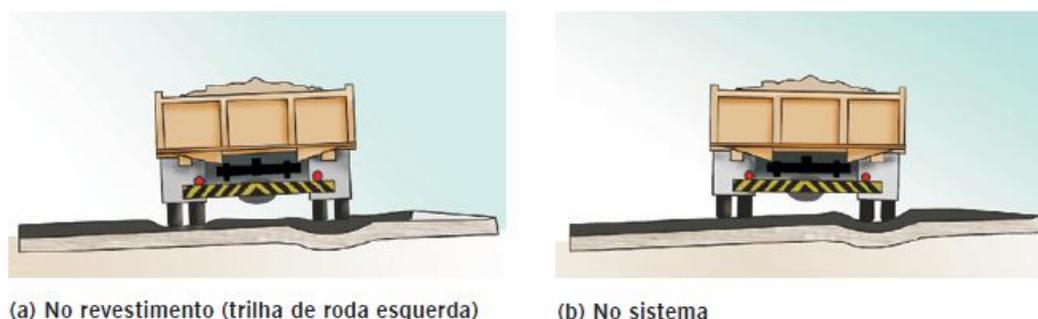


Figura 70: Deformações permanentes.

Fonte: BERNUCCI e colaboradores, 2008.

- **Simuladores de tráfego de laboratório**

Os simuladores de tráfego de laboratório permitem avaliar a deformação permanente de diversas misturas asfálticas, trazendo resultados mais próximos à realidade. Existem diversos tipos de simuladores, como por exemplo, em escala de laboratório e em escala de verdadeira grandeza. No Brasil, possuímos, no momento, apenas dois equipamentos de escala de laboratório:

- Equipamento francês, desenvolvido pelo LCPC (Laboratoire Central des Ponts et Chaussées) que fica no Laboratório de Tecnologia de Pavimentação da Escola Politécnica da USP, na cidade de São Paulo, conforme mostrado na figura 71;
- Equipamento norte-americano, “Asphalt Pavement Analyzer” (APA), de propriedade da BR Distribuidora, que fica na cidade do Rio de Janeiro, conforme mostrado na figura 72.

No LCPC, a mistura asfáltica segue a especificação francesa NF P 98-250-2 – AFNOR (1991a), para compactação, que é realizado primeiro. Esta compactação ocorre através do amassamento, por roda de pneu, com cargas e pressão de inflação reguláveis na temperatura de projeto, realizada por equipamento denominado “mesa compactadora”, na dimensão padrão de 500 mm de comprimento e 180 mm de largura, havendo placas com 50 e com 100 mm de espessura, conforme figura 71(b). Em seguida, é realizado o ensaio de deformação permanente, que segue a especificação francesa NF P 98-253-1 – AFNOR (1991b). Este ensaio é realizado através de um equipamento munido de roda pneumática, cuja pressão do pneu e carga no eixo são controláveis, bem como a temperatura, empregando-se, em geral, 60°C para acelerar o processo, conforme a figura 73. Basicamente o ensaio é realizado em duas placas simultaneamente, colocadas uma em cada lado do equipamento, munido de um eixo com dois pneumáticos. A placa asfáltica fica permanentemente em contato com o pneumático e este aplica carregamento em movimento longitudinal de ida e vinda, em ciclos de 1 Hz. O afundamento na trilha de roda é medido em diversos pontos, a cada determinado número de solicitações. Frequentemente são usados 1.000, 3.000, 10.000, 20.000 e 30.000 ciclos.



(a)



(b)



(c)

Figura 71: Compactador LCPC.

Fonte: REIS, 2002.



(a) Visão geral do simulador



(b) Compactador



(c) Carregamento sobre placa por meio do mangote



(d) Carregamento em meio saturado



(e) Placa deformada sendo desmoldada



(f) Afundamento da placa

Figura 72: Compactador e simulador APA.

Fonte: LEITE, 1999.



Figura 73: Simulador LCPC.

Fonte: REIS, 2002.

O simulador LCPC apresenta as seguintes características:

- Determina a deformação permanente de misturas asfálticas;
- A vida da estrutura ou vida remanescente, no caso de simulação em campo;
- Desempenho de novos materiais
- Peso do eixo=10,5 ton. (excede 2,3 ton.) com pressão 500 kg / eixo.

O simulador de tráfego de laboratório APA, conforme indicado na figura 72(a), possui procedimento similar ao LCPC. A compactação, porém, é realizada através de vibração, conforme mostrado na figura 72(b). A carga é transmitida à placa por meio de mangotes de borracha preenchidos por ar, em vez de pneus, figura 72(c). O equipamento permite a saturação com água dos corpos-de-prova, para avaliar o seu efeito deletério, durante o ensaio, figura 72(d). A placa é, em seguida, retirada do equipamento, conforme indicado na figura 72(e), sendo medido o afundamento, como mostrado na figura 72(f).

Além disso, há ainda outros equipamentos, como o instalado no Laboratório Nacional de Engenharia Civil – LNEC, em Portugal, ilustrado na Figura 74. Esse equipamento fica numa câmara de temperatura controlada e executa um número também predefinido de passagens de roda



(a) Câmara de temperatura controlada



(b) Equipamento



(c) Detalhe da simulação

Figura 74: Simulador do LENC.

Fonte: LUCENA, 2003.

Na Universidade da Carolina do Norte (EUA) também existe um simulador instalado, sendo utilizado para importantes pesquisas com misturas asfálticas, conforme indicado na figura 75. Segundo BERNUCCI e colaboradores (2008), *“este equipamento possui rodas que atuam diretamente numa laje de mistura, colocada sobre uma plataforma. São seis rodas atuando em seqüência na placa investigada. Ao fim da passagem na laje, cada roda sobe e move-se no sentido contrário por cima das rodas que então estão atuando na laje”*.

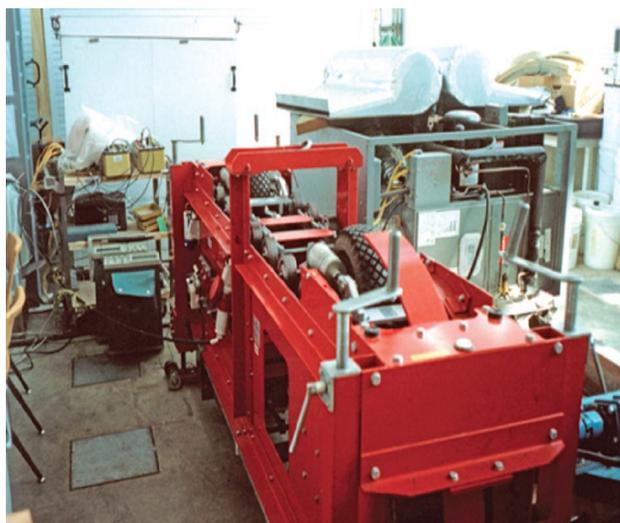


Figura 75: Simulador da Universidade da Carolina do Norte.

Fonte: BERNUCCI e colaboradores, 2008.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo trará as informações referentes aos materiais utilizados no trabalho de pesquisa e os métodos utilizados nos ensaios, para avaliação dos desempenhos de cada produto final.

3.1 Materiais Empregados

As matérias primas utilizadas neste estudo foram cimento asfáltico de petróleo (CAP50/70), da Refinaria Planalto (REVAP), derivado de petróleo regional, mostrado na figura 76. O polímero utilizado foi o SBS novo KRATON D 1101 BT, da KRATON Polymers (cerca de 30% de estireno), conforme se vê na figura 77.



Figuras 76: Cimento asfáltico de petróleo.

Fonte: LEITE e TONIAL, 1994.



Figura 77: Polímero SBS.

Fonte: KRATON, 2002.

Equipamentos para Caracterização

Abaixo estão listados os equipamentos que foram usados na avaliação das amostras aqui estudadas.

- Cromatógrafo de Camada Delgada com Detector de Ionização de Chama CCD / FID IATROSCAN MKS NEW
- Penetrômetro Petrodidática
- Aparelho de Ponto de Amolecimento Marca Normalab Analis Modelo NBA 430
- Viscosímetro Brookfield Marca Brookfield Engineering Laboratories, INC Modelo RVDVI+
- Equipamentos para ensaio de solubilidade em tricloroetileno

- Picnômetro
- Estufa de Efeito de Calor e Ar de Filme Fino Rotativo – RTFOT
- Microscópio de Fluorescência Micronal
- Ductilômetro Marca Solocap
- Ponto de Fulgor Marca Petrodidática Modelo PD500
- Balanças MARTE (semi-analítica) e METTLER (analítica)
- Estufas
- Prensa Marshall
- Compactador LCPC
- Simulador de tráfego LCPC

3.2 Métodos de Caracterização

Os ensaios empregados para caracterização do cimento asfáltico de petróleo e do asfalto modificado por polímero foram:

- Análises químicas:
Cromatografia de camada delgada (CCD – FID Iatroscan)
- Testes tradicionais:
Ponto de amolecimento, penetração, ductilidade, ponto de amolecimento, índice de susceptibilidade térmica, viscosidade Brookfield, efeito de calor e ar, solubilidade em tricloro etileno e densidade relativa.
- Testes específicos:
Microscopia por fluorescência, recuperação elástica, separação de fases
- Caracterização mecânica de misturas betuminosas:
Densidade aparente, estabilidade Marshall, módulo resiliente compressão diametral, relação resistência, tração e deformação permanente.

O CAP50/70 REVAP foi analisado, primeiro, e, depois, foram feitas as formulações que são mostradas na tabela 12:

Tabela 12: Quadro com formulações pilotos.

Componentes	Composição (%)			
	Amostra 01	Amostra 02	Amostra 03	Amostra 04
CAP50/70 REVAP	96	96	96	96
Óleo Aromático	-	3	3	3
KRATON D1101 BT	4	4	4	4
Reticulador	-	-	0,06	0,06
Catalisador	-	-	-	0,02

A tabela 14 apresenta um resumo de cada processo de preparação de mistura de cada amostra. Observou-se que, com a adição do óleo aromático, este aumentou a compatibilidade e, conseqüentemente, a melhora na dispersão do polímero SBS, diminuindo o tempo de incorporação de cada componente e, principalmente, o tempo de incorporação total.

Desta forma, elaborou-se um cronograma de preparação, desenvolvimento e projetos (tabela 13), até determinação da melhor formulação que se enquadra, dentro da especificação do asfalto modificado do tipo 60/85.

Tabela13: Cronograma de pesquisa.

	Setembro . 2009					Novembro . 2009					Dezembro . 2009					Janeiro . 2010				
LAB. DE DESENVOLVIMENTO	Semana					Semana					Semana					Semana				
Preparação das amostras Biturox	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Amostra 01	■																			
Amostra 02		■																		
Amostra 03			■																	
Amostra 04				■																
Caracterização das amostras Biturox	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Amostra 01					■															
Amostra 02							■													
Amostra 03								■												
Amostra 04									■											
Definição da melhor formulação	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Amostra 01										■										
Amostra 02										■										
Amostra 03										■										
Amostra 04										■										
Coleta de agregados	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Agregados Serveng Barueri							■													
Filler							■													
LAB. DE PROJETO																				
Caracterização das Agregados	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Agregados Serveng Barueri								■												
LAB. DE PROJETO																				
Elaboração dos Projetos com:	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
CAP50/70 REVAP										■	■	■	■	■	■					
Amostra 04										■	■	■	■	■	■					
Materiais e dosagem										■	■	■	■	■	■					
Deformação Permanente em Trilha de Roda										■	■	■	■	■	■					
Moldagem de corpos-de-prova										■	■	■	■	■	■					
Módulo de resiliência										■	■	■	■	■	■					
Resistência à tração										■	■	■	■	■	■					
Relatório																			■	

Tabela 14: Quadro de processos.

Amostra Piloto		Processo		
Componentes	Amostra 01 (%)	Temperatura de adição do CAP	Tempo de adição (mins)	Tempo total de processo de dispersão (Hrs)
CAP50/70 REVAP	96	190	2	0
Óleo Aromático	-	-	-	-
KRATON D1101 BT	4	190	4	10
Reticulador	-	-	-	-
Catalisador	-	-	-	-
Componentes	Amostra 02 (%)	Temperatura de adição do CAP	Tempo de adição (mins)	Tempo total de dispersão
CAP50/70 REVAP	96	190	2	0
Óleo Aromático	3	190	2	0,3
KRATON D1101 BT	4	190	4	10
Reticulador	-	-	-	-
Catalisador	-	-	-	-
Componentes	Amostra 03 (%)	Temperatura de adição do CAP	Tempo de adição (mins)	Tempo total de dispersão
CAP50/70 REVAP	96	190	2	0
Óleo Aromático	3	190	2	0,3
KRATON D1101 BT	4	190	4	9
Reticulador	0,06	190	1	0,5
Catalisador	-	-	-	0,5
Componentes	Amostra 04 (%)	Temperatura de adição do CAP	Tempo de adição (mins)	Tempo total de dispersão
CAP50/70 REVAP	96	190	2	0
Óleo Aromático	3	190	2	0,3
KRATON D1101 BT	4	190	4	6
Reticulador	0,06	190	1	0,5
Catalisador	0,02	190	1	0,5

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, iremos avaliar os resultados encontrados das amostras preparadas na unidade piloto e avaliaremos o desempenho de cada uma delas.

4.1 Resultados

Foram formuladas quatro amostras de asfalto modificado com polímero SBS, com teor de 4%, para atender à especificação do tipo 60/85, aprovado pela Agência Nacional de Petróleo, constante na tabela 15:

Tabela 15: Quadro com especificação

ENSAIO	MÉTODO	UND.	ESPECIFICAÇÕES			
			50/65	55/75	60/85	65/90
Ponto de Amolecimento, mín	NBR6560	°C	50	55	60	65
Penetração (100g, 5s, 25°C)	NBR6576	Dmm	45-70	45-70	40-70	40-70
Dutidade a 25°C	NBR6293	Om	100mín	100mín	100mín	100mín
Viscosidade a 135°C, sp21, 20rpm	NBR15184	Qp	1500máx	3000máx	3000máx	3000máx
Viscosidade a 150°C, sp21, 50rpm	NBR15184	Qp	1000máx	2000máx	2000máx	2000máx
Viscosidade a 177°C, sp21, 100rpm	NBR15184	Qp	500máx	1000máx	1000máx	1000máx
Recuperação Elástica, 25°C	NBR15086	%	65mín	75mín	85mín	90mín
Ponto de Fulgor	NBR11341	°C	235mín	235mín	235mín	235mín
RIFOT, variação em massa	NBR15235	%	1,0máx	1,0máx	1,0máx	1,0máx
RIFOT, %recuperação elástica a 25°C original	NBR15086	%	80mín	80mín	80mín	80mín
RIFOT, %penetração original	NBR6576	%	60mín	60mín	60mín	60mín
Aumento do PA, °C	NBR6590	°C	6máx	7máx	7máx	7máx
Redução do PA, °C	NBR6590	°C	3máx	5máx	5máx	5máx
Separação de Fases	NBR15166	°C	5máx	5máx	5máx	5máx

Fonte: ANP, 2009.

Antes de iniciar a preparação das amostras modificadas com polímero SBS, avaliaram as características físico-químicas do cimento asfáltico (CAP50/70), procedente da refinaria da REVAP. Todos os resultados estão apresentados na tabela 16 abaixo:

Tabela 16: Resultados encontrados no CAP50/70

ENSAIOS	MÉTODO (c/ base em ASTM)	UNID.	ESPECIFICAÇÃO	RESULTADO	
				Antes do RTFOT	Depois do RTFOT
Penetração	D 5	mm	50 – 70	50	38
Ponto de amolecimento	D 36	°C	46 min.	51	57
Viscosidade Brookfield 135 GC-SP 21 20 RPM	D 4402	cp	274 mín	332	420
Viscosidade Brookfield 150 GC-SP21	D 4402	cp	112 min.	186	200
Viscosidade Brookfield A 177GC SP21	D 4402	cp	57 a 285	61,7	101
RTFOT Penetração Retida	D 5	%	55 min.	76,0	
RTFOT Aumento do Ponto de Amolecimento	D 36	°C	8 max.	6,0	
RTFOT Ductilidade	D 113	cm	20 min.	> 150	
RTFOT Variação em % massa	D 2872	%	0,5 max.	0,16	
Ductilidade a 25 GC	D 113	cm	60 min.	> 150	
Solubilidade no Tricloroetileno	D 2042	%	99,5 min	100,0	
Ponto de Fulgor	D 92	°C	235 min.	290	
Índice de suscetibilidade térmica	X 018	-	-1,5 a 0,7	- 1,15	-0,22
Densidade relativa a 20/4 GC	D 70	-	-	1,007	1,014
Separação Química SARA Iatroscan CCD/FID					
Saturados				9,8	10,7
Aromáticos	-	%	-	37,1	33,6
Resinas				35,3	40,2
Asfaltenos				17,8	15,4

O estudo comparativo entre as análises de separação química via “Iatroscan”, entre as amostras de CAP50/70 antes e após envelhecimento, indicaram uma pré-oxidação do material (figuras 78 e 79), Isto foi devido a quantidade de aromáticos que diminuiu em relação à quantidade inicial. Observa-se que, em parte, houve conversão para resinas, que apresentam peso molecular maior. Com isto, é possível explicar que o ensaio de penetração a 25°C diminuiu e o ponto de amolecimento aumentou consideravelmente, conforme tabela 16 acima, que indica os resultados encontrados. Em uma situação desta em campo, após o material ser usado, poderia haver problemas de durabilidade, já que sua plasticidade aliada à quantidade de óleo aromático, diminuiu, tornando sua consistência mais rígida e, de acordo com a susceptibilidade térmica do local (variação de temperatura), poderia ocasionar trinca ou fadiga.

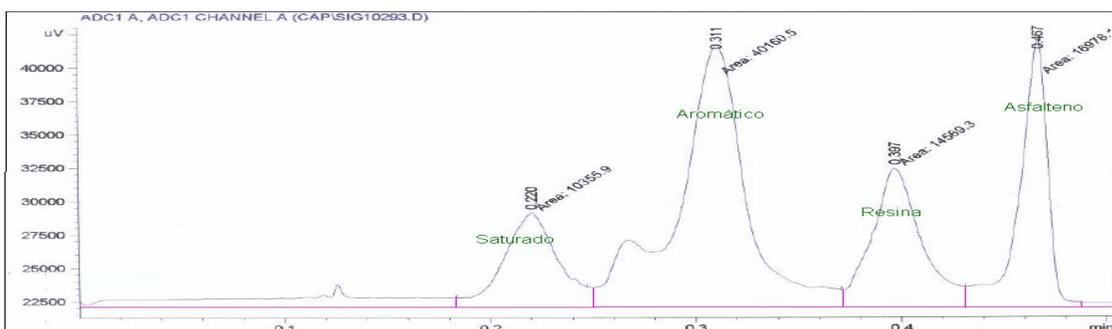


Figura 78: Análise de SARA antes do RTFOT.

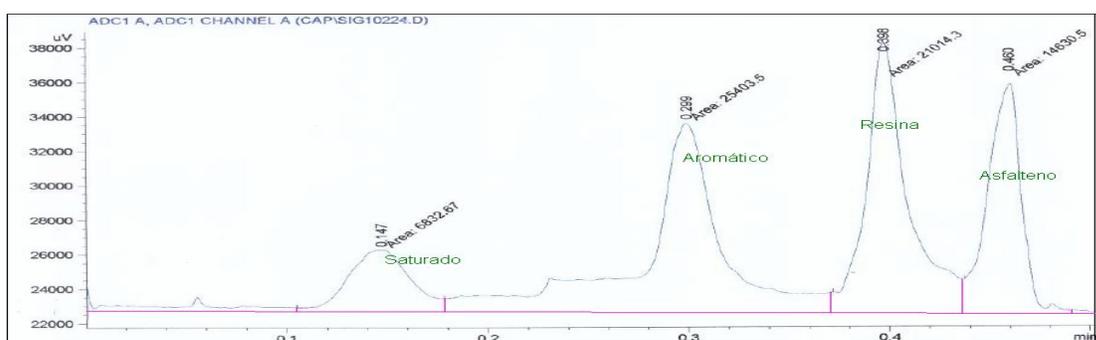


Figura 79: Análise de SARA após o RTFOT.

As amostras foram analisadas e os resultados estão apresentados na tabela 17:

Tabela 17: Resultados de amostras testes.

ENSAIO	MÉTODO	UNID.	ESPECIFICAÇÕES	Amostra			
				01	02	03	04
Ponto de Amolecimento, mín.	NBR 6560	°C	60	54	58	60	74
Penetração (100g, 5 s, 25°C)	NBR 6576	Dmm	40-70	39	55	58	59
Ductilidade a 25°C	NBR 6293	Cm	100 mín	>100	>100	>100	>100
Viscosidade a 135°C, sp 21, 20 rpm	NBR 15184	Cp	3000 máx	1380	1150	1250	1200
Viscosidade a 150°C, sp 21, 50 rpm	NBR 15184	Cp	2000 máx	850	640	620	791
Viscosidade a 177°C, sp 21, 100 rpm	NBR 15184	Cp	1000 máx	240	170	185	220
Recuperação Elástica, 25°C	NBR 15086	%	85 mín	60,5	78,0	83,0	91
Ponto de Fulgor	NBR 11341	°C	235 mín	290	292	295	298

Como a amostra 04 foi a que melhor se enquadrou na especificação de asfalto modificado com SBS tipo 60/85, seguiu-se com as análises após o Efeito de Calor e Ar, através da estufa de RTFOT, cujos resultados estão na tabela 18:

Tabela 18: Resultados encontrados no asfalto com SBS.

ENSAIO	MÉTODO	UND.	ESPECIFICAÇÕES	Amostra	
				Artes do RIFOT	APÓS RIFOT
			60/85		
Ponto de Amolecimento, mín.	NBR 6560	°C	60	74	75
Penetração (100g, 5s, 25°C)	NBR 6576	Dmm	40-70	59	50
Dutibilidade a 25°C	NBR 6293	Cm	100 mín	>100	>100
Viscosidade a 135°C, sp 21, 20 rpm	NBR 15184	Cp	3000 máx	1200	1400
Viscosidade a 150°C, sp 21, 50 rpm	NBR 15184	Cp	2000 máx	791	815
Viscosidade a 177°C, sp 21, 100 rpm	NBR 15184	Cp	1000 máx	220	250
Recuperação Elástica, 25°C	NBR 15086	%	85 mín	91,0	90,9
Ponto de Fulgor	NBR 11341	°C	235 mín	298	299
RIFOT, variação em massa	NBR 15235	%	1,0 máx	0,05	-
RIFOT, %recuperação elástica a 25°C original	NBR 15086	%	80 mín.	99,9	-
RIFOT, %penetração original	NBR 6576	%	60 mín	84,8	-
Aumento do PA, °C	NBR 6590	°C	7 máx	1,0	-
Redução do PA, °C	NBR 6590	°C	5 máx	-	-
Separação de Fases	NBR 15166	°C	5 máx	1,0	-

Em relação ao asfalto modificado, a variação em massa foi bem menor que a do CAP50/70, conforme tabelas 18 e 16 respectivamente; a modificação ideal de um ligante asfáltico por um polímero do tipo SBS linear, está relacionada a um equilíbrio entre as propriedades do SBS, como % de estireno (cerca de 30%), e as condições de mistura, como tempo e teor de polímero (4%). Para se obter uma mistura estável e com boas propriedades são necessários alguns cuidados, como, por exemplo, a adição de óleo aromático que ajudou na incorporação do polímero, cuidados como a temperatura de dispersão entre 180 a 190°C e tempo de incorporação de cerca de 8 horas. A susceptibilidade térmica do asfalto modificado foi superior ao CAP50/70, como é indicado nas figuras 80 e 81, observando que tanto o ponto de amolecimento, quanto a penetração, sofreram pouca variação, em relação ao asfalto modificado.

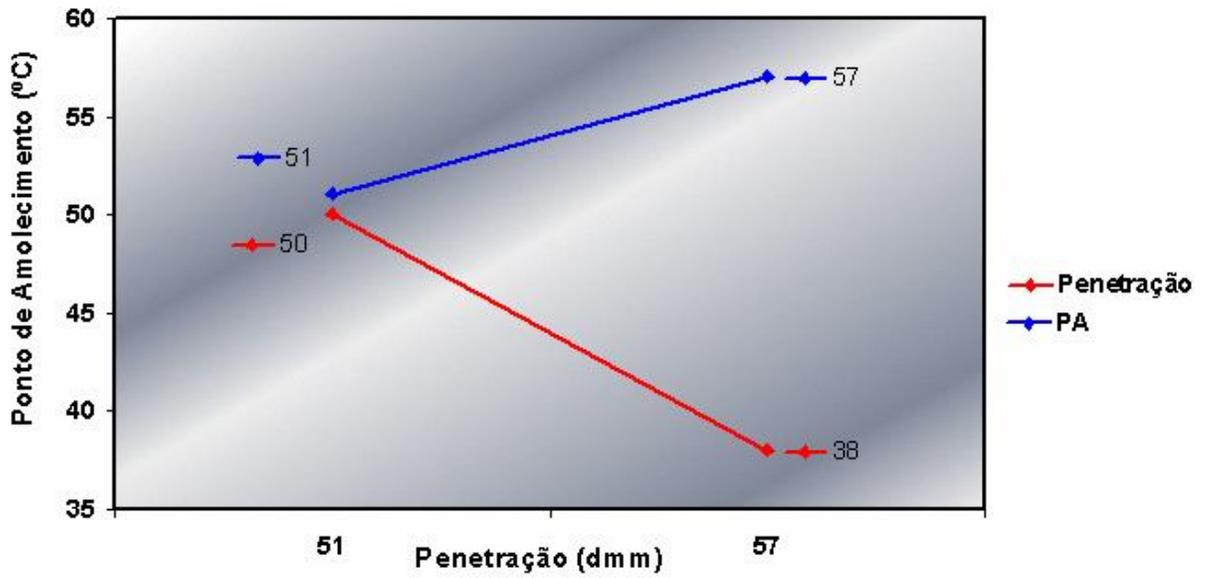


Figura 80: Efeito de envelhecimento sobre a amostra de CAP50/70.

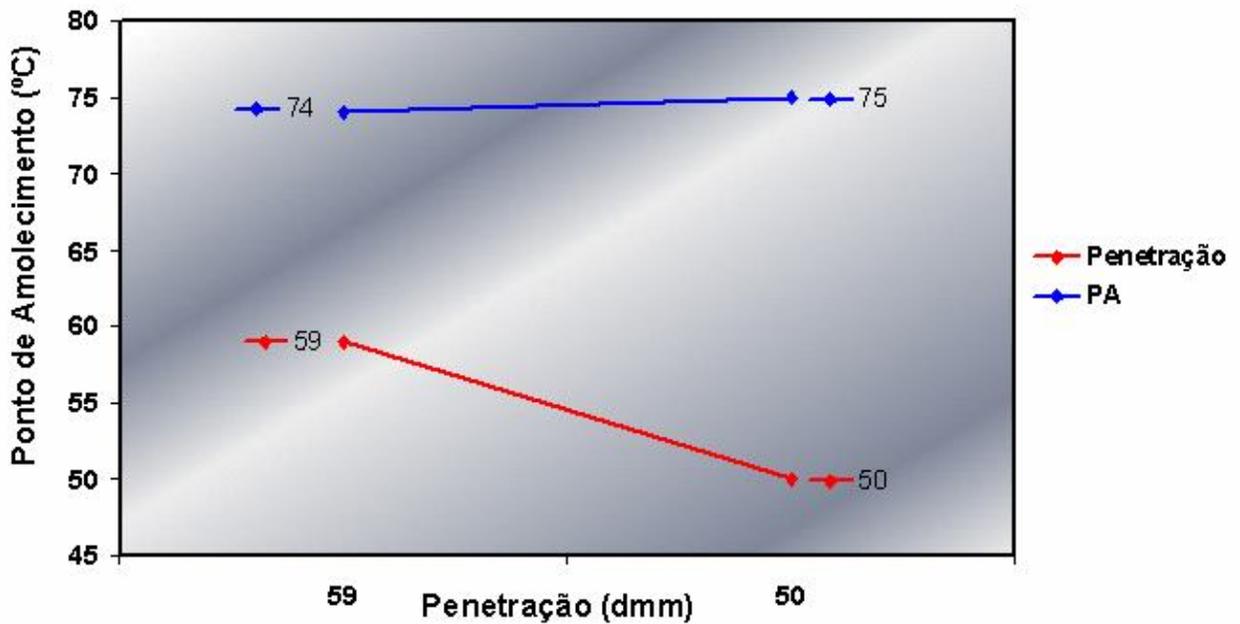


Figura 81: Amostra de Asfalto Modificado com SBS.

O gráfico 15 mostra o efeito da adição de polímero e do envelhecimento, através do ensaio de RTFOT, nas amostras de CAP50/70 e Asfalto Modificado com Polímero

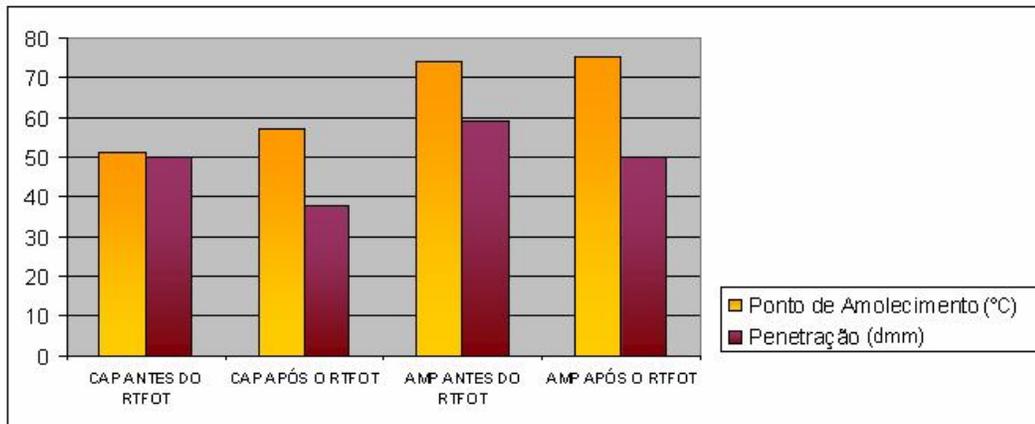


Gráfico 15: Efeito do envelhecimento no ensaio de RTFOT.

Segundo DNER (1996), as representações de penetrações e viscosidade versus temperatura, não caracterizam retas bem definidas, indicando mudança de susceptibilidade térmica a partir de uma determinada temperatura, que é diferente para cada produto, o que parece indicar a mudança de comando nas propriedades do sistema, passando do comportamento plástico do CAP50/70 para o comportamento elastomérico do SBS.

As figuras 82 e 83 mostram que a expectativa era pertinente, e os comportamentos, com raras desvios, são lineares para o CAP e uma curva para o asfalto modificado com polímero.

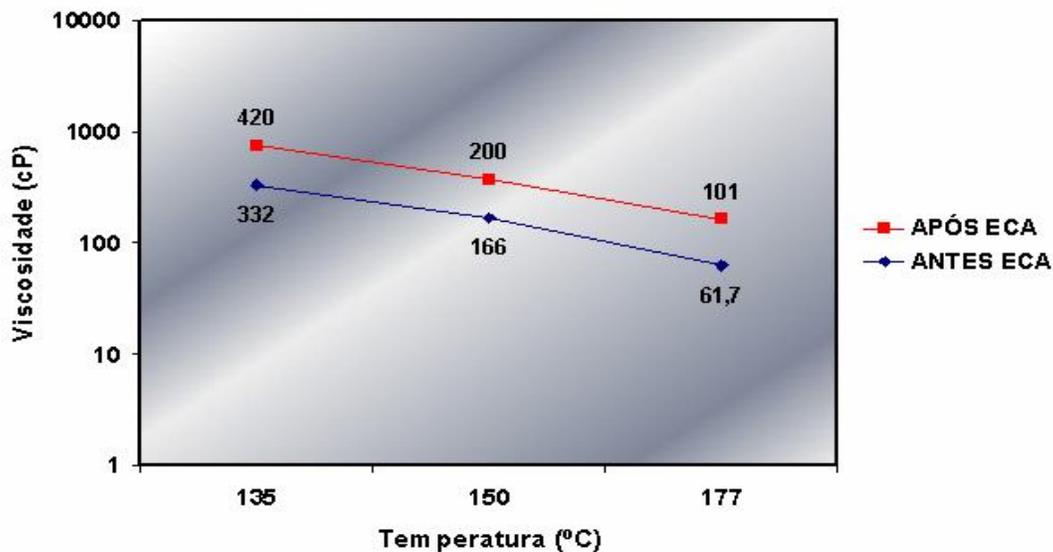


Figura 82: Efeito do envelhecimento sobre viscosidade das amostras de CAP50/70.

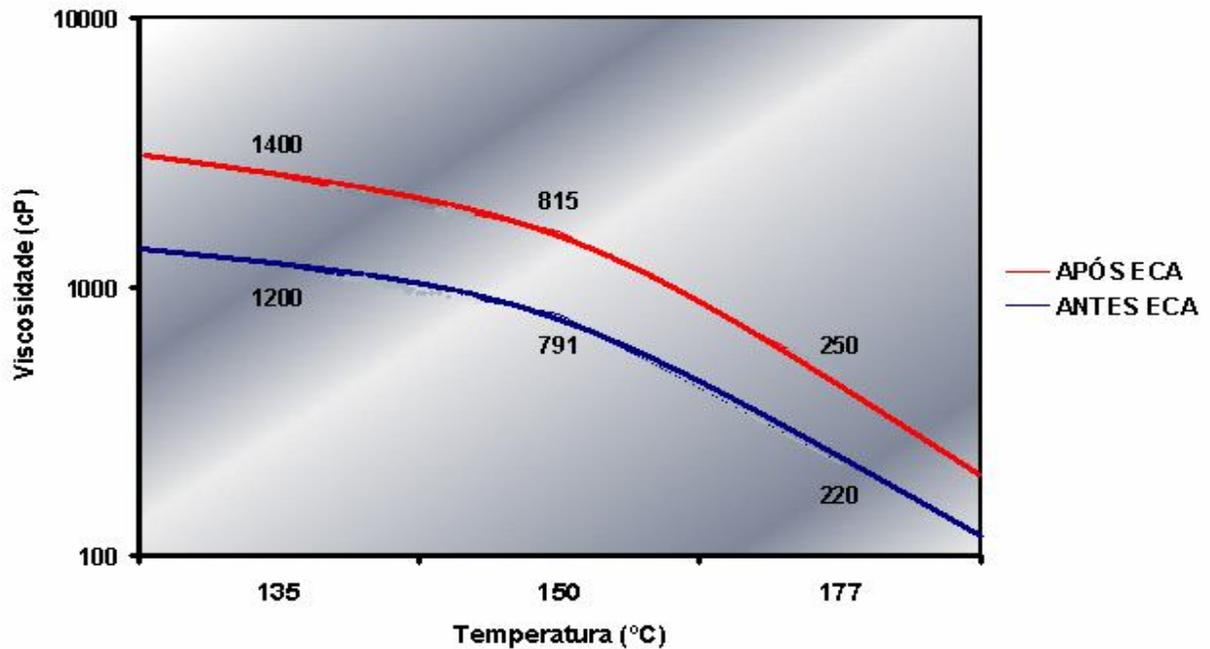


Figura 83: Envelhecimento sobre a viscosidade AMP.

Tanto o CAP50/70 quanto o Asfalto modificado (amostra 04) constituem um sistema coloidal líófilo. Suas partículas sólidas, sejam as micelas, sejam os domínios estirênicos, são altamente solvatados por camadas de meio intermicelar maltênico. A presença da grossa película do meio intermicelar entre as partículas faz com que o CAP, como qualquer sistema de coagulação, apresente comportamento altamente complicado no tocante à transferência de massa e calor no seu seio. Por essa razão, observou-se que foi importante uma boa termostatização nos ensaios de CAP.

Os próprios métodos de ensaio de penetração e de viscosidade exigem um período mínimo de termostatização, a fim de garantir que todo volume da amostra esteja na mesma condição térmica, ao se proceder ao ensaio. O ensaio, do ponto de amolecimento, é dinâmico, ou seja, é executado através de uma velocidade de aquecimento pré-determinada.

4.2 Discussões

A utilização do moinho de alto cisalhamento e não somente agitadores, reduziu o tempo para incorporação de SBS no asfalto, emprego de SBS em “pellets”, menor viscosidade a 135°C, significando menor temperatura de usinagem e compactação de resultados betuminosos e maior resistência ao envelhecimento dos asfaltos

modificados. Além disso, o valor mínimo de 85%, para ensaio de recuperação elástica das especificações propostas pelo DNER, significa a imposição de teores superiores em 4% de SBS, além do que não deveria constar uma especificação tão estreita de Índice de Suscetibilidade Térmica.

Os mecanismos de degradação dos pavimentos são: trincamento, deformações permanentes e as desagregações mecânicas.

Os trincamentos ocorrem devido à fadiga, responsável pelos efeitos cumulativos das repetições das cargas e conseqüentes deformações elásticas. A oxidação do ligante (devido ao envelhecimento por intemperismos), onde o pavimento torna-se mais rígido, leva ao trincamento. Observou-se, nos quadros, que a adição de polímeros diminui sensivelmente a variação em massa, ou seja, diminui o envelhecimento por intemperismos, quando comparado com o cimento asfáltico de petróleo.

Para a avaliação mecânica das misturas betuminosas foi utilizado um tipo de massa asfáltica chamado de SMA – Stone Matrix Asphalt (ou Matriz Pétreas Asfáltica). O SMA foi concebido na Alemanha em 1968, quando foi aplicada uma capa de rolamento de apenas 2 cm de espessura, composta por 75% de agregados de 5 - 8 mm, 15% de material de 0 - 2 mm, 10% de fíler mineral e 7% de ligante betuminoso, sob o peso total da mistura, segundo REIS (2002). Como a mistura asfáltica era aplicada em torno de 180°C, foram empregadas fibras orgânicas (de celulose), a fim de evitar o escorrimento do ligante asfáltico do agregado graúdo durante a usinagem, estocagem, transporte e aplicação da mistura SMA. Se não empregadas, ou se forem utilizadas de forma / dosagem inadequada, provavelmente, pontos de exsudação e de segregação da mistura serão observados na pista.

O SMA tem sido realizado principalmente em vias de tráfego intenso e/ou pesado e aeroportos, seja como camada de alta resistência e alta durabilidade, como para auxiliar na aderência em pista molhada, na diminuição efetiva do spray ou borrfio de água pelos pneus, na redução da reflexão de luzes de faróis em noites chuvosas, e na redução de ruídos, principalmente próximo das áreas urbanas.

Segundo REIS (2002), no SMA os agregados graúdos representam o resistente esqueleto mineral da estrutura, semelhante à camada porosa de atrito (CPA). Conforme mostra a figura 84, a diferença básica é que a mistura CPA necessita um menor conteúdo de argamassa para preencher seus vazios, permanecendo um volume residual de vazios com ar, em média, de 20%. A principal diferença entre a mistura

SMA e o concreto betuminoso usinado a quente – CBUQ convencional, é a descontinuidade da curva granulométrica resultando em maior volume de vazios no agregado mineral.

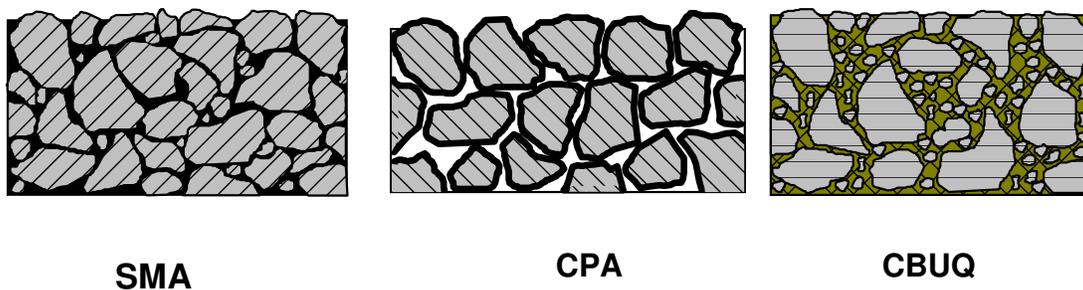


Figura 84: Perfis comparativos das misturas asfálticas.

Fonte: REIS, 2002.

A figura 85 mostra os componentes da mistura seca de SMA: pó de pedra, pedrisco, brita $\frac{1}{2}$, filler mineral e fibra de celulose.



Figura 85: Componentes da mistura de SMA.

Tabela 19: Composição da mistura seca.

MATERIAL	PORCENTAGEM
Brita ½	10.0
Pedrisco	56.8
Pó de Pedra	29,9
Fibra de Vidro	0,3
Fíler Mineral	3.0

A graduação resultante do traço obedece à faixa granulométrica D-8 da comunidade europeia (*European Standard*), para o SMA. A tabela 20 indica as porcentagens de material passante nas peneiras para composição do traço de SMA da amostra de CAP50/70 e asfalto modificado com polímero a 4% de SBS.

Tabela 20: Traço de SMA.

PENEIRAS	TRAÇO (%)	FAIXA D8 (%)		TOLERÂNCIA (%)
		Limite Inferior	Limite Superior	
12,7mm : ½"	100	100.0	100.0	+/- 4.0
9,5mm : 3/8"	99.7	90.0	100.0	+/- 4.0
4,8mm : n ^o 4	33.5	25.0	45.0	+/- 3.0
2,0mm : n ^o 10	27.8	20.0	30.0	+/- 3.0
0,074mm : n ^o 200	8.2	8.0	12.0	+/- 2.0

A figura 86 indica a graduação de SMA estudado, enquadrado na faixa D-8 da comunidade europeia, que é fundamental para garantir a descontinuidade da curva granulométrica entre as peneiras n^o 04 e n^o10, e uma alta porcentagem de fíler para obtenção de mistura impermeável, porém de macrotextura adequada para proporcionar alta drenabilidade superficial e alta aderência pneu/pavimento, em pista molhada.

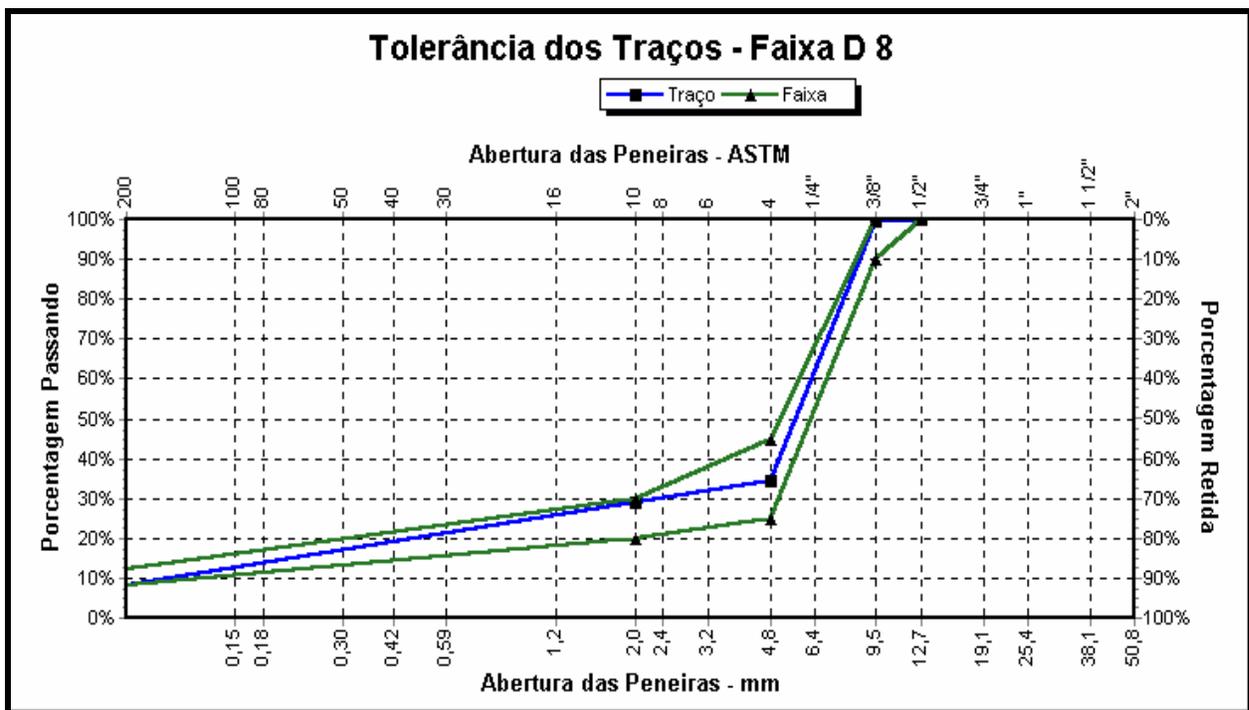


Figura 86: Graduação de SMA da amostra em estudo.

De acordo com os resultados obtidos na tabela 21, a adição de polímero SBS no CAP reduz consideravelmente os afundamentos, em relação ao CAP50/70, pois a adição de SBS ao CAP altera as propriedades de consistência e reológicas do ligante asfáltico, de modo que estas ações combinadas reflitam em um menor valor de deformação permanente (para 30.000 ciclos).

Tabela 21: Avaliação Mecânica das Misturas Betuminosas

ENSAIO	CAP 50/70	AMP – SBS	ESPECIFICAÇÕES
Densidade Aparente, kN/m ³	23,10	23,25	-
Estabilidade Marshall, kgf	1037	1158	-
Módulo Resiliente Compressão diametral, MPa	3800	3600	-
Relação Resistência Tração, %	125,0	112,0	Mín.70,0
Deformação Permanente, para 30000 ciclos, %	12	8	-

A figura 89 ilustra os resultados do ensaio a 60°C para duas misturas asfálticas realizada no simulador de tráfego de laboratório tipo LCPC na USP, uma com ligante CAP50/70 REVAP, conforme figuras 87(a) e 87(b), e a outra com asfalto modificado com 4% de polímero SBS, conforme figuras 87(c) e 87(d).

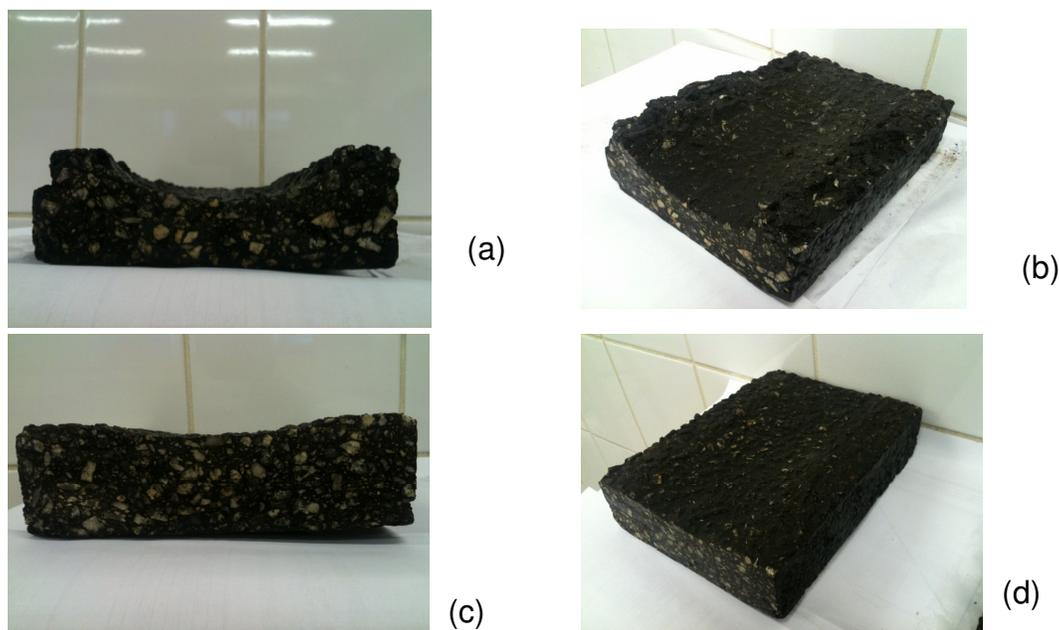


Figura 87: Ensaio de trilha de roda no LCPC

Na figura 88, a deformação permanente aos 8.000 ciclos da mistura com asfalto CAP50/70 ultrapassou o percentual de afundamento limite da roda, apresentando um resultado de 12%, demonstrando que, embora o asfalto apresente uma determinada plasticidade e flexibilidade, não foi suficiente para suportar a carga solicitada. A massa asfáltica que utilizou o asfalto modificado com polímero a 30.000 ciclos foi de cerca de 8%, que é um resultado bom, demonstrando a resistência à formação de afundamentos deste tipo de revestimento asfáltico, devido a alta elasticidade apresentada no ligante, cerca de 91,0% conforme mostrado anteriormente na tabela 18. Com isso, o asfalto modificado pode ser viabilizado com suas utilizações em camada de revestimento, para vias de alto volume de tráfego, conforme recomendação francesa; já o ligante asfáltico CAP50/70 REVAP disponível nas regiões sul e sudeste do Brasil, está acima do máximo admissível pelas especificações europeias.

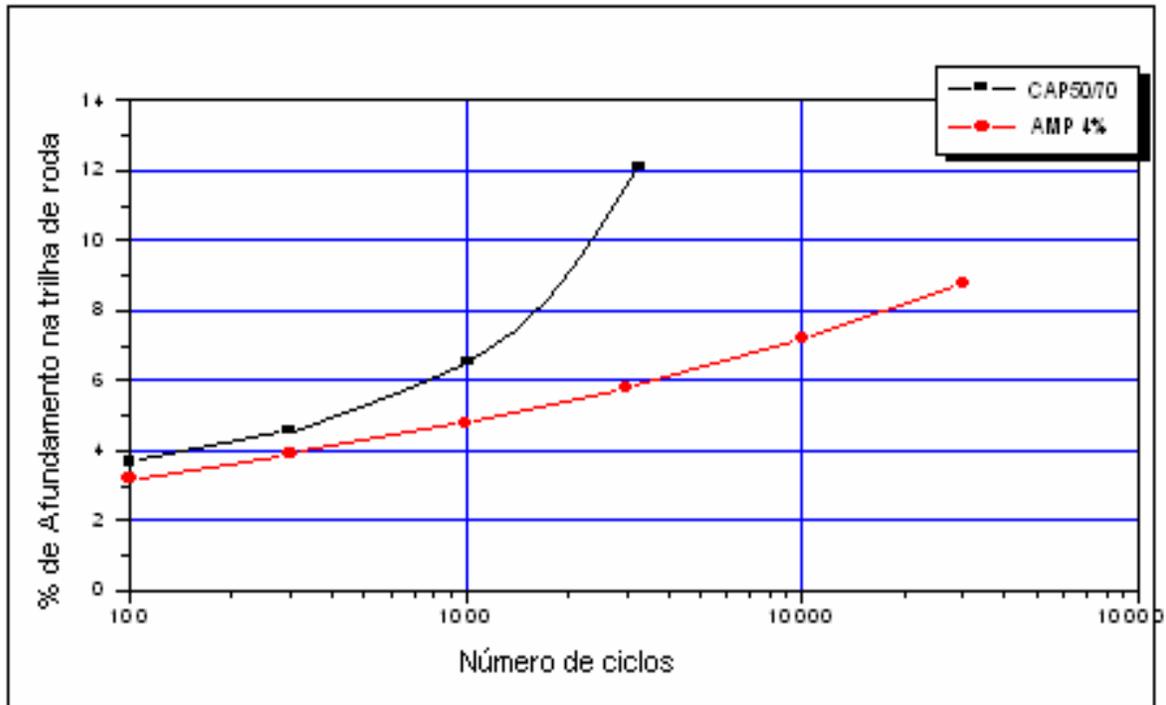


Figura 88: Ensaio de simulador de tráfego.

As deformações permanentes que ocorrem por afundamento nas trilhas de roda e ondulações no revestimento asfáltico (associados a elevadas temperaturas) causam irregularidades longitudinais, afetando a dinâmica das cargas, qualidade do rolamento, acúmulo de água e risco à segurança dos usuários.

A desagregação pode ser definida como a perda de agregado superficial, devido à perda de coesão ou pela perda de adesão do par agregado/ ligante, na presença de água. Na relação resistência à tração o menor valor obtido com o asfalto modificado com SBS mostra que são resistentes à ação deletéria da água e resistência à ruptura. O ensaio de módulo de resiliência à compressão diametral confirma que o ligante modificado continuou apresentando flexibilidade.

O módulo resiliente à compressão diametral e a relação resistência à tração das amostras foram realizados a 25°C, e a figura 89 mostra os resultados obtidos.

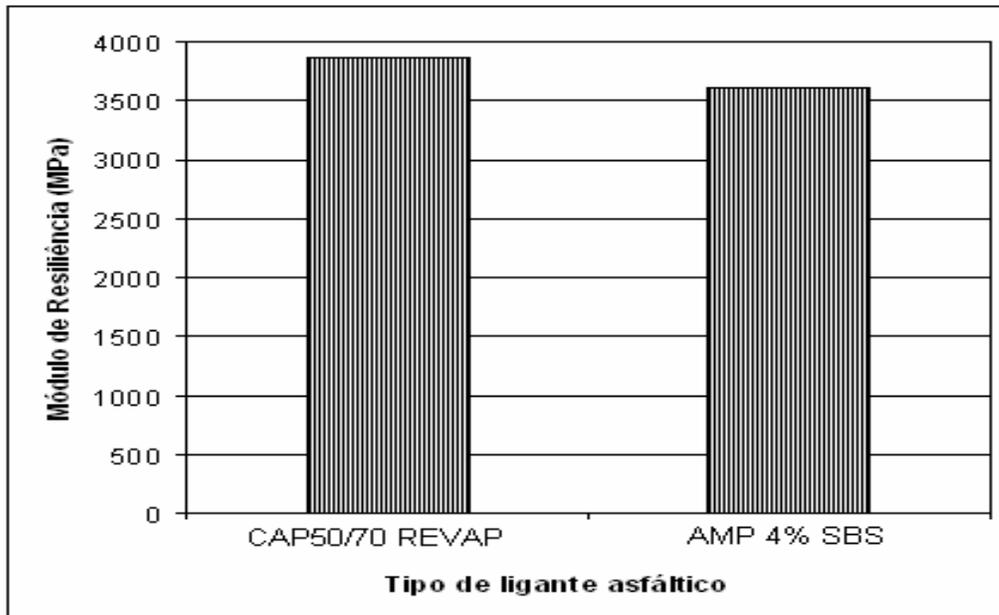


Figura 89: Valores de módulo de resiliência das misturas.

Comparando-se os valores de módulo de resiliência e relação de resistência à tração, o menor valor encontrado para a mistura asfáltica com asfalto modificado indica melhor comportamento mecânico, garantindo uma combinação de alta flexibilidade com elevada resistência à tração. No caso da mistura asfáltica com CAP50/70 REVAP, o mesmo indicou que o pavimento terá problemas de fadiga, ou seja, de fissuras com o tempo.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Este trabalho de pesquisa pôde concluir que:

- Os ensaios para avaliação de comportamento mecânico, principalmente no simulador de tráfego tipo LCPC, mostraram que a modificação do ligante asfáltico por polímero SBS reduz consideravelmente os afundamentos em trilhas de roda, em relação ao cimento asfáltico de petróleo CAP50/70; é necessário ressaltar que, nas condições climáticas prevalentes na maior parte do território brasileiro, as temperaturas de trabalho e máximas superam aquelas constatadas na maior parte dos países europeus;
- O aumento da resistência à deformação permanente é proporcional ao grau de modificação das propriedades de consistência e reológicas do ligante asfáltico, provavelmente em função do teor de polímero SBS utilizado;
- A adição de óleo aromático ao CAP50/70 da REVAP mostrou-se compatível com a adição de SBS, melhorando o tempo de incorporação de todos os aditivos, inclusive o próprio SBS. Este, por sua vez melhorou todas as suas propriedades, principalmente o Índice de Susceptibilidade Térmica. A sua micromorfologia e compatibilidade também foram boas, demonstrando que, durante a estocagem em tanques, o produto pode ficar de 5 a 7 dias sem agitação, necessitando apenas no sétimo dia de uma circulação e agitação, de modo a garantir sua dispersão, sem que ocorra separação de fases.
- Envelhecimento de ligantes asfálticos puros é influenciado pelos intempéries, como chuva, sol, ar e calor. Estes influenciam, no mecanismo de envelhecimento de ligantes asfálticos de maneira diferente, conforme a composição química e estrutura do ligante estudado. Para o ligante CAP50/70 estudado, ocorreu maior formação de aglomerados de resinas após o ensaio de efeito de calor e ar, sendo esta evolução continua observado nas propriedades físico-químicas como penetração menor em relação ao original e aumento do ponto de amolecimento, por exemplo. Para o ligante modificado, a exposição ao calor e ar não tem o efeito significativo que o CAP50/70, pois se observou uma diminuição da penetração e um pequeno aumento do ponto de amolecimento. Estas diferenças são atribuídas ao rearranjo reológico que o material asfáltico sofreu após a adição de SBS, diferente do CAP50/70,

traduzida por diferentes teores de metais, os quais participam do processo de envelhecimento como foto-catalisadores. As condições envolvidas no processo de obtenção, além de sua estrutura coloidal na origem também, são fatores que podem estar associados aos diferentes mecanismos observados. Devido à complexidade deste material, sabe-se que as diferenças no envelhecimento destes dois ligantes estudados não devem ser associadas apenas a um efeito isolado e, sim, a um conjunto de fatores.

- A utilização da unidade-piloto, nos experimentos na modificação de ligantes asfálticos, mostrou ser um equipamento muito útil, sendo possível avaliar efeitos individuais e de interação sobre as propriedades finais do ligante modificado, além de permitir maior confiabilidade dos resultados.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

De acordo com os resultados encontrados, são feitas as seguintes recomendações de estudo nesta área:

- Desenvolvimento de polímero específico de preço competitivo, para uso rodoviário pelos fabricantes de polímero de mercado brasileiro.
- Construção e monitoramento de trechos experimentais com asfaltos modificados por polímeros.
- Desenvolvimento de modificação de asfaltos com polímeros reciclados.
- Desenvolvimento de agentes que reduzem a quantidade de polímero na formulação e apresentam, no mínimo, a mesma qualidade que os modificados SBS.
- Desenvolvimento de formulações de asfaltos modificados com SBS e nanocompósitos, avaliando suas propriedades físico-químicas e estabilidade.
- Desenvolvimento de asfaltos modificados híbridos com SBS e outros polímeros, como EVA, pó de pneu moído.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEDA – **Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Asfaltos. Manual Básico de Emulsões Asfálticas. Soluções para Pavimentar sua Cidade.** Rio de Janeiro. ABEDA, 2001.

ABEDA – **Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Asfaltos.** Disponível em: www.abeda.org.br, 2010.

ADAMS W.L., FRIZZELL C., FULTON R., US Patent 4738723 (1985).

AFNOR – ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION. NF P98-250-2: **preparation des mélanges hydrocarbonés:** partie 2: compactage des plaques. Paris, 1991a.

AFNOR – ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION. NF P98-253-1: **deformation permanente des mélanges hydrocarbonés:** partie 1: essai d'orniérage. Paris, 1991b.

AFNOR – ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION **Spécifications des bitumes routiers:** NF EN 12591. Paris, 1999.

AIREY G. D., RAHIMZADEH B. E COLLOP A. C., **Journal of the Association of Asphalt** (2003).

ALGET K. H., *Journal of Applied Polymer Science*, v. 9, p. 3389 (1965).

AMARAL S. C., **Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo**, São Carlos (2000).

ANP – Agência Nacional do Petróleo (2009) **Dados Estatísticos – Vendas de Combustíveis.** Disponível em: www.anp.gov.br.

ANTT – Agência Nacional dos Transportes Terrestres. Relatório 2009. Disponível em: www.antt.gov.br.

ANDERSON D.A. **Rheology and fracture properties of asphalt cement as related to the dispersed polar fluid model for asphalt microstructure**. In: EUROBITUME, 1991, Roma. Proceedings of Workshop – The chemical components and structure of asphaltic materials, 1991.

ANDERSON D.A. & CHRISTENSEN D.W. **Chemical-physical property relationships for asphaltcements and the dispersed polar fluid model**. American Chemical Society preprints – Division of Fuel Chemistry. v.37, n3 e 4, p. 1279-1291, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR 6560; **Determinação do Ponto de Amolecimento**, Rio de Janeiro, 2008. 5p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR 6576; **Determinação da Penetração**, Rio de Janeiro, 2007. 7p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR 15184; **Determinação de Viscosidade de Asfalto em Temperaturas Elevadas Usando um Iscosimtero Rotacional**, Rio de Janeiro, 2008. 4p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR 6293; **Determinação da Ductilidade**, Rio de Janeiro, 2001. 6p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR 11341; **Derivados de Petróleo - Determinação dos Pontos de Fulgor e Combustão em Vaso Aberto**, Rio de Janeiro, 2008. 16p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR 15086; **Materiais Betuminosos - Determinação da Recuperação Elástica pelo Ductilômetro**, Rio de Janeiro, 2006. 4p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR 15166; **Asfalto Modificado – Ensaio de Separação de Fase**, Rio de Janeiro, 2004. 2p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR 15235; **Materiais asfálticos - Determinação do Efeito de Calor e Ar em uma Película Delgada Rotacional**, Rio de Janeiro, 2006. 8p.

ASTM, Annual Book of ASTM **Standards Specification, section four construction, vol. 04.03, road and paving materials; vehicle-pavement systems**, 2009. 1645p.

ASTMD4402, **Standard Test Method for Viscosity Determinations of Unfilled Asphalts Using the Brookfield Thermosel Apparatus**. American Society for Testing and Materials (2002).

ASTM D58 92, **Annual Book of Standard Specification for Type IV Polymer-Modified Asphalt Cement for Use in Pavement Construction**. American Society for Testing and Materials (1996).

ASTM D5976, **Standard Specification for Type I Polymer-Modified Asphalt Cement for Use in Pavement Construction**. American Society for Testing and Materials (1996).

ASTM D6084, **Annual Book of Standard Test Method for Elastic Recovery of Bituminous Material by Ductilometer**. American Society for Testing and Materials (2004). Bahia H. U., Hanson, D. I. Project NCHRP 9 – 10 – Superpave Protocols for Modified Asphalt Binders, TRB (2000).

ASTMD6373, **Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder**. American Society for Testing and Materials (1999).

BAHIA H. U., HANSON, D. I. Project NCHRP 9 – 10 – **Superpave Protocols for Modified Asphalt Binders**, TRB (2000).

BAHIA H. U., HISLOP W. P., ZHAI H. E RANGEL A., Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, v. 67, p. 1 (1998).

BAHIA H. U., ZHAI H., BONNETTI K. E S. KOSE. Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, v. 68, p. 1 (1999).

BARNES H. A., HUTTON J. F. E WALTERS K., An Introduction to Rheology, Elsevier, Amsterdam (1989).

BERNUCCI L. B., MOTTA L. M. G., CERATTI J. A. P. E SOARES J. B.; Pavimentação Asfáltica Formação Básica para Engenheiros, Rio de Janeiro, 2008.

BONDOC A. E HORNER C. J., US Patent 5717012 (1995).

BOUDEVIN B., PIETRASANTA Y. E ROBIN J. J., Bitumen-Polymer blends for coatings applied to roads and public constructions – Progress in organic coatings, p. 221 (1989).

BRETAS R. E. S. E D'AVILA M. A., **Reologia de Polímeros Fundidos**. Ed. da UFSCar, São Carlos, São Paulo, Brasil (2000).

CANEVAROLO JR, S.V.; Ciência dos polímeros – Um texto básico para Tecnólogos e Engenheiros. Artliber Editora, São Paulo – SP, 2002

CHEUNG C. Y. E CEBON D., Journal of Materials in Civil Engineering, p. 117 (1997b).

CHEUNG C. Y. E CEBON D., Journal of Rheology, p. 45 (1997c).

CNT – CONFEDERAÇÃO NACIONAL DE TRANSPORTES – Pesquisa Rodoviária. Disponível em www.cnt.org.br, (2009)

DNER – DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. ME 078/94: agregado graúdo: adesividade a ligante betuminoso. Rio de Janeiro, 1994

DNER – DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS E RODAGEM; **Pesquisas de Asfaltos Modificados por Polímeros. Diretoria de Desenvolvimento Tecnológico**, tomo II, 1ª ed., Rio de Janeiro, junho de 1998.

HEUKELOM, W. **A bitumen test data chart for showing the effect of temperature on the mechanical behaviour of asphaltic bitumens**. Journal of the Institute of Petroleum. V. 55, nº 546, p. 404-417, 1969.

HVEEM, F. N., ZUBE, E., SKOG, J. **Proposed new tests and specifications for paving grade asphalts**. Proceedings. Association of Asphalt Paving Technologists. AAPT, 1963.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO – IBP. **Informações Básicas sobre Materiais Asfálticos. Comissão de Asfalto**; 6ª ed., Rio de Janeiro, maio de 2000

JAMES COX AND SONS, Inc. **Asphalt Testing Equipment**, Disponível em www.jamescoxandsons.com, 2009.

JPK INSTRUMENTS , **Nanotechnology for Life Science**. Disponível em www.jpk.com/sbs-triblock-copolymer.166.en.html, 2010.

KNOTERUS J. **La longevité des bitumes mesurée par absorption d'oxygène. Bulletin des Laboratoires de Ponts et Chaussées.**, v.68, p.125-140, 1973

KRATON, SBS modified asphalt mixes, **A cost beneficial solution for roads under heavy traffic and severe climatic conditions**, paper, K00069PAa-00E, April of 2000.

KRATON, Kraton D **polymer as modifier in bituminous paving for roads**, Fact Sheet, Europe and Africa, April of 2002.

LEITE F. M. L. E TONIAL I. A., **Qualidade dos Cimentos Asfálticos Brasileiros Segundo as Especificações SHRP**, 12º Encontro de Asfalto do Instituto Brasileiro de Petróleo (1994).

LEITE F. M. L., TONIAL I., CONSTANTINO R. S., GONÇALVES M.L A. e BASTOS A. R., **Qualidade dos Cimentos Asfálticos Brasileiros Segundo as Especificações SHRP**, 13º Encontro de Asfalto do Instituto Brasileiro de Petróleo (1996).

LEITE L. F. M., CONSTANTINO R. S.E GONÇALVES M.L, **Avaliação da Faixa de Plasticidade e Viscoelasticidade de Asfaltos Modificados por Polímero**. 14º Encontro de Asfalto do Instituto Brasileiro de Petróleo (1998).

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

LEITE, L. F. M., **Estudos de Preparo e Caracterização de Mistura Asfálticas Modificados por Polímero**, Tese de. Doutorado, Instituto de Macromoléculas (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), p.09, (1999).

LEITE L. F. M., **Logística de Produção dos Ligantes Asfálticos e Nova Especificação Brasileira para o CAP**. XVIII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, Florianópolis (2004).

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

LUCENA M. C. C., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará (2001).

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

MALDONADO P., DAYRE H. E HAGENBACH G., **Processo para Preparação de Composições Fluidificadas de Betume-Polímero e Composições Assim Obtidas, Patente** francês N°7818534 (1978).

MANO E. B. E MENDES L. C., **Introdução à Polímeros**, Editora Edgard Blücher Ltda (2001).

MARCILLA A., REYES-LABARTA J. A. E SENPERE F. J., Polymer, v. 42, p. 5343 (2001).

MARTIN J. R. E WALLACE H., A. Design and Construction of Asphalt Pavements, New York: McGraw-Hill Book Company (1958).

MASSON J. F., PELLETIER L. E COLLINS P., Journal of Applied Polymer Science v. 79, p.1034 (2001).

PINTO, S. **Estudo do Comportamento à Fadiga de Misturas Betuminosas e Aplicação na Avaliação Estrutural de Pavimentos**. 1991. 478 f. Tese (Doutorado) – Coordenação dos Programas de Pós-graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1991.

REIS, R.M.M.; **Asfalto Modificado com Polímero – Tecnologia de Ponta para Prolongar a Vida dos Pavimentos Asfálticos**. 3ª edição. Publicação da Ipiranga Asfaltos S/A, São Paulo, julho de 1999.

REIS, R.M.M.; **Revestimento Asfáltico tipo SMA para Alto Desempenho em Vias de Tráfego Pesado**. Dissertação de Mestrado, São Paulo, 2002.

RESOLUÇÃO ANP N° 19 DE 11/07/2005 DOU 12/07/2005 Republicada 13/07/2005 – Retificada DOU 25/07/2005 –Retificada 17/03/2006

SHELL. The Shell bitumen handbook. 5. ed. London: Thomas Telford, 2003.

TIMOSHENKO, S.P.; GOODIER, J.N. **Theory of elasticity**. New York: McGraw-Hill, 1951.

VASCONCELOS, K.L. **Comportamento mecânico de misturas asfálticas a quente dosadas pelas metodologias Marshall e Superpave com diferentes granulometrias**. 2004. 149 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Mestrado em Engenharia de Transportes, Universidade Federal do Ceará, 2004.

TONIAL, I. A., BASTOS, A. C. R. **Rotas de Produção de Asfalto. Relatório interno Petrobras, 1995**

WHITEOK, D.; **The Shell Bitumen Handbook**. U.K. – England, 1990

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

ZENKE, G. **Zur theorie der polymer modifizierten bitumen. Das Stationare Mischwerk**, nº5, may of 1979, p. 7-20.