

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

HELOISE SASSO TEIXEIRA



ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA MODIFICADA
EMPREGANDO OS POLÍMEROS ELASTOMÉRICOS LÁTEX DE BORRACHA
NATURAL (NRL) E ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO (SBS) EM SUA
COMPOSIÇÃO

CURITIBA

2018

HELOISE SASSO TEIXEIRA

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA MODIFICADA
EMPREGANDO OS POLÍMEROS ELASTOMÉRICOS LÁTEX DE BORRACHA
NATURAL (NRL) E ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO (SBS) EM SUA
COMPOSIÇÃO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof^ª. Dra. Thaís Helena Sydenstricker Flores-Sahagun
Coorientador: Prof. Dr. Harrison Lourenço Corrêa.

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

T266e Teixeira, Heloise Sasso
 Estudo e caracterização de pavimentação asfáltica modificada empregando os polímeros
 elastoméricos látex de borracha natural (NRL) e estireno-butadieno-estireno (SBS) em sua composição /
 Heloise Sasso Teixeira. – Curitiba, 2018.
 98 p. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Orientadora: Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun.
Coorientador: Harrison Lourenço Corrêa.

1. Pavimentação asfáltica. 2. Látex de borracha natural. 3. Estireno-butadieno-estireno. 4. Ligantes
asfálticos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Flores-Sahagun, Thais Helena Sydenstricker.
III. Corrêa, Harrison Lourenço. IV. Título.

CDD: 628.85

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

TERMO DE APROVAÇÃO

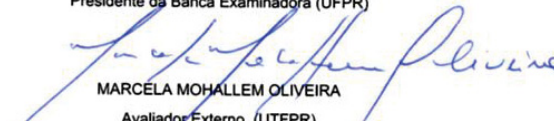
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de HELOISE SASSO TEIXEIRA intitulada: **ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA MODIFICADA EMPREGANDO OS POLÍMEROS ELASTOMÉRICOS LÁTEX DE BORRACHA NATURAL (NRL) E ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO (SBS) EM SUA COMPOSIÇÃO**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Fevereiro de 2018.


THAIS HELENA SYDENSTRICKER FLORES-SAHAGUN

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA

Avaliador Externo (UTFPR)


MARIA JOSÉ JERÔNIMO DE SANTANA PONTE

Avaliador Externo (UFPR)

Dedico esta conquista aos meus pais
Alessandra e Max Tedi, e à minha irmã
Isabelle.

AGRADECIMENTOS

O sucesso desta pesquisa deve-se ao esforço, trabalho, apoio e ajuda de muitas pessoas, das quais sou imensamente grata.

Primeiramente, agradeço a Deus por me guiar na estrada da vida, me iluminando a cada desafio que me proponho a aceitar.

Agradeço à minha orientadora, Prof^a. Dra. Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun por oferecer sua orientação e disponibilidade de realizar esta pesquisa. Ao Prof. Dr. Harrison Lourenço Corrêa pela sua dedicação, conhecimento e orientações com este estudo.

Agradeço aos membros da banca de qualificação e defesa, Prof. Dr. Mauricio Lipiensi, Prof. Dr. Haroldo Ponte, Prof^a. Dra. Marcela Mohallem Oliverira e Prof^a. Dra Maria José J. de Santana Ponte, pelas contribuições com este trabalho e disponibilidade.

Agradeço à Prof^a. Daniane Vicentini, responsável do Laboratório de Pavimentação Professor Armando Martins Pereira (LAMP) da UFPR, por permitir e incentivar a realização dos ensaios. Aos professores Andrea Ryba e Joe Villena, por seus conhecimentos e por me ajudarem com os ensaios no início desta pesquisa. Também agradeço a Fernanda Gadler, que se disponibilizou a me ajudar durante seu mestrado.

Agradeço ao Cleverson e ao Elisson, do Laboratório de Reologia da UERJ por me receberem no Rio de Janeiro e se disponibilizarem a ajudar com os ensaios reológicos. Também ao pessoal do Laboratório de Engenharia e Tecnologia de Petróleo e Petroquímica (LETPP) da UERJ, pelos ensaios realizados.

Agradeço aos técnicos: do Laboratório de Análises Minerais e Rochas (LAMIR), do Laboratório Multiusuário do Departamento de Química da UFPR e do Centro de Tecnologias Avançadas em Fluorescência (CTAF).

Agradeço ao Engenheiro Lincoln Salgado da Construtora SAMP, por disponibilizar as amostras de cimento asfáltico utilizadas nesta pesquisa. Ao Hélio Rodrigues da Euroflex – Argamassas e Rejuntas pelas amostras de agregados. Ao Matheus Pereira, pai da minha amiga Maria Augusta, por fornecer a amostra de cimento asfáltico utilizada nos ensaios preliminares.

Agradeço aos meus pais, Alessandra e Max Tedi, que além da vida e do amor incondicional, me incentivam a seguir meus sonhos e me apoiaram a todo momento durante esses últimos dois anos. Amo vocês!

À minha irmã, Isabelle, pelo companheirismo de todo dia, pelo apoio sentimental e psicológico, pelas suas inúmeras preocupações comigo. Também por dedicar do seu tempo livre e escasso, para ler e corrigir gramaticalmente esta dissertação. Você é sensacional!

Ao Vinicius, meu namorado, por todo amor, força, apoio e conselhos que me ofereceu durante este período. Obrigada também por colocar a “mão na massa” e me ajudar com as amostragens, misturas etc. Sem seu suporte não seria possível chegar até aqui!

Agradeço aos meus amigos que acompanharam minha caminhada, cada um de uma maneira especial. Sou especialmente grata a Maria Augusta que mesmo longe me ouviu nos momentos de dificuldade e que me ajudou com livros, amostras etc. Agradeço a Jhully pela amizade, companheirismo e ajuda nos momentos finais da pesquisa, se disponibilizando a me acompanhar no laboratório.

Agradeço aos amigos que fiz durante esse período. Em especial a amizade da Luiza que compartilhou comigo dos piores aos melhores momentos, sempre com um bom humor e um sorriso no rosto e que, apesar do pouco tempo, a considero minha irmã de alma e coração!

Agradeço aos colegas Eduardo e Eclesielter pelos trabalhos realizados juntos. Ao Tiago que ofereceu sua ajuda no início das pesquisas e ao Felipe pelas dicas,

conselhos e empréstimos de materiais. Obrigada por compartilharem seus conhecimentos comigo!

Agradeço à Universidade Federal do Paraná pela infraestrutura, professores e acolhimento.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais pela oportunidade.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado, auxiliando o desenvolvimento desta pesquisa.

A todos que de uma maneira ou de outra estiveram presentes nesta pesquisa, o meu...

Muito Obrigada!

“O Saber se aprende com os Mestres. A Sabedoria com a Vida.”

(Cora Coralina, 1983)

RESUMO

A malha rodoviária é a principal via de transporte brasileira. Considerando que as rodovias pavimentadas possuem alto custo de manutenção, associado aos elevados índices de acidentes veiculares, muitas vezes ocasionados pela sua má conservação, é necessário adotar novas tecnologias para garantir a qualidade do asfalto. Neste âmbito surgem os asfaltos modificados por polímeros (AMP), que consistem na adição de materiais poliméricos capazes de melhorar as propriedades mecânicas e físicas dos pavimentos. Sendo assim, o principal objetivo desta pesquisa é estudar misturas asfálticas modificadas com látex de borracha natural (NRL) e estireno-butadieno-estireno (SBS), visando melhorias em relação à pavimentação usual. Para tal, as misturas foram produzidas via úmida e submetidas aos ensaios convencionais de caracterização de ligante (ponto de amolecimento, ductilidade, penetração de agulha, viscosidade etc.) e a ensaios de espectroscopia de infravermelho e microscopia ótica a fim de verificar alterações nas blendas formadas. Em seguida, cada mistura foi usinada à quente para produção de corpos de prova, visando a verificar a resistência à tração por compressão diametral (RT) das misturas asfálticas modificadas por polímero. Para os ligantes modificados com 2,0%, 4,0% e 6,0% p/p de NRL foi possível observar um incremento na viscosidade conforme o teor de látex foi aumentado, além de melhorias nas propriedades de ductilidade, consistência e sensibilidade térmica. Esses materiais foram também facilmente dispersos na matriz asfáltica. Já os ligantes modificados com 2,0% p/p e 4,0% p/p de SBS apresentaram melhorias na consistência, ponto de amolecimento e viscosidade. Entretanto, a sensibilidade térmica obteve bons resultados apenas para o teor de 2,0% p/p. Para a mistura com 6,0% p/p de SBS não foi possível observar bons resultados, visto que não houve dispersão do polímero. A matriz tripla, contendo 2,0% de SBS e 4,0% p/p de NRL, obteve resultados favoráveis para todas as propriedades estudadas. Para o ensaio mecânico de resistência à tração observou-se, no geral, uma redução da resistência para as misturas contendo NRL e aumento para as misturas de SBS, com exceção da mistura contendo 6,0% p/p. Já a RT da matriz tripla aumentou em relação ao asfalto convencional. Portanto, este estudo mostrou que ligantes modificados por diferentes polímeros apresentam melhorias em diferentes propriedades mecânicas, e que quando unidos em uma mesma matriz agregam tais características, obtendo-se uma melhora significativa na qualidade do AMP em relação ao usual. Além disso, o uso de látex apresentou matrizes melhores dispersas, acarretando melhores propriedades físicas, as quais facilitam o processo de usinagem da pavimentação, sendo observado que a sua empregabilidade é mais favorável do que o uso de SBS.

Palavras-chave: pavimentação asfáltica modificada; látex de borracha natural (NRL); estireno-butadieno-estireno (SBS); ligantes asfálticos.

ABSTRACT

Considering that the roads present high maintenance cost associated to an elevated accidents hazard index, many times occasioned by the bad maintenance, it is necessary to adopt new technologies to guarantee the quality of asphalt pavement. In this context there are the polymer modified asphalts (PMA) that consists of the addition of polymeric materials into asphalts that are capable of improving physical properties of pavements. Therefore, the main aim of this research is to study modified asphalt mixtures with natural rubber latex (NRL) and styrene-butadiene-styrene copolymers (SBS) aiming improvements in relation to usual pavements. Mixtures were produced by the wet process and submitted to the conventional characterization tests for the binder (softening point, ductility, penetration, viscosity etc.) and infrared spectroscopy and optical microscopy were carried out to verify alterations in the formed blends. After, all mixtures were prepared in hot mix to produce specimen to traction resistance by diametral compression tests (RT) of the polymer modified asphalt mixtures. For binders containing 2.0%, 4.0% and 6.0% of NRL it was possible to observe a viscosity increment as the latex content was enhanced. Also, NRL was easily dispersed into the asphaltic matrix. Binders modified with 2.0% and 4.0% of SBS presented improvements in the consistency, softening point and viscosity. However, the thermal sensitivity showed good results only for the 2.0% content. The 6.0% mixture did not present good results because of the bad dispersion of the polymer. The triple matrix containing 2.0% of SBS and 4.0% of NRL showed favorable results to all properties studied. The mechanical tensile tests showed a decrease in the resistance of the mixtures containing NRL and an increase for the mixtures containing SBS, except for 6.0%. The triple matrix presented an enhancement in RT in relation to the conventional asphalt. This study showed that different polymer modified binders confer improvements in distinct mechanical properties and that when used in a same matrix result in better quality of PMA. Also, the use of latex resulted in better dispersed matrixes and therefore, better physical properties are obtained which facilitate the pavement preparation. Thus, latex was preferable to SBS as an asphalt modifier.

Keywords: modified asphalt pavement; natural rubber latex (NRL); styrene-butadiene-styrene (SBS); asphalt binder.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução da frota brasileira entre 2005 e 2014.....	20
Figura 2 - Evolução da extensão das rodovias brasileiras pavimentadas	21
Figura 3 - Camadas da pavimentação	23
Figura 4 - Exemplo de estruturas das frações betuminosas	25
Figura 5 - Esquema de estrutura micelar dos ligantes asfálticos	26
Figura 6 - Esquema de uma estrutura tridimensional dos ligantes asfálticos segundo <i>SHRP</i>	27
Figura 7 - Exemplo de perfil do comportamento reológico de fluidos.....	28
Figura 8 - Comportamento tixotrópico e reopético de fluidos não-Newtonianos	29
Figura 9 - Estrutura molecular dos caps segundo o modelo de micelas	30
Figura 10 - Representação convencional de curvas granulométricas	33
Figura 11 - Estrutura molecular do poli(1,4-cis-isopreno).....	40
Figura 12 - Estrutura molecular do SBS.....	42
Figura 13 - Esquema da reação de copolimerização do sbs e formação de rede tridimensional	42
Figura 14 - Esquema de reticulação reversível para o SBS	43
Figura 15 - Exemplo de matriz asfáltica e matriz asfáltica modificada por polímero .	44
Figura 16 - Ensaio de penetração por agulha	49
Figura 17 - Ensaio de ponto de amolecimento	50
Figura 18 - Reômetro coaxial	51
Figura 19 - Equipamento <i>Brookfield</i> para o ensaio de viscosidade rotacional	52
Figura 20 - Ensaio de ductilidade	53
Figura 21 - Preparo dos ligantes modificados	57
Figura 22 - Processo de usinagem dos corpos de prova	59
Figura 23 - Preparação dos corpos de prova	60
Figura 24 - Ensaio de resistência à tração por compressão diametral.....	61
Figura 25 - Espectro de infravermelho para o Látex de borracha natural	62
Figura 26 - Espectro de infravermelho para o copolímero SBS	63
Figura 27 - Distribuição granulométrica do SBS.....	64
Figura 28 - Espectro de infravermelho para o CAP 50/70.....	72
Figura 29 - Difusão das moléculas de asfaletenos nas porções flexíveis de SBS	77

Figura 30 - Espectro de infravermelho para CAP 50/70 modificado com NRL.....	84
Figura 31 - Espectro de infravermelho para CAP 50/70 modificado com SBS.....	85
Figura 32 - Micrografias do ligante asfáltico modificado com NRL.....	86
Figura 33 - Micrografias do ligante asfáltico modificado com SBS.....	87
Figura 34 – Espectro de infravermelho para CAP 50/70 modificado com 4,0% de NRL e 2,0% de SBS.....	90
Figura 35 - Micrografias do ligante asfáltico modificado com matriz tripla	91

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Perfil de viscosidade em função da taxa de cisalhamento do ligante asfáltico CAP 50/70	67
Gráfico 2 – Comportamento reológico do ligante CAP 50/70 a baixas temperaturas	67
Gráfico 3 – Média do comportamento reológico do ligante CAP 50/70 a baixas temperaturas	68
Gráfico 4 - Gráfico da viscosidade em função da temperatura do CAP 50/70	70
Gráfico 5 - Gráfico comparativo de penetração para os ligantes modificados com NRL	74
Gráfico 6 - Gráfico comparativo de penetração para os modificados com SBS	75
Gráfico 7 - Gráfico comparativo do ponto de amolecimento dos ligantes modificados com NRL	76
Gráfico 8 - Gráfico comparativo do ponto de amolecimento dos ligantes modificados com SBS	76
Gráfico 9 - Gráfico comparativo de ductilidade dos ligantes modificados com NRL..	78
Gráfico 10 - Gráfico comparativo de ductilidade dos ligantes modificados com SBS	79
Gráfico 11 - Gráfico da viscosidade em função da temperatura para ligantes modificados com NRL	80
Gráfico 12 - Gráfico da viscosidade em função da temperatura para ligantes modificados com SBS	81
Gráfico 13 - Gráfico comparativo de índice de suscetibilidade térmica dos ligantes modificados com NRL	82
Gráfico 14 - Gráfico comparativo de índice de suscetibilidade térmica dos ligantes modificados com SBS	83
Gráfico 15 - Gráfico da viscosidade em função da temperatura para ligantes modificados com 4,0% de NRL + 2,0% de SBS	89
Gráfico 16 - Curva granulométrica dos agregados selecionados	92
Gráfico 17 - Gráfico de resistência a tração por compressão diâmental para os corpos de prova.....	94

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 - Benefícios de diferentes tipos de modificadores de asfalto.....	38
Quadro 2 – Resumo de pesquisas empregando látex de borracha natural como modificador.....	41
Quadro 3 – Resumo de pesquisas empregando SBS como modificador.....	45
Tabela 1- Características do NRL utilizado	47
Tabela 2 - Características do SBS utilizado	47
Tabela 3 - Atribuições das bandas identificadas no espectro FTIR para indentificar a presença de poli(1,4-cis-isopreno).	63
Tabela 4 - Atribuições das bandas identificadas no espectro FTIR para o SBS	64
Tabela 5 - Caracterização do ligante - CAP 50/70	65
Tabela 6 - Resultados de penetração - CAP 50/70	65
Tabela 7 - Resultado do ensaio de anel e bola - CAP 50/70.....	66
Tabela 8 - Viscosidade média do ligante CAP 50/70 a baixas temperaturas de escoamento.....	68
Tabela 9 - Resultados do ensaio de viscosidade - CAP 50/70.....	69
Tabela 10 – Viscosidade média - CAP 50/70.....	70
Tabela 11 - Atribuições das bandas identificadas no espectro FTIR para o CAP 50/70	72
Tabela 12 - Caracterização dos ligantes modificados com NRL e SBS	73
Tabela 13 - Melhorias adquiridas para cada ligante modificado.....	88
Tabela 14 - Caracterização do ligante modificado com 4,0% de NRL + 2,0% de SBS89	
Tabela 15 - Resultados do ensaio de granulometria para os agregados	92
Tabela 16 - Parâmetros para calculo de RT.....	93

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

% AC	Porcentagem acumulada
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADP	Asfalto diluído de Petróleo
AMB	Asfalto modificado por Borracha de pneu
AMP	Asfalto modificado por Polímero
ATR	Refletância Total Atenuada
BR	Borracha de Polibutadieno
C	Carbono
CA	Concreto Asfáltico
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CBUQ	Cimento Betuminoso Usinado a Quente
cis	Isomeria geométrica com átomos iguais em um mesmo lado em relação a cadeia carbônica
cm	centímetros
CNT	Confederação Nacional do Transporte
cP	centiPoise
CP	Corpo de Prova
CPA	Camada Porosa de Atrito
D	Diâmetro
dmm	décimos de milímetros
DNER	Departamento Nacional de Estradas de Rodagem
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transporte
DRX	Difração por Raio-X
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
EUA	Estados Unidos da América
EVA	Etileno-acetato de Vinila
F	Carga de Ruptura
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i>
g	grama
GPC	Cromatografia por permeação em Gel
h	Altura
H	Hidrogênio
IST	Índice de suscetibilidade térmica
IV	Infravermelho
J	Joule
KBr	Brometo de Potássio
Kg	Kilograma
KJ	Kilo Joule
LI	Limite inferior
LS	Limite superior
máx.	Máximo
mín.	Mínimo
mm	Milímetros

MO	Microscopia Ótica
mod.	Modelo
MPa	Mega Pascal
mPa	miliPascal
NA	Não Aplicável
NR	Borracha Natural
NRL	Látex de Borracha Natural
O	Oxigênio
°C	Graus Celsius
P	Poise
Pa	Pascal
PA	Ponto de Amolecimento
PE	Polietileno
PEN	Penetração de agulha
PET	Politereftalato de Etileno
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de Vinila
R	Constante dos gases ideais
rpm	rotações por minuto
RT	Resistência à tração por compressão diametral
S	Enxofre
s	Segundo
SBS	Estireno-Butadieno-Estireno
SHRP	<i>Strategic Highway Research Programme</i>
SMA	Matriz Pétra Asfáltica
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Termogravimetria
trans	Isomeria geométrica com átomos iguais em posições opostas em relação a cadeia carbônica
vs	Versus
δ	Banda de deformação
μm	Micrometros
v	Banda de estiramento
V_{ass}	Banda de estiramento assimétrico
V_{sim}	Banda de estiramento simétrico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA	23
2.1.1 Ligantes.....	24
2.1.1.1 Propriedades físico-químicas dos ligantes	25
2.1.1.2 Comportamento reológico dos ligantes	27
2.1.1.3 Métodos de caracterização padrão.....	30
2.1.1.4 Outros métodos de caracterização	31
2.1.1.4.1 Espectroscopia de infravermelho	31
2.1.2 Agregados	32
2.2 PROCESSOS EMPREGADOS	34
2.2.1 Misturas usinadas a quente.....	34
2.3 MODIFICAÇÃO ASFÁLTICA POR POLÍMERO	36
2.3.1 Polímeros	36
2.3.2 Modificadores do tipo elastômeros.....	39
2.3.1.1 Látex de borracha natural (NRL)	39
2.3.1.2 Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)	41
3 OBJETIVOS	46
3.1 OBJETIVO GERAL	46
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	46
4 METODOLOGIA	47
4.1 MATERIAIS	47
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	48
4.2.1 Ensaio de caracterização – polímeros.....	48
4.2.2 Ensaio de caracterização – ligantes	48
4.2.2.1 Penetração	48
4.2.2.2 Ponto de amolecimento	49
4.2.2.3 Reologia	50
4.2.2.4 Viscosidade rotacional.....	51
4.2.2.5 Ductilidade.....	53
4.2.2.6 Espectroscopia de infravermelho – FTIR.....	54
4.2.2.7 Índice de suscetibilidade térmica (IST)	54

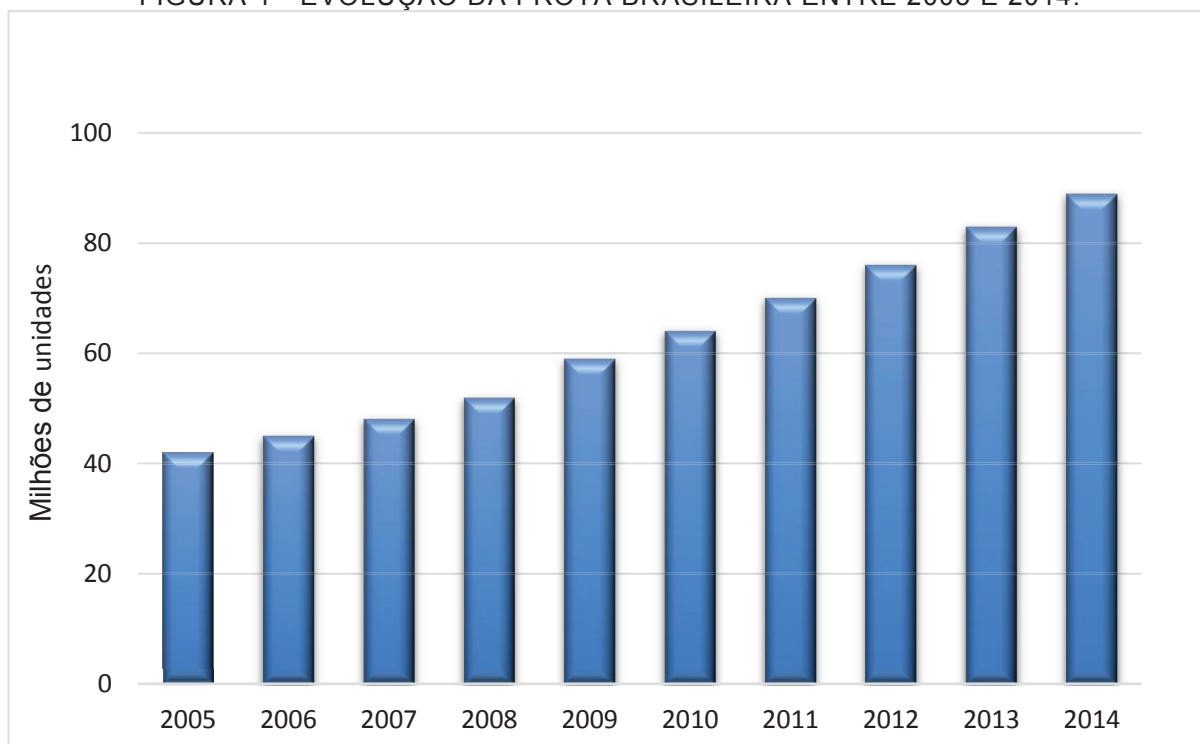
4.2.2.8 Microscopia Ótica de fluorescência – MO	54
4.2.2.9 Difração por Raio X	55
4.2.3 Ensaio de caracterização – agregados	55
4.2.3.1 Granulometria	55
4.2.4 Preparo dos ligantes modificados	56
4.2.5 Preparo dos corpos de prova	58
4.2.6 Ensaio de desempenho mecânico	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	62
5.1.1 Caracterização do NRL	62
5.1.2 Caracterização do SBS	63
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE CONVENCIONAL - CAP 50/70.....	65
5.2.1 Penetração	65
5.2.2 Ponto de amolecimento.....	66
5.2.3 Reologia	66
5.2.4 Ductilidade.....	69
5.2.5 Curvas de viscosidade	69
5.2.6 Índice de suscetibilidade térmica.....	71
5.2.7 FTIR	71
5.2.8 DRX.....	72
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES MODIFICADOS.....	73
5.3.1 Penetração de agulha	73
5.3.2 Ponto de amolecimento.....	75
5.3.3 Ductilidade.....	77
5.3.4 Curvas de viscosidade	80
5.3.5 Índice de suscetibilidade térmica (IST).....	82
5.3.6 FTIR	83
5.3.7 Microscopia ótica – MO.....	85
5.4 AVALIAÇÃO DOS TEORES DE POLÍMEROS MODIFICADORES	87
5.5 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE MODIFICADO COM MATRIZ TRIPLA.....	88
5.5.1 Curvas de viscosidade	89
5.5.2 Índice de suscetibilidade térmica (IST).....	90
5.5.3 FTIR	90

5.5.4 Microscopia ótica – MO	91
5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS.....	91
5.7 ENSAIO DE DESEMPENHO MECÂNICO DOS COMPÓSITOS	92
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	96
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
REFERÊNCIAS.....	98

1 INTRODUÇÃO

Sabe-se que o Brasil possui uma extensa malha rodoviária, visto que através desta advém o principal meio de transporte utilizado na movimentação de bens e de pessoas no país. Correspondendo a 61% do transporte realizado hoje no país, é possível observar que essa preferência cresce cada vez mais ao longo dos anos, conforme mostra a Figura 1. Mas, mesmo com esse crescimento, que contribui significativamente para o desenvolvimento socioeconômico do país, não se pode afirmar ainda que as rodovias brasileiras possuem condições adequadas de qualidade e segurança.

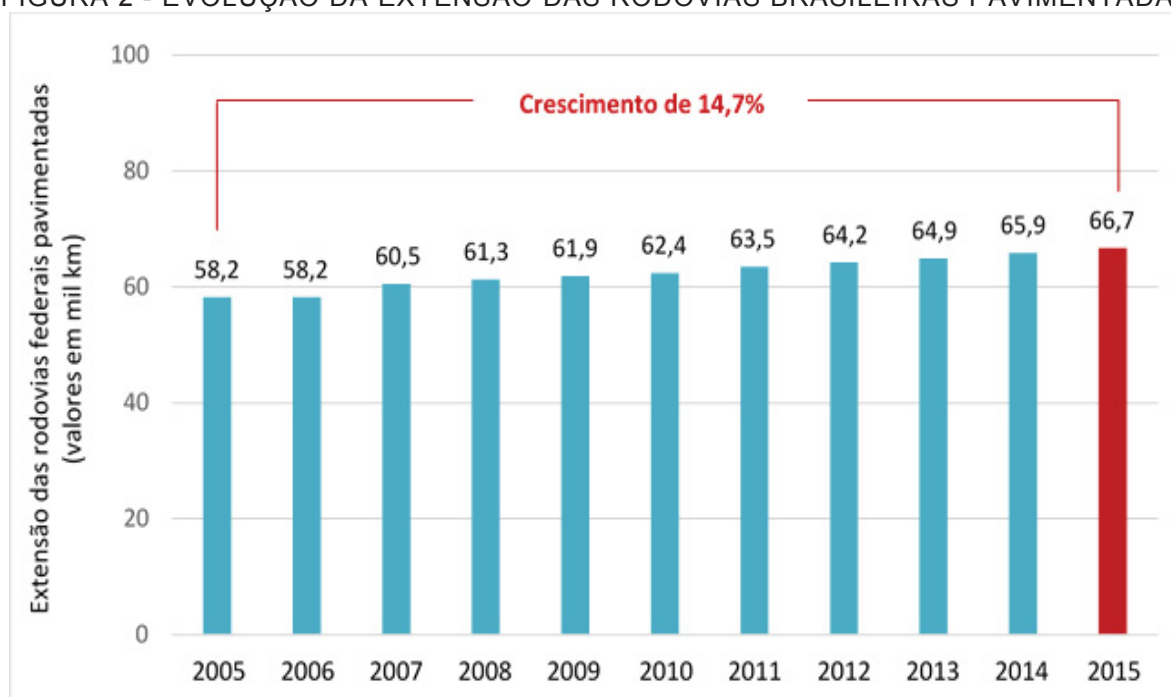
FIGURA 1 - EVOLUÇÃO DA FROTA BRASILEIRA ENTRE 2005 E 2014.



FONTE: Adaptado de CNT, 2015.

De acordo com a Confederação Nacional do Transporte – CNT, em pesquisa realizada em 2015, apesar das constantes preocupações em relação ao assunto, a malha rodoviária cresceu 14,7% nos últimos 10 anos, conforme gráfico disponibilizado na pesquisa (Figura 2). Ainda de acordo com a CNT, apenas 12,4% dessas rodovias são pavimentadas, o que indica que ainda há espaço para um aumento significativo da extensão rodoviária nos próximos anos.

FIGURA 2 - EVOLUÇÃO DA EXTENSÃO DAS RODOVIAS BRASILEIRAS PAVIMENTADAS



FONTE: Adaptado de CNT, 2015.

Tendo em vista que as rodovias possuem um alto custo referente à manutenção e aplicação, associada aos elevados índices de acidentes veiculares, muitas vezes ocasionados devido ao mal estado de conservação dos pavimentos rodoviários, há necessidade de investimentos em novas tecnologias que possam ser aplicadas para o desenvolvimento de vias pavimentadas que possuam melhor qualidade e sejam mais seguras e econômicas.

Além do ponto de vista socioeconômico, há também uma crescente necessidade de proteção ao meio ambiente e preservação dos recursos naturais existentes. Esse é o caso de vários estudos que vêm se desenvolvendo na área da engenharia rodoviária, utilizando-se de alternativas que se preocupem em minimizar os impactos ambientais causados. Uma dessas alternativas, bastante aplicável, é o desenvolvimento de novas composições asfálticas que, além de mais seguras e econômicas, sejam menos prejudiciais ao meio ambiente.

A incorporação de materiais poliméricos vem sendo estudada e aplicada ao longo dos anos com uma eficiência bastante alta, porém devido à variedade de polímeros, ainda faz-se necessário pesquisar mais sobre este assunto.

O copolímero SBS é um dos polímeros mais utilizados em modificações asfálticas, junto com o SBR asfalto borracha. Porém existem poucos estudos empregando o látex da borracha natural em modificação asfáltica, sendo que os

existentes apresentam bons resultados para os pavimentos internacionais, mas no Brasil não há o emprego desse tipo de polímero na pavimentação asfáltica modificada. Tais considerações podem ser melhores explicadas ao longo desta dissertação.

Considerando esse cenário, a proposta desta pesquisa é estudar a modificação de uma pavimentação asfáltica pela adição de látex de borracha natural (NRL) e copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS). Dessa maneira, apresentando duas novidades no estudo da pavimentação asfáltica modificada: o emprego do látex como modificador em pavimentações brasileiras e, ainda, a mistura de dois elastômeros diferentes em uma matriz tripla de asfalto modificado, analisando quais as mudanças que ocorrem a partir da interação entre dois polímeros com o asfalto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

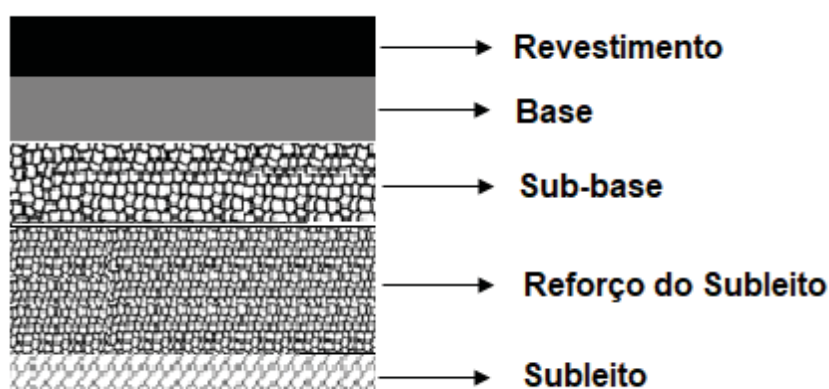
2.1 PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA

Segundo Bernucci *et al.* (2007, p. 9) “o pavimento é uma estrutura constituída por camadas de espessuras finitas, construídas sobre superfície plana.” Sendo que a técnica de pavimentação deve ser conseguida com a máxima qualidade e mínimo custo, resistindo aos esforços do tráfego e clima ao qual são submetidos e promovendo melhores condições de rolamento, quanto ao conforto e a segurança do usuário.

Quanto ao seu revestimento, os pavimentos podem ser classificados em: flexíveis, semirrígidos e rígidos. Os primeiros são os pavimentos constituídos por revestimentos betuminosos, os segundos são os revestimentos compostos por blocos, como os paralelepípedos, e os últimos geralmente são constituídos de placas de concreto de cimento Portland – também denominado concreto-cimento (BALBO, 2007; PINTO, 2015).

As camadas que constituem os pavimentos flexíveis são cinco: subleito (terreno de fundação do pavimento), reforço do subleito, sub-base, base e revestimento. O revestimento é a camada que recebe os esforços do tráfego e clima e propicia conforto e segurança, ou seja, é a mais externa da pavimentação e é essa camada que será discutida neste projeto (MORAIS, 2011).

FIGURA 3 - CAMADAS DA PAVIMENTAÇÃO



FONTE: Adaptado de Moraes, 2011.

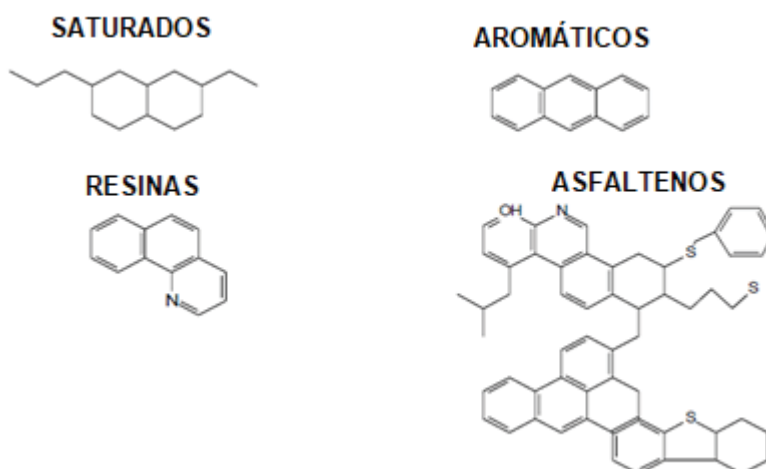
Os revestimentos asfálticos são formados por uma mistura de ligante e agregados. O ligante é um material betuminoso, sendo que os mais conhecidos são cimento asfáltico e o alcatrão – não mais utilizado no Brasil. Já os agregados são compostos por uma mistura de pedregulhos, areia, pedra brita ou outros materiais que formam concreto quando adicionados ao ligante (BERNUCCI *et al.*, 2007).

2.1.1 Ligantes

O ligante asfáltico é composto de uma mistura de hidrocarbonetos, cujo principal componente é o betume (representa aproximadamente 95% em massa), mas também possui, em pequenas quantidades, moléculas contendo heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre, que representam os 5% restantes. É proveniente do refino do petróleo, mais precisamente, do processo de destilação do petróleo bruto (ou cru). Este consiste no fracionamento do óleo cru em diversos produtos, sendo o produto de topo – ou destilado – os compostos presentes no petróleo de menor peso molecular (gasolina, diesel, querosene etc.), e o produto de fundo – ou resíduo – os de maior peso molecular, que são caracterizados pelos asfaltos, que nesse estágio passam a ser denominados de cimento asfáltico de petróleo – CAP (BALBO, 2007).

O cimento asfáltico é constituído de inúmeras moléculas diferentes e possui alta complexidade molecular, mas resumidamente ele apresenta quatro principais tipos de compostos hidrocarbônicos em sua composição: os saturados, os aromáticos, as resinas e os asfaltenos. Normalmente, as propriedades físico-químicas do cimento asfáltico são dadas pela quantidade desses compostos, dentre os quais os principais são os asfaltenos. Estes são compostos polares, semissólidos de cor escura e responsáveis pela viscosidade dos CAP, característica de suma importância na construção de pavimentos asfálticos (LUCENA, 2005).

FIGURA 4 - EXEMPLO DE ESTRUTURAS DAS FRAÇÕES BETUMINOSAS



FONTE: Adaptado de Lucena, 2005.

Segundo Leite (1999 apud Bernucci *et al.*, 2007), os ligantes asfálticos existentes no mercado brasileiro são:

- Cimento asfáltico de petróleo – CAP;
- Asfaltos diluídos de petróleo – ADP;
- Emulsões asfálticas – EAP;
- Asfaltos oxidados ou soprados de uso industrial;
- Asfaltos modificados por polímero – AMP – ou por borracha de pneus – AMB.

O CAP é o mais utilizado dentre os citados, por ser o ligante mais comum empregado para a pavimentação convencional. Além disso, é a base para os outros produtos asfálticos mencionados. A classificação desse material é dada de acordo com a sua consistência, medida por penetração de agulha a 25°C, denominando-se, por exemplo, CAP 30/45, CAP 50/70 etc. O número associado à classificação representa a faixa do resultado obtido no ensaio de penetração, segundo a norma ABNT NBR 6576 (BERNUCCI *et al.*, 2007).

2.1.1.1 Propriedades físico-químicas dos ligantes

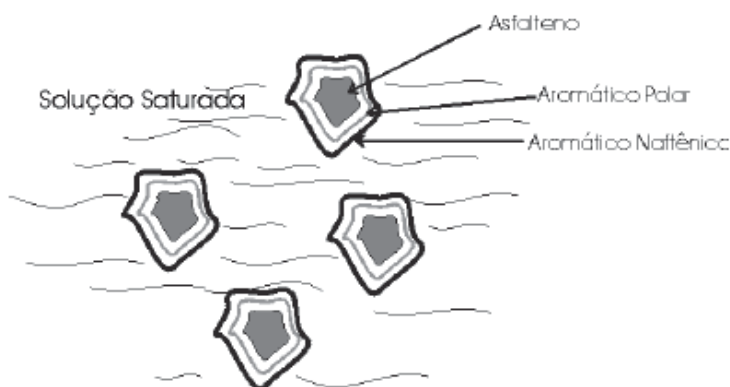
As principais características dos cimentos asfálticos de petróleos (CAP) são que eles são materiais que apresentam alta adesão, são impermeáveis à água, são pouco reativos e são materiais viscoelásticos – apresentam deformações elásticas e

viscosas. Tais propriedades são resultados da composição química dos ligantes, a qual depende principalmente do local onde foi originada sua matéria-prima, o petróleo (MACHADO, 2007).

Visto que os ligantes possuem características semelhantes, porém não totalmente iguais, faz-se necessário conhecer o comportamento físico-químico desses materiais, a fim de compreender melhor os processos que ocorrem na pavimentação asfáltica. Desta forma, há dois modelos, mais conceituados, que podem explicar como as propriedades dos ligantes se relacionam com a sua composição química.

O primeiro modelo foi proposto por R. N. J. Saal em 1948, que considera os CAP como um sistema coloidal, no qual os asfaltenos (micela) encontram-se dispersos em saturados e aromáticos (maltenos), circundados por resinas, conforme mostrado na Figura 5 (NOGUEIRA BAPTISTA, 1978; LUCENA, 2005).

FIGURA 5 - ESQUEMA DE ESTRUTURA MICELAR DOS LIGANTES ASFÁLTICOS



FONTE: Lucena, 2005.

Considerando o modelo de micelas é possível compreender como funciona o comportamento reológico dos ligantes asfálticos, o qual será abordado em detalhes posteriormente.

O segundo modelo, proposto pelo *The Strategic Highway Research Programme* (SHRP), não considera a existência de um sistema micelar, mas sim que o ligante asfáltico é uma matriz molecular tridimensional (Figura 6) formada pelas ligações intra e intermoleculares (Van der Waals, ligações π - π e ligações de hidrogênio) de compostos polares e apolares presentes no CAP. Considera que há apenas uma fase contínua unida por ligações químicas fortes (covalentes) e fracas

(atração e repulsão intermolecular). Esse modelo explica que a rede formada é a principal responsável pelo comportamento elástico dos ligantes, e que essa rede é constantemente rearranjada formando um modelo dinâmico, no qual as moléculas polares são quebradas e reformuladas a partir das interações intermoleculares (LUCENA, 2005).

FIGURA 6 - ESQUEMA DE UMA ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL DOS LIGANTES ASFÁLTICOS SEGUNDO SHRP



FONTE: Lucena, 2005.

2.1.1.2 Comportamento reológico dos ligantes

Como dito, os ligantes são materiais que apresentam viscoelasticidade e o estudo viscoelástico dos materiais é realizado por meio de conceitos reológicos, que avaliam os diferentes graus de plasticidade, elasticidade e viscosidade dos materiais. Dentre muitas maneiras de se investigar o comportamento reológico dos materiais, pode-se recorrer a estudos que correlacionam a tensão e taxa de cisalhamento, permitindo-se conhecer melhor o fluido em questão (BARNES, 1989).

Os fluidos podem ser classificados em Newtonianos e não-Newtonianos. O primeiro apresenta uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (Equação 1), ou seja, o fluido possui um comportamento de líquido ideal. Já no segundo, a viscosidade varia de acordo com a força aplicada e eles podem ser classificados ainda em fluidos plásticos de Bingham, pseudoplásticos e dilatantes (ou reopéticos). Tais diferenças podem ser observadas na Figura 7 (SCHARAMM, 2006; DEALY, 1992).

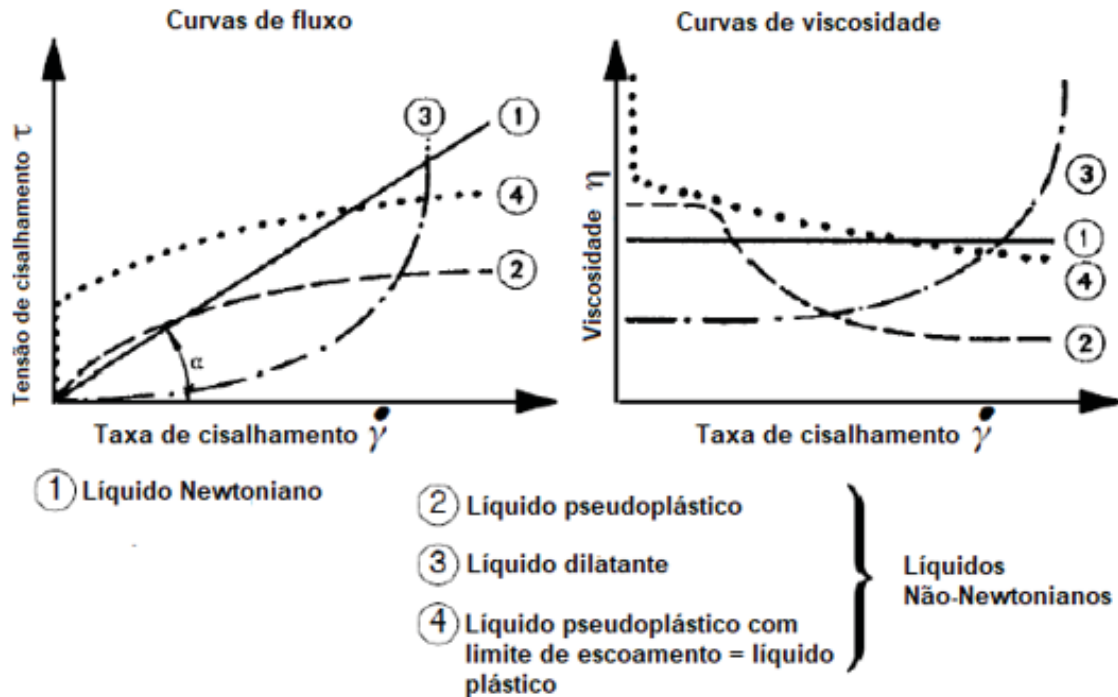
$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

Sendo, τ = tensão de cisalhamento, Pa

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento, s^{-1}

η = viscosidade, Pa.s

FIGURA 7 - EXEMPLO DE PERFIL DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE FLUIDOS



FONTE: Adaptado de Schramm, 2006.

Fluidos não-Newtoniano, do tipo pseudoplásticos sofrem diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento e tornam-se mais fluidos com a força aplicada. Para a maioria dos materiais pseudoplásticos o efeito do cisalhamento é reversível, ou seja, os líquidos recuperam a sua viscosidade original quando o cisalhamento é reduzido ou interrompido. Tal comportamento depende principalmente da orientação molecular (SCHRAMM, 2006).

Por outro lado, há materiais com escoamento não-Newtoniano que não depende exclusivamente do alinhamento das moléculas/partículas, mas também das interações moleculares dependentes do tempo. Isso faz com que as ligações criem uma estrutura tridimensional em rede (reticulação), as quais quando comparadas com as forças intermoleculares, são consideradas relativamente fracas, fazendo com que haja um fácil rompimento quando a dispersão é submetida ao cisalhamento por um período de tempo. A viscosidade, então, diminui com o tempo até atingir um certo limite. Quando as ligações encontram-se em rede o estado físico do material é conhecido como GEL, e quando o material atinge a viscosidade mínima ele encontra-se em estado SOL (SCHRAMM, 2006; CARREAU *et al.*, 1997).

Os fluidos não-Newtonianos dependentes do tempo são os tixotrópicos e os reopéticos. Nos tixotrópicos, quando a taxa de cisalhamento é reduzida, a viscosidade aumenta muito menos do que caiu inicialmente, já nos reopéticos a viscosidade aumenta com o tempo de aplicação da força, retornando à viscosidade inicial quando essa força cessa (não de imediato), ou seja, apresentam um comportamento inverso aos primeiros (Figura 8):

FIGURA 8 - COMPORTAMENTO TIXOTRÓPICO E REOPÉTICO DE FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS

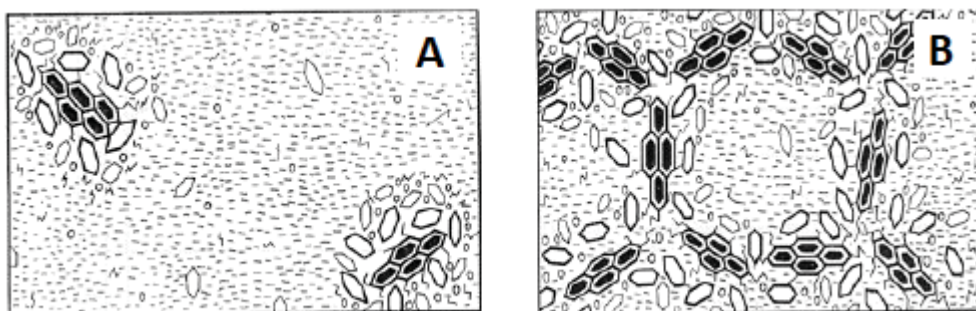


FONTE: Schramm, 2006.

Um fluido tixotrópico ou reopético é definido pelo seu potencial de ter uma estrutura de gel reversível, sempre que a substância for mantida em repouso por um período de tempo, e também pela capacidade de realizar a mudança de GEL para SOL e de SOL para GEL várias vezes (SCHRAMM, 2006).

Os ligantes asfálticos podem apresentar diferentes comportamentos reológicos. Retornando ao conceito do modelo miscelar proposto, tem-se que num sistema de micela, no qual as micelas encontram-se totalmente dispersas e com fácil mobilidade no meio, apresenta-se CAP do tipo SOL – que apresentam características muito próximas a fluidos Newtonianos. Por outro lado, quando os asfaltenos não se encontram totalmente dispersos nas resinas, há a presença de estruturas irregulares com aberturas entre miscelas, caracterizado um CAP do tipo GEL, com comportamento próximo aos fluidos não-Newtonianos (NOGUEIRA BAPTISTA, 1978; MACHADO, 2007).

FIGURA 9 - ESTRUTURA MOLECULAR DOS CAPS SEGUNDO O MODELO DE MICELAS



NOTA: (A) Estrutura de CAP tipo SOL; (B) Estrutura de CAP tipo GEL
 FONTE: Adaptado de Lucena, 2005.

Entretanto, segundo Lucena (2005), a maioria dos CAP apresenta “natureza intermediária. As propriedades reológicas do CAP, características de envelhecimento e desempenho em misturas asfálticas são influenciadas pelo comportamento do CAP como SOL ou GEL”.

2.1.1.3 Métodos de caracterização padrão

Os ensaios físicos dos cimentos asfálticos podem ser categorizados em ensaios de consistência, de durabilidade, de pureza e de segurança (BERNUCCI *et al.*, 2007). Os mais importantes e normatizados são:

- a) Penetração de Agulha (ABNT NBR 6576:2007): é utilizada para determinar a consistência de materiais betuminosos, na qual mede-se a distância, em décimos de milímetros (dmm), na qual uma agulha padrão penetra em uma amostra de material sob determinadas condições de carga, temperatura e tempo.
- b) Ponto de amolecimento (ABNT NBR 6560:2016): é definido como a temperatura na qual o ligante asfáltico amolece quando este é submetido a um aquecimento em condições particulares. Tal temperatura é determinada no momento em que uma esfera metálica atravessa um anel contendo material asfáltico e toca o fundo de placa de referência, após ter percorrido uma distância de 25,4 mm. Pode ser comparado ao ponto de fusão de um material puro.
- c) Ponto de fulgor (ABNT NBR 11341:2008): mede a menor temperatura na qual as substâncias voláteis se inflamam durante o aquecimento do

material asfáltico. Normalmente, esse ensaio está relacionado com a segurança de manuseio do material durante o transporte entre usina e campo de construção.

- d) Ductilidade (ABNT NBR 6293:2001): mede a elasticidade do material determinando a força necessária para alongamento do material até sua total ruptura, analisando a rigidez ou a flexibilidade do ligante.
- e) Viscosidade rotacional (ABNT NBR 15184:2004): mede a viscosidade dinâmica dos ligantes a temperaturas mais elevadas em um viscosímetro tipo *Brookfield*. Tal ensaio é importante para o momento de aplicação do material ligante com os agregados, pois é necessário saber como ocorre o escoamento e as temperaturas de usinagem e compactação.
- f) Índice de suscetibilidade térmica – IST (DNIT 095:2006): é um índice desenvolvido por Pfeiffer e Van Doormaal em 1936, no qual o ponto de amolecimento e a penetração são relacionadas. Tal índice indica a sensibilidade da consistência dos ligantes em relação à temperatura ambiente. Essa é, talvez, a propriedade mais importante dos asfaltos, pois é através dela que é analisado se a temperatura influencia muito ou pouco nas propriedades mecânicas da pavimentação.

2.1.1.4 Outros métodos de caracterização

Além dos métodos de caracterização convencionais citados anteriormente alguns pesquisadores, como: Lucena (2005), Machado (2007) e Zhao (2014) também utilizam de outras técnicas como a espectroscopia de infravermelho (IV), a cromatografia por permeação em gel (GPC), calorimetria diferencial exploratória (DSC), termogravimetria (TGA) e ensaios de reologia.

2.1.1.4.1 Espectroscopia de infravermelho

A análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR) é utilizada para o estudo dos agrupamentos característicos do CAP, destacando-se os grupamentos alifáticos, aromáticos e heteroátomos, que fazem parte da composição química do ligante. Essa técnica pode ser utilizada para

verificar um possível envelhecimento do ligante, pois através do espectro é possível verificar a presença de compostos carbonílicos, os quais são produtos da oxidação do material (LAMONTAGNE *et al.*, 2001)

2.1.2 Agregados

Segundo Wood (1960 *apud* Bernucci *et al.* 2007, p. 115) agregado é definido como uma mistura de pedregulho, areia, pedra britada, escória ou outros materiais minerais usada em combinação com um ligante para formar um concreto, uma argamassa etc. Esse material, utilizado para a pavimentação, pode ser classificado quanto à sua natureza, tamanho e distribuição de grãos.

Quanto à natureza das partículas, os agregados são classificados em:

- a) Naturais: grãos oriundos de rochas pelos processos convencionais de escavação e drenagem. São exemplos os pedregulhos, pedras britas, areias.
- b) Artificiais: grãos oriundos de produtos e/ou subprodutos industriais, obtidos a partir de uma transformação física ou química. São exemplos a escória de alto forno e argila.

Quanto ao tamanho do grão, há três tipos de classificação: os graúdos, os miúdos e os materiais de enchimento (*filler*). Para determinar a qual classe o grão pertence, é realizado peneiramento. Desta forma, tem-se grãos:

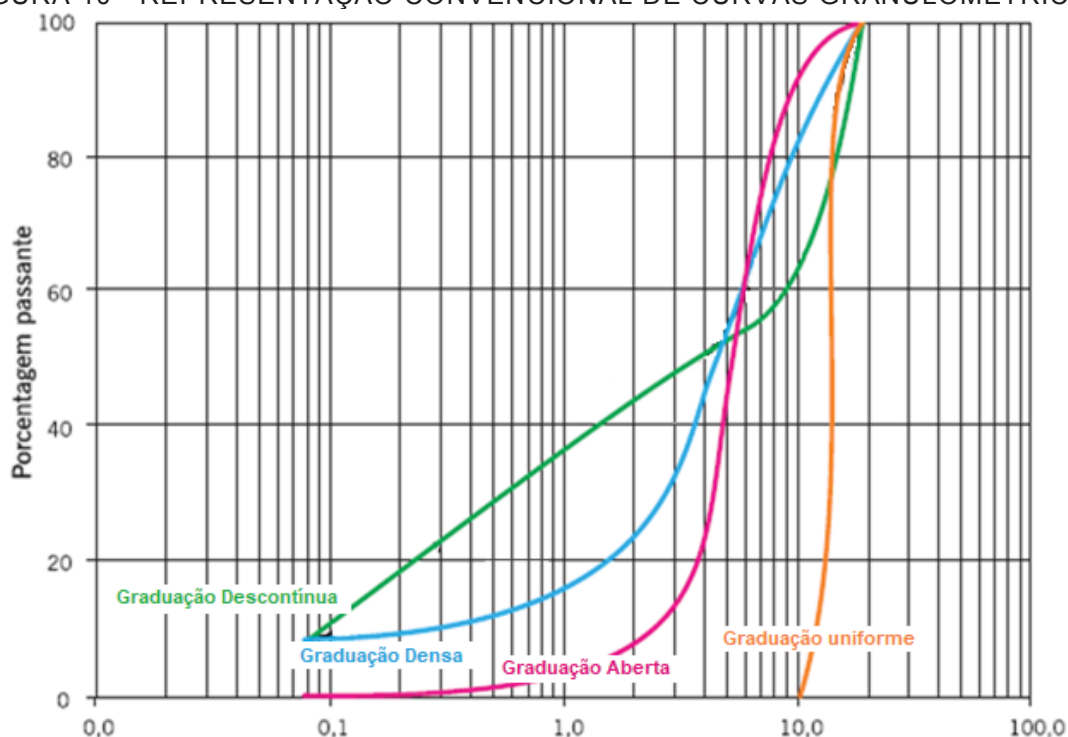
- a) Graúdos: materiais com dimensão maior que 2,0 mm que ficam retidos na peneira nº 10 – que normalmente são as britas, cascalhos etc.
- b) Miúdos: materiais com dimensão entre 0,075 mm e 2,0 mm que ficam retidos na peneira de nº 200 – são exemplos a areia, o pó de pedra etc.
- c) *Filler*: materiais em que ao menos 65% são menores do que 0,075 mm – correspondem aos cimentos Portland, cal, pó de chaminé etc.

Em relação à distribuição dos grãos, há quatro possíveis classificações para o agregado, que são definidas pelo método de análise granulométrica. Tal análise consiste em fazer uma distribuição dos tamanhos dos grãos pela técnica de peneiramento, na qual emprega-se uma série de peneiras com tamanhos de malha progressivamente menores. A fração de material que fica retida em cada peneira é

relacionada com a massa da amostra e, em seguida, constrói-se um perfil gráfico (ou curva granulométrica) para determinação da distribuição dos grãos, que é então classificada em (BRASIL, 2006):

- a) Agregado de graduação densa: aquele que possui uma distribuição granulométrica contínua.
- b) Agregado de graduação aberta: no qual a distribuição granulométrica é contínua, mas apresenta quantidade insuficiente de material fino (*filler*), o que resulta em um agregado com maiores espaços vazios.
- c) Agregado de graduação uniforme: é o que apresenta uma curva íngreme, pois possui uma quantidade bastante grande de partículas em uma faixa estreita.
- d) Agregado de graduação descontínua (ou com degrau): é o que apresenta pequena porcentagem de agregados na faixa intermediária.

FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO CONVENCIONAL DE CURVAS GRANULOMÉTRICAS



FONTE: Adaptado de Bernucci *et al.*, 2007.

A classificação de granulometria de um agregado é a principal característica a ser analisada para a produção de revestimentos asfálticos, pois a distribuição dos grânulos influencia diretamente nas propriedades do pavimento. Desta maneira, a

escolha da curva granulométrica adequada é fundamental para o processo (BALBO, 2007).

Os agregados são produzidos em pedreiras através de uma operação de britagem. A escolha de qual material (rocha) será utilizado para a pavimentação asfáltica depende, principalmente, da disponibilidade, qualidade e custo. Além disso, é importante saber que o tipo de rocha a ser utilizado irá impactar na qualidade do pavimento, pois as propriedades mecânicas e físico-químicas são influenciadas pelas características do material selecionado, conforme já dito anteriormente (BERNUCCI *et al.*, 2007).

2.2 PROCESSOS EMPREGADOS

Na produção de revestimentos asfálticos, dois modos distintos de processamento podem ser empregados: um é realizado em usinas específicas; o outro é preparado na própria pista, que corresponde a tratamentos superficiais. O primeiro processo, que corresponde ao preparo de misturas usinadas, pode ser obtido a quente, a frio ou *in situ* (usinas móveis). Enquanto que o tratamento superficial é caracterizado apenas pela quantidade de camadas sucessivas de ligante e agregado, em: simples (TSS), duplo (TSD) ou triplo (TST) (BERNUCCI *et al.*, 2007).

2.2.1 Misturas usinadas a quente

O modo mais comum de classificação das misturas usinadas é separá-las pelo modo como são obtidas (a quente, a frio ou *in situ*), que refere-se à temperatura a qual o processo é submetido para realizar a mistura. Entretanto, esses processos foram desenvolvidos a partir do tipo de ligante a ser utilizado em cada uma delas. Ou seja, quando se fala em um processo de mistura usinada a quente, o material ligante utilizado é o CAP e, por esse motivo, é o processo mais comumente utilizado nas pavimentações brasileiras. O processamento a frio é realizado em temperatura ambiente, no qual utiliza-se EAP, pois o ligante precisa estar emulsificado em água para que a mistura ocorra. Já a mistura *in situ* utiliza lama asfáltica como ligante (PINTO, 2015).

O processamento de cimento betuminoso usinado a quente (CBUQ) é uma mistura constituída de aproximadamente 5% de CAP e 95% de agregados minerais. Para esse tipo de asfalto os agregados mais utilizados são compostos de pedra brita e pó de pedra ou areia, que possuem uma melhor capacidade de união com o ligante CAP. A mistura desses materiais ocorre em temperaturas relativamente altas, o que proporciona ao ligante a propriedade de adesão para a união com agregado. O CAP é um material termossensível, ou seja, quando submetido a temperaturas muito mais altas do que suporta, sofre oxidação e, por consequência, se degrada. Desta maneira, a definição da temperatura em que a mistura ocorre segue a curva de viscosidade/temperatura do CAP (PINTO, 2015).

As misturas a quente também podem ser classificadas quanto ao tipo de graduação granulométrica do agregado – denso, aberto ou descontínuo – e segue os mesmos princípios citados no item “2.1.2 Agregados”. O asfalto produzido pela mistura de CAP com agregado denso denomina-se concreto asfáltico (CA), o produzido pela mistura de CAP com agregado de graduação aberta é conhecido por camada porosa de atrito (CPA) e o descontínuo é a matriz pétreas asfáltica (SMA) (PINTO, 2015).

De acordo com Bernucci *et al.* (2007), a quantidade de dosagem de ligante ou de agregado não é padrão, nem mesmo a temperatura a qual serão submetidos para que haja a mistura. Sendo assim, para determinar esses valores, é preciso realizar experimentos laboratoriais, ou seja, os dados são obtidos empiricamente. Para tal há duas metodologias que podem ser empregadas para a determinação da dosagem do ligante: o método Marshall, desenvolvido por Bruce Marshall em 1940 nos EUA e o método SHRP-*Superpave*, desenvolvido na década de 1980, sendo este o mais utilizado pelos norte-americanos. No Brasil utiliza-se o método Marshall para a aplicação de pavimentação em rodovias, enquanto o método *Superpave* é restrito a estudos laboratoriais em universidade e empresas.

Há outros métodos empíricos que podem substituir os métodos citados acima, porém são mais antigos e não levam em consideração parâmetros adotados nos modelos de Bruce Marshall e pelo SHRP-*Superpave*. Assim, devido ao alto preço do ligante no mercado, adotam-se as metodologias acima citadas para determinar o teor ótimo de ligante a ser utilizado na mistura asfáltica (MORO, 2014; NOGUEIRA BAPTISTA, 1976)

A principal diferença entre eles está principalmente na maneira como é realizada a compactação do corpo de prova para análise laboratorial. Enquanto para Marshall a compactação é realizada através de golpes, no método *Superpave* utiliza-se de amassamento por giros. Além disso, a forma de escolha da granulometria dos agregados é diferente, o que resulta em valores distintos de dosagem de ligante. Segundo inúmeros estudos realizados, o método com maior precisão é o *Superpave*, porém, é altamente custoso e, por esse motivo, não é utilizado no Brasil (MORO, 2014; BERNUCCI *et al.*, 2007).

2.3 MODIFICAÇÃO ASFÁLTICA POR POLÍMERO

Apesar da pavimentação convencional cumprir com sua função na maioria dos casos em que é empregada, a modificação asfáltica vem sendo estudada e aplicada como alternativa devido à capacidade do asfalto de sofrer oxidação e, conseqüentemente, causar degradação. Uma das formas de compósito asfáltico é a modificação por polímero, visto que a empregabilidade desses materiais pode retardar o processo de envelhecimento do asfalto. No Brasil, os estudos relacionados a esse tema tiveram início em 1968, com a adição de látex vulcanizado ao composto asfáltico. Desde então, os estudos realizados apresentam uma variedade de polímeros que podem ser usados no preparo de blendas poliméricas (ROSA, 2012).

No Brasil, o principal polímero empregado em modificações asfálticas é oriundo da borracha reciclada de pneus, o denominado asfalto-borracha. Mas além deste, há inúmeros polímeros que podem ser utilizados, segundo Bernucci *et al.* (2007) “todos os polímeros são passíveis de uso”, mas o mais comum é encontrar asfaltos modificados com as borrachas de estireno-butadieno (SBR), etileno-acetato de vinila (EVA), estireno-butadieno-estireno (SBS). Em menores quantidades, também é empregado o poliestireno (PS) e policloreto de vinila (PVC).

2.3.1 Polímeros

A palavra polímero é originada do grego e tem por significado “muitas partes” (*poly* = muitas; *meros* = partes). Polímero é um material macromolecular composto

por milhares de unidades químicas que se repetem (*meros*). Essas unidades são constituídas principalmente de ligações covalentes entre carbonos e hidrogênios, em estruturas denominadas cadeias carbônicas. Estas podem se ligar a outros elementos químicos, possibilitando um grande número de compostos poliméricos, que podem ser encontrados na natureza (polímeros naturais) ou ser sintetizados quimicamente (polímeros sintéticos).

Os polímeros podem ser classificados de muitas maneiras diferentes. Uma delas é a baseada no comportamento mecânico, que considera que os polímeros podem ser plásticos, elastômeros ou fibras (MANO, 2004):

a) Plásticos: materiais que à temperatura ambiente são sólidos e podem ser divididos em:

1. Termoplásticos: plásticos que, quando submetidos ao aumento da temperatura e/ou pressão, amolecem e fluem, podendo ser moldados nessas condições. Quando sofrem a retirada desses parâmetros (T e P) se solidificam, adquirindo a forma do molde. São os materiais que podem ser termicamente recicláveis. Exemplos: PE, PP, PVC etc.
2. Termorrígidos: são também conhecidos por termofixos ou termoendurecidos. São plásticos que quando submetidos ao aumento de temperatura e pressão, amolecem e fluem, adquirindo a forma do molde. Reagem quimicamente, formando ligações cruzadas entre cadeias e se solidificam. Ainda, se tornam materiais insolúveis e infusíveis. Exemplos: resinas de fenol-formaldeído ou epóxi.

b) Elastômeros: polímeros que possuem comportamento elástico, ou seja, na temperatura ambiente podem deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, retomando a este rapidamente depois de retirado o esforço (desde que a deformação não recaia na região plástica). Para apresentar essas características, os elastômeros normalmente possuem cadeias flexíveis amarradas umas às outras, com uma baixa densidade de ligação cruzada. Isso define as propriedades básicas desses materiais: aceitar grandes deformações, mantendo boa resistência mecânica e módulo de elasticidade quando

deformado; recuperar rapidamente a deformação, após retirado o esforço; e ter recuperação total da deformação.

1. Elastômeros-termoplásticos: São os materiais elastoméricos que apresentam características termoplásticas quando aquecidos e que em temperaturas mais baixas têm um comportamento elástico.

c) Fibras: são termoplásticos orientados (com um sentido longitudinal dito eixo principal da fibra). A orientação das cadeias e dos cristais, feita de modo forçado durante a fiação, aumenta a resistência mecânica dessa classe de materiais, tornando possível sua utilização na forma de fios finos. Como exemplos, têm-se as fibras de poliácrlonitrila, os náilons, o poliéster (PET) etc.

Quando se trata da modificação asfáltica por polímero, o material escolhido pode ser incorporado ao pavimento por processo de via seca ou de via úmida. A via seca consiste num processo de adição de polímero no agregado. Já a via úmida representa a adição do polímero no ligante. Para escolha do polímero a ser empregado deve-se levar em consideração qual desses processos será escolhido na produção da pavimentação asfáltica, pois nem todo polímero pode ser utilizado. Para isso, alguns parâmetros devem ser considerados. O principal fator é baseado na compatibilidade dos dois materiais, que é verificada através dos parâmetros de solubilidade, peso molecular e até mesmo técnicas de ressonância magnética (BERNUCCI *et al.*, 2007).

Bernucci *et al.* (2007) define que os polímeros que podem ser empregados na modificação asfáltica são os elastômeros, os termoplásticos e borrachas (pneu). Ainda segundo o mesmo autor, cada um desses polímeros é responsável pela melhoria de diferentes propriedades asfálticas, conforme Quadro 1:

QUADRO 1 - BENEFÍCIOS DE DIFERENTES TIPOS DE MODIFICADORES DE ASFALTO

Modificador	Deformação permanente	Trincas	Fadiga	Envelhecimento
Elastômeros	X	X	X	X
Termoplásticos	X			X
Borrachas	X	X	X	X

FONTE: Adaptado de Bernucci *et al.*, 2007.

Os asfaltos-borrachas, caracterizados por asfaltos modificados que empregam a reciclagem de pneu na sua composição, são um tipo de polímero que pode ser empregado tanto via seca, quanto via úmida. Para cada um deles há diferentes propriedades relevantes após a modificação. Já os asfaltos modificados por polímero utilizam elastômeros ou termoplásticos. Os estudos apontam que o mais comum é utilizar a mistura do polímero ao ligante, que, ao invés de ser denominado de CAP, é referido pela sigla 'AMP'.

Para esse caso, outro fator a ser considerado é que o cimento asfáltico é um material termoviscoelástico, como já dito anteriormente, o que pode influenciar nas características de deformação permanente e fadiga. Deste modo, a escolha do polímero a ser empregado deve ser tal que, quando adicionado ao ligante, apresente boa fluidez – para que haja um bom espalhamento e, conseqüentemente, a homogeneidade da mistura –; certo grau de aromaticidade – para que haja a interação do polímero com o asfaltenos –; e que seja resistente às temperaturas de usabilidade do ligante, pois não pode haver degradação do polímero, visto que esta influencia diretamente o tempo de estocagem do AMP (NEGRÃO, 2006; BERNUCCI *et al.*, 2007).

2.3.2 Modificadores do tipo elastômeros

A vantagem de se utilizar polímeros do tipo elastômero como modificador ocorre por estes serem polímeros de fácil acesso e que acarretam em asfaltos com maior dureza, reduzem a sensibilidade à temperatura do ambiente, melhoram a recuperação elástica do ligante e aumentam a resistência ao calor, oxidação e ultravioleta (ZHU *et al.*, 2014).

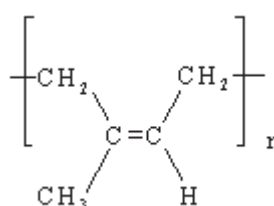
2.3.1.1 Látex de borracha natural (NRL)

A borracha natural (NR) – ou poli (1,4-cis-isopreno) – é um polímero, do tipo elastômero, sintetizado naturalmente e obtido pelo látex da seringueira *Hevea brasiliensis* (mais comum) que, quando reticulado, através de um processo de vulcanização, confere ao material as propriedades físicas de elasticidade e flexibilidade. As longas moléculas de NR podem ser parcialmente cristalizadas

quando esticadas e apresentam uma temperatura de transição vítrea (T_g) de $-73\text{ }^\circ\text{C}$. Essas características conferem a esse polímero uma grande aplicabilidade industrial, não somente para pneus, mas para a produção de tubos, luvas cirúrgicas, balões de festa, entre outros (YLMAZ, 2013).

Tal polímero possui grande complexidade estrutural, pois além de ser constituído de moléculas de isopreno contém outros compostos como água, enxofre, nitrogênio, entre outros.

FIGURA 11 - ESTRUTURA MOLECULAR DO POLI(1,4-CIS-ISOPRENO)



FONTE: Canevarollo, 2002.

Ao contrário das borrachas vulcanizadas que apresentam ligações intramoleculares reticuladas, o látex de borracha natural possui configuração molecular espacial não linear de forma espiralada. As duas configurações oferecem elasticidade ao composto, porém a vantagem de se utilizar o NRL está no fato de que em forma de látex, o elastômero é mais facilmente disperso no ligante, não exigindo altas taxas de cisalhamento como ocorre no caso da borracha vulcanizada (BERNUCCI *et al.*, 2007; SHAFII, 2013).

Enquanto no Brasil, as pesquisas mais recentes estão direcionadas para o asfalto-borracha, SBR e SBS, no exterior há algumas pesquisas direcionadas a utilização de polímeros em forma de látex para pavimentação asfáltica. Porém nestes estudos a modificação trata-se de emulsões asfálticas (EAP) e não de asfaltos modificados por polímeros (AMP). No Quadro 2 é possível verificar um resumo dos estudos internacionais utilizando NRL como modificador:

QUADRO 2 – RESUMO DE PESQUISAS EMPREGANDO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL COMO MODIFICADOR

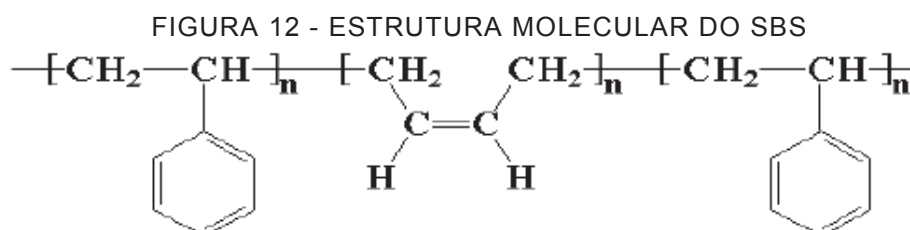
AUTOR	ARTIGO	% NRL	CONSIDERAÇÕES
Shaffi (2013)	Physical properties of asphalt emulsion modified with natural rubber latex	Até 7%	Houve melhora na ductilidade, ponto de amolecimento e consistência.
Vichitcholchai (2012)	Modification of Asphalt Cement by Natural Rubber for Pavement Construction	6%	Apresentou maior resistência mecânica e durabilidade que o convencional. Também houve acréscimo da viscosidade, porém esta não afetou o processo de usinagem.
Ragab <i>et al.</i> (2017)	Improving of Temperature Susceptibility of Asphalt 60/70 using Synthesized Reactive Rubber Nanoparticles for use in Different Climate	3, 5, 7 e 10%.	Apresentou desempenho de alta qualidade em baixa temperatura.
Malithong (2010)	The Modification of Asphalt Emulsion using Pre-vulcanized Natural Rubber Latex for Highway Application	3% de NRL + Água	Apresentou propriedades consideradas boas para a pavimentação.

O NRL é um modificador estudado em países como Tailândia (grande produtor de borracha natural), Malásia, Egito e EUA. Além disso, sabe-se que diferentes localidades possuem diferentes tipos de petróleo – mais leves a mais pesados, nos quais as possíveis interações entre o NRL e o ligante asfáltico podem mudar. Considerando o panorama acima, o NRL é um potencial polímero a ser investigado nos estudos com cimento asfáltico brasileiro.

2.3.1.2 Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)

O polímero Estireno-Butadieno-Estireno (SBS) é um copolímero tribloco do tipo elastômero. Mas, diferente da borracha natural, é um polímero sintético, produzido por reação química entre o poliestireno e o polibutadieno, de modo a

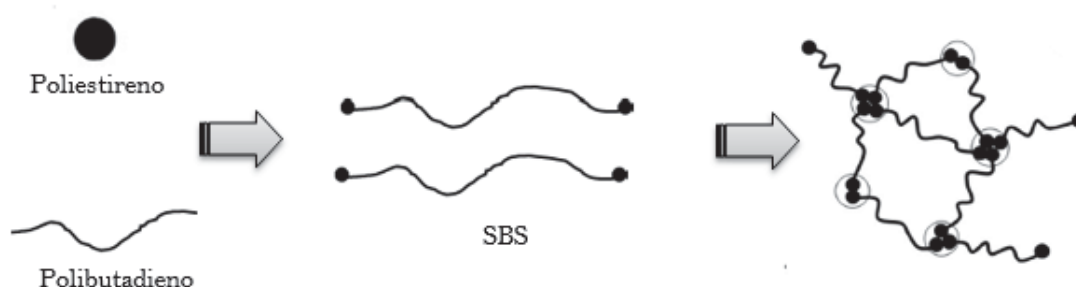
formar uma molécula constituída de um elastômero no centro e termoplásticos nas extremidades, como representado na Figura 12 (YOUNG, 2011):



FONTE: Canevarollo, 2002.

Esse material foi desenvolvido pela indústria para a produção de produtos que necessitam de uma alta resistência, maior maleabilidade e durabilidade, como as solas de sapato. O poliestireno (PS) é um polímero termoplástico muito rígido, enquanto que a borracha de polibutadieno (BR) é um elastômero e mais maleável. A união desses polímeros parece improvável, mas a reação química de copolimerização entre eles é muito forte, difícil de ser rompida devido à formação de uma rede tridimensional (reticulação). Essa “rede” de moléculas forma um copolímero em bloco (Figura 13) e confere ao material uma alta durabilidade e maleabilidade, bem como resistência mecânica, uma vez que a cadeia polimérica formada tem um alto peso molecular. Sendo, dessa forma, um produto superior, em termos físico-químicos, às borrachas convencionais (YOUNG, 2011).

FIGURA 13 - ESQUEMA DA REAÇÃO DE COPOLIMERIZAÇÃO DO SBS E FORMAÇÃO DE REDE TRIDIMENSIONAL



FONTE: Adaptado de Hernández (2006) e Zhu *et al.* (2014).

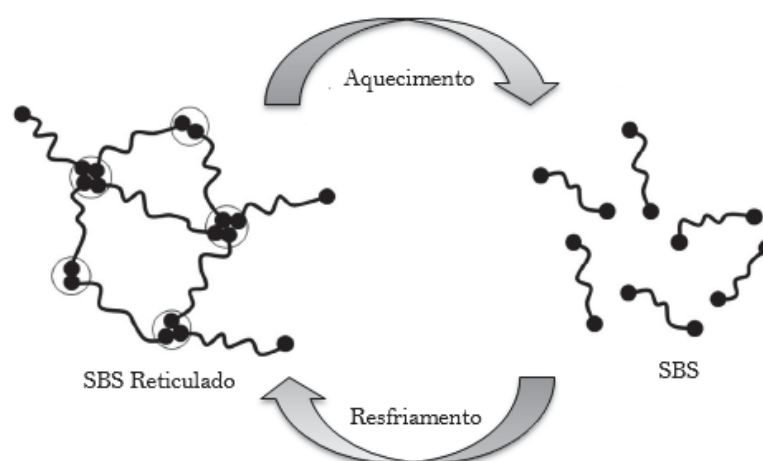
Na indústria asfáltica esse polímero é um modificador muito conceituado, pois confere aos pavimentos melhores propriedades mecânicas que os convencionais. Dentre suas principais características, tem-se o fato destes AMP poderem ser aplicados em regiões climáticas de temperaturas altas e baixas, pois esse fator

influencia pouco nos arranjos intermoleculares desse polímero. Além disso, também confere ao asfalto um aumento no ponto de amolecimento, o que acarreta aumento da plasticidade do material, tornando-o menos susceptível às condições térmicas (MACHADO, 2007).

O SBS é um dos três polímeros que foram pesquisados por engenheiros do exército americano em 2003. Tal estudo chegou à conclusão de que a escolha do polímero a ser utilizado tem significativo impacto nas propriedades de fadiga e que misturas asfálticas contendo estireno-butadieno com ligações reticuladas apresentaram resultados melhores do que o esperado (YILDIRIM, 2005).

Como se sabe, as moléculas de SBS formam uma rede entre si, porém segundo Zhu *et al.* (2003) tais moléculas podem ser reordenadas facilmente empregando-se calor – conforme pode-se observar na Figura 14. Pois em levadas temperaturas as interações intramoleculares do poliestireno enfraquecem, alinhando os blocos de SBS. O inverso também é verdadeiro, ou seja, quando retira-se o calor, as moléculas de SBS se reordenam formando novamente os blocos tridimensionais. Tal fato, é importante para empregar SBS como modificador de ligantes asfálticos, pois para uma estrutura molecular em ordem linear é mais fácil de ocorrer a mistura.

FIGURA 14 - ESQUEMA DE RETICULAÇÃO REVERSÍVEL PARA O SBS

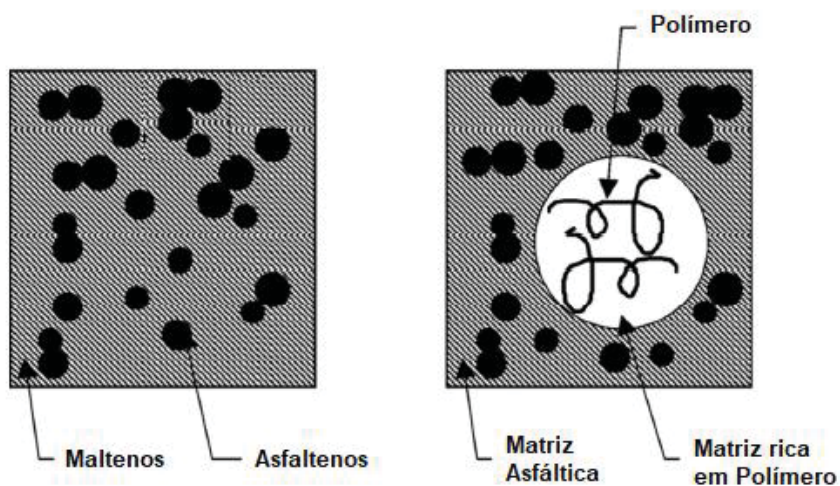


FONTE: Adaptado de Zhu *et al.*, 2014.

Masson *et al.* (2003) acredita que as interações que ocorrem em uma blenda asfáltica são mais fortes entre os asfaltos e o polibutadieno do que com o poliestireno. Descreve ainda que, o BR interage principalmente com as cargas

positivas presente nos asfaltenos através dos elétrons π , enquanto que o PS interage com os grupos de elétrons presente nos asfaltenos através dos prótons aromáticos. Tais interações tornam-se muito forte e resultam em propriedades mecânicas excelentes, como aumento da resistência à tração dos pavimentos e redução de fadiga.

FIGURA 15 - EXEMPLO DE MATRIZ ASFALTICA E MATRIZ ASFALTICA MODIFICADA POR POLÍMERO



FONTE: Adaptado de Zhu *et al.*, 2014

Apesar do SBS ser um modificador “popular” na engenharia da pavimentação, ele está longe de ser o modificador ideal, pois esse AMP apresenta uma instabilidade de armazenamento com a degradação do SBS em altas temperaturas e condições de estocagem. Desta maneira, há continua necessidade de reduzir essas desvantagens através de novas pesquisas.

No Quadro 3, a seguir, segue um resumo das principais pesquisas utilizando o SBS como modificador ao longo dos anos e as principais vantagens em estudar esse polímero.

QUADRO 3 – RESUMO DE PESQUISAS EMPREGANDO SBS COMO MODIFICADOR

AUTOR	TÍTULO	% SBS	CONSIDERAÇÕES
Zhu <i>et al.</i> (2014)	Polymer modification of bitumen: Advances and challenges	2 a 6%	Este estudo resume as principais características de modificações asfálticas ao longo dos últimos 40 e traça novos panoramas para estudos futuros
Munera (2014)	Polymer modified bitumen: Optimization and selection	3, 6, 9 e 15%	O estudo apresentou procedimentos que podem ser empregados para melhorar a produção de asfalto modificado.
Hé Hernández (2006)	Thermomechanical and Rheological Asphalt Modification Using Styrene-Butadiene Triblock Copolymers with Different Microstructure	4%	O SBS mostrou-se um excelente polímero, com uma variedade de estruturas características, que permitem uma melhoria das propriedades dos ligantes.
Cortizo (2004)	Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of modified asphalts	4,5%	As propriedades físicas e reológicas do asfalto apresentaram melhoria, evidenciado por viscosimetria convencional e rotacional.
Vargas-Hé Hernández (2015)	Rheological characterization and thermal stability of Triblock copolymers-modified asphalt reinforced with Montmorillonite nanoparticles in physical mixing		Houve melhora na propriedade estudada através da adição de polímeros modificadores
Han (2017)	Revised Penetration Method Based on Evaluate High Temperature Property of SBS Modified Asphalt	3,5 – 4,5%	Observou-se que o método revisado pode ser utilizado para avaliar a suscetibilidade térmica com precisão.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

A presente pesquisa teve como principal objetivo o estudo e caracterização de misturas asfálticas modificadas empregando materiais poliméricos, mais especificadamente do tipo elastômeros – látex de borracha natural (NRL) e copolímero Estireno-Butadieno-Estireno (SBS) – em sua composição, visando a melhoria das propriedades físicas destes em comparação com a pavimentação asfáltica usual.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos para desenvolvimento desta pesquisa são:

1. Caracterizar o ligante asfáltico “puro” e modificado.
2. Caracterizar os polímeros modificadores.
3. Verificar o comportamento reológico do ligante
4. Verificar as mudanças nas principais características (consistência, viscosidade, ductilidade, ponto de amolecimento, índice de suscetibilidade térmica) entre os ligantes “puro” e modificado.
5. Avaliar o teor ótimo de NRL e SBS a ser adicionado ao ligante, através da comparação dos resultados obtidos pelos ensaios de caracterização.
6. Verificar a resistência mecânica do compósito, comparando os asfaltos modificados por elastômeros com o asfalto convencional.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Ligante Asfáltico

Para a realização das misturas foi utilizado cimento asfáltico CAP 50/70, fornecido pela empresa SAMP Construtora de obras, localizada em São Miguel do Iguaçu – PR.

4.1.2 Polímeros

Os polímeros utilizados foram o látex de borracha natural (NRL), *in natura*, e o copolímero Estireno-Butadieno-Estireno (SBS) na forma de *pellets* com concentração de aproximadamente 30% de poliestireno.

As principais características dos polímeros empregados na mistura estão demonstradas nas Tabelas 1 e 2, a seguir:

TABELA 1- CARACTERÍSTICAS DO NRL UTILIZADO

Polímero	NRL
Sólidos totais (%)	72
Teor de cinzas (%)	0,21
Teor de borracha seca (%)	67

TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS DO SBS UTILIZADO

Polímero	SBS
Peso molecular médio	99,000
Estireno (%p)	30
Butadieno (%p)	70

4.1.3 Agregados

No grupo de agregados utilizados para a produção do compósito asfáltico foram utilizados os minerais mais comuns para revestimentos asfálticos no Brasil: pedra brita e pedrisco de origem basáltica, e pó de pedra.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para realização dos ensaios foram consideradas quatro etapas de procedimentos experimental:

1. Caracterização dos materiais: CAP 50/70, polímeros e agregados
2. Preparo das misturas para obtenção dos ligantes modificados e caracterização das misturas obtidas
3. Definição do teor ótimo de modificador
4. Produção de Corpos de Prova do compósito ligante-agregado para estudo de desempenho mecânico.

4.2.1 Ensaio de caracterização – polímeros

Para caracterizar os polímeros foram realizados os ensaios de granulometria para o SBS, e espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) para o NRL e para o SBS.

4.2.2 Ensaio de caracterização – ligantes

Os ensaios realizados para a caracterização do CAP 50/70 descritos nos itens 4.2.1.1 ao 4.2.1.6, com exceção do item 4.2.1.3, foram realizados no Laboratório de Pavimentação Professor Armando Martins Pereira (LAMP) do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal do Paraná (UFPR). O item 4.2.1.3 (Reologia) foi realizado no Laboratório de Reologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

4.2.2.1 Penetração

A determinação da penetração de agulha dos ligantes foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 6576:2007, a qual segue as seguintes etapas:

- a) Primeiro, foi adicionado o material betuminoso, previamente aquecido a sua temperatura mínima de fluidez, em um recipiente cilíndrico.

- b) O material permaneceu em repouso por no mínimo 90 minutos em temperatura ambiente, em seguida a amostra foi colocada em água destilada a 25 °C.
- c) Após repouso, o recipiente com a amostragem foi encaixado no penetrômetro e foi feito o ajuste do equipamento, para realizar leitura.
- d) A válvula de penetração foi acionada por 5 segundos, e a agulha penetrou na amostra neste período.
- e) Por fim, foi realizada a leitura da distância percorrida pela agulha.

Ainda de acordo com a norma, foi necessário realizar entre 5 e 6 leituras em pontos diferentes da amostra, sendo o resultado final da penetração a média dessas leituras.

FIGURA 16 - ENSAIO DE PENETRAÇÃO POR AGULHA



4.2.2.2 Ponto de amolecimento

O ensaio de ponto de amolecimento, definido pela norma ABNT NBR 6560:2016, foi realizado da seguinte maneira:

- a) Os anéis foram previamente preparados com glicerina, para que o material ligante não grudasse nas paredes do molde durante o ensaio.
- b) O ligante, previamente aquecido, foi adicionado em dois anéis de amostra, que foram deixados em repouso por 30 minutos em temperatura ambiente

antes de se retirar o excesso de ligante dos moldes com a ajuda de uma espátula pré-aquecida.

- c) Em seguida, os anéis foram acondicionados em água destilada gelada à temperatura de aproximadamente 5 °C durante 20 minutos.
- d) Após o tempo de acondicionamento, uma esfera metálica padronizada foi colocada em cima dos anéis, os quais foram encaixados no aparelho de ensaio já imerso em banho, juntamente com um termômetro para leitura.
- e) O ensaio foi realizado com o aquecimento do sistema e controle da temperatura, para que esta aumentasse em uma taxa de 5 °C/min.
- f) No momento em que a esfera ultrapassou o ligante e tocou a base, foi feita a leitura da temperatura (ponto de amolecimento).

FIGURA 17 - ENSAIO DE PONTO DE AMOLECIMENTO



NOTA: (A) Preparo de amostra nos moldes; (B) Preparo do equipamento para repouso de amostra; (C) Ensaio em andamento

4.2.2.3 Reologia

O ensaio de Reologia, que visa verificar o escoamento do ligante, foi realizado em um Reômetro de cilindros coaxiais modelo Anton Paar MC-301. Devido à limitação de temperatura do equipamento, optou-se por realizar esse ensaio nas temperaturas de 80 °C, 85 °C e 90 °C.

As seguintes etapas foram seguidas para realização do ensaio reológico:

- a) A amostra de ligante foi aquecida até que houvesse completa fluidez do material.

- b) O equipamento foi ajustado seguindo o processo de *set up* do reômetro de acordo com o protocolo RepSherTest_IncrDWellTime01, no qual foi especificada uma faixa de leitura de escoamento de 1 a 100 s⁻¹.
- c) Para dar início ao ensaio, uma certa quantidade de CAP 50/70 foi adicionada no *cup* do reômetro.
- d) O *cup* do reômetro foi encaixado no equipamento e a temperatura foi programada em 80 °C, iniciando-se a leitura dos dados.
- e) A leitura dos dados foi efetuada a cada 1,5 segundos, aproximadamente. Também foi feita em triplicata, com espera de 3 minutos entre cada uma.
- f) Ao final da corrida de escoamento, foi possível obter dados e plotar gráficos de taxa de cisalhamento por viscosidade.
- g) Em seguida, o ensaio foi repetido para as temperaturas de 85 °C e 90 °C, exatamente sob as mesmas condições.

FIGURA 18 - REÔMETRO COAXIAL



4.2.2.4 Viscosidade rotacional

O ensaio de viscosidade rotacional foi realizado em um viscosímetro *Brookfield*, utilizando o procedimento definido pela norma ABNT NBR 15184:2004, descrito a seguir:

- a) Foram adicionados 8 g (± 1) de ligante ao tubo de ensaio, que depois foi encaixado no molde do equipamento
- b) O *spindle* correspondente ao ensaio (S21) foi escolhido e ajustado ao equipamento, zerando a leitura. Também foi ajustada a rotação correspondente a cada temperatura a ser analisada de acordo com o especificado:
 $T_1 = 135\text{ }^\circ\text{C}$, 20 rpm
 $T_2 = 150\text{ }^\circ\text{C}$, 50 rpm
 $T_3 = 177\text{ }^\circ\text{C}$, 100 rpm
- c) No medidor de temperatura, no qual a amostra foi acondicionada em um termostato, foi feito o ajuste da temperatura de ensaio requerida (135 °C, 150 °C e 177 °C)
- d) No momento em que a temperatura especificada se estabilizou o ensaio teve seu início, ligando-se o equipamento. Após determinado tempo de condicionamento da amostra que estava sofrendo tensão cisalhante, realizou-se a leitura de viscosidade, em centiPoise (cP).
- e) O resultado foi a média de três leituras realizadas a cada um minuto, para cada uma das temperaturas de ensaio.

FIGURA 19 - EQUIPAMENTO *BROOKFIELD* PARA O ENSAIO DE VISCOSIDADE ROTACIONAL



4.2.2.5 Ductilidade

A ductilidade foi medida através da distância, em centímetros, em que um corpo de prova padronizado foi rompido, quando submetido a uma tração. O procedimento seguido foi ABNT NBR 6293:2001. As etapas realizadas estão descritas a seguir:

- a) Os moldes padrão foram previamente preparados com glicerina, para que o material ligante não ficasse grudado no molde.
- b) O ligante, previamente aquecido, foi adicionado ao molde padrão.
- c) Após repouso por 30 minutos em temperatura ambiente, foi retirado o excesso de ligante, com o auxílio de uma espátula pré-aquecida, de maneira a deixar as faces da amostra planas.
- d) Foi realizado acondicionamento do molde, em banho à temperatura de 25 °C, por aproximadamente 90 minutos.
- e) Após, a base da placa e das duas partes laterais foram retiradas e a amostra foi submetida imediatamente ao ensaio de tração.
- f) Para iniciar o ensaio de tração, os moldes foram encaixados nos orifícios existentes em cada uma das extremidades das garras contidas no gancho do ductilímetro.
- g) Foi acionado o equipamento de tração, utilizando velocidade uniforme de 5 centímetros por minuto, até que houvesse o rompimento das amostras.
- h) A leitura foi realizada em uma régua impressa no equipamento, e o resultado, dado em centímetros, foi a média da leitura de três amostras.

FIGURA 20 - ENSAIO DE DUCTILIDADE



4.2.2.6 Espectroscopia de infravermelho – FTIR

A análise do infravermelho com transformada de *Fourier* foi realizada no Laboratório multiusuário FTIR / TD-NM do Departamento de Química da UFPR. Para a realização das leituras dos espectros de NRL e SBS foram utilizadas pastilhas de KBr. Para todos os materiais betuminosos o infravermelho foi realizado na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com módulo de refletância total atenuada (ATR).

4.2.2.7 Índice de suscetibilidade térmica (IST)

O índice de suscetibilidade térmica (IST), também conhecido por índice de Pfeiffer e Van Doormal, é um parâmetro usado para indicar a sensibilidade do asfalto em relação a diferentes temperaturas. Esse índice pode variar de -1,5 a +1,0 segundo as especificações.

Para determiná-lo foi necessário utilizar a Equação 2, a seguir (DNIT 095:2006):

$$IST = \frac{(500 \times \log PEN) + (20 \times PA) - 1951}{120 - (50 \times \log PEN) + PA} \quad (2)$$

Onde, IST = Índice de suscetibilidade térmica

PA = Ponto de amolecimento do CAP obtido no ensaio de anel e bola, °C

PEN = Ponto de penetração do CAP a 25 °C, dmm

4.2.2.8 Microscopia Ótica de fluorescência – MO

O ensaio de microscopia ótica de fluorescência foi realizado em um microscópio confocal a laser Nikon. Para realizar a leitura, os comprimentos de onda utilizados foram:

- Excitação: 405 μm , 488 μm e 561 μm .
- Emissão: 450/50 μm , 525/50 μm e 595/50 μm .

As etapas realizadas para esse ensaio foram:

- a) Adicionou-se, em uma lâmina, uma pequena quantidade de ligante, previamente aquecido, de forma que o material permanecesse ao centro da lâmina (aproximadamente 2,5 cm da borda para cada lado).
- b) Imediatamente em seguida, uma lamínula foi colocada acima do conteúdo adicionado e fixada utilizando-se um vedante.
- c) As amostras foram deixadas em repouso em temperatura ambiente, até total resfriamento.
- d) Por fim, foram levadas as lâminas, uma a uma, ao equipamento no qual foi possível ler as imagens, com aumento de 20x e 60x.

Para a realização desse procedimento, foram preparadas amostras em duplicata, as quais foram analisada no Centro de Tecnologias Avançadas em Fluorescência (CTAF) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

4.2.2.9 Difração por Raio X

Os difratogramas de raios X, realizado no Laboratório de Engenharia e Tecnologia de Petróleo e Petroquímica (LETTP) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), foram obtidos pelo método de pó (amostras secas a 120°C por 12h), usando o equipamento Phillips PW-1710, com anodo de cobre. As medidas foram realizadas sob voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA.

Tal ensaio foi realizado a fim de verificar a presença de moléculas de Enxofre presente no cimento asfáltico que podem reagir com o modificador polimérico látex de borracha natural.

4.2.3 Ensaio de caracterização – agregados

4.2.3.1 Granulometria

O ensaio de granulometria foi realizado pelo Laboratório de Análises Mineraias e Rochas da UFPR (LAMIR) através do peneiramento de uma amostra de agregados – graúdos, miúdos e filler – misturados e da construção de uma curva granulométrica, a qual permitiu definir o tipo de revestimento asfáltico a ser

produzido de acordo com a classificação já citada anteriormente e a quantidade de agregado que compõe a mistura asfáltica.

Para tal ensaio seguiu-se as seguintes etapas, segundo a norma DNER-ME 083:1998:

- a) Os agregados graúdos, miúdos e *filler* foram misturados e lavados,
- b) Os agregados foram colocados em estufa à 110 °C (± 5 °C) para secagem
- c) Foi realizada a separação de uma amostra de agregados pela técnica de quarteamento
- d) O conjunto de peneiras foi montado, com abertura de malha em ordem crescente
- e) Em seguida, a amostra foi adicionada na primeira peneira ao topo do conjunto e através de agitação mecânica, o peneiramento dos agregados foi realizado.
- f) Ao fim do peneiramento, a quantidade retida em cada uma das peneiras foi pesada
- g) A curva granulométrica foi construída.

4.2.4 Preparo dos ligantes modificados

Para o preparo da modificação asfáltica definiu-se utilizar o processo via úmida, ou seja, adicionar os polímeros modificadores no ligante asfáltico de petróleo CAP 50/70. De acordo com o objetivo deste estudo, foram necessárias, para o preparo da modificação asfáltica, três misturas, sendo elas:

- Mistura 01: CAP 50/70 + NRL
- Mistura 02: CAP 50/70 + SBS
- Mistura 03: CAP 50/70 + NRL + SBS

Na literatura não há uma concordância específica do teor de polímero a ser dosado no ligante, porém, segundo Leite (1999), porcentagens muito altas de polímero resultam em asfaltos com propriedades físico-químicas ruins, como separação de fases na matriz polímero-ligante e tempo de estocagem baixo.

Outro fator importante e relevante para o preparo de AMP é a temperatura de mistura, que varia de estudo para estudo. Entretanto, de acordo com dados

fornecidos pela Braskem (2010) a temperatura ideal nesse processo é de 150 °C (± 5 °C).

A fim de verificar as alterações nas propriedades físico-químicas do ligante e baseado na pesquisa realizada por Shafii (2013) – a qual determina um valor máximo de 7% de Látex a ser adicionado ao ligante –, definiu-se para a realização da “Mistura 01” efetuar três dosagens de látex:

- Mistura A: CAP 50/70 + 2,0% p/p de NRL
- Mistura B: CAP 50/70 + 4,0% p/p de NRL
- Mistura C: CAP 50/70 + 6,0% p/p de NRL

De modo a seguir o mesmo padrão, para a realização da “Mistura 02” também foram escolhidas as mesmas porcentagens para o polímero modificador SBS:

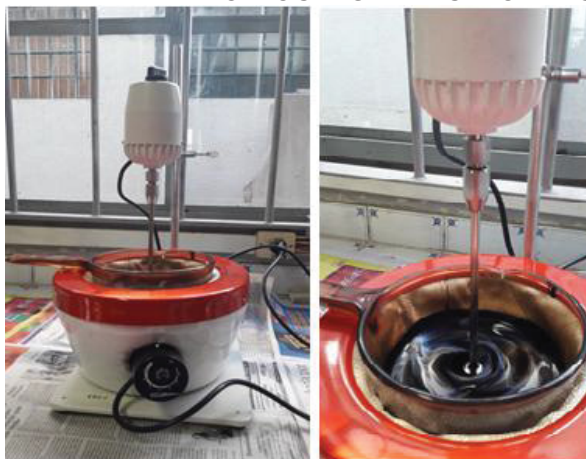
- Mistura D: CAP 50/70 + 2,0% p/p de SBS
- Mistura E: CAP 50/70 + 4,0% p/p de SBS
- Mistura F: CAP 50/70 + 6,0% p/p de SBS

O teor ótimo de cada um dos polímeros a ser empregado na “Mistura 03” foi definido através de análise comparativa das propriedades físico-químicas, obtidas nos ensaios de caracterização.

- Mistura G: CAP 50/70 + 4,0% p/p de Látex + p/p 2,0% de SBS

Para o preparo de tais misturas utilizou-se: um agitador mecânico de baixo cisalhamento (Fisatom mod. 710, com controle de velocidade e hélice dupla); um termômetro (escala de -10 °C a 220 °C e divisão de 1 °C); manta aquecedora (marca Fisatom com controle de temperatura), como representado na Figura 21, a seguir:

FIGURA 21 - PREPARO DOS LIGANTES MODIFICADOS



Os procedimentos adotados para realizar as misturas foram:

- a) O CAP 50/70 foi aquecido em estufa à temperatura constante de 120 °C, para que se tornasse fluido.
- b) O ligante foi dosado em um recipiente de vidro, o qual foi colocado em manta aquecedora, a fim de aquecer o material até 150 °C.
- c) No momento em que a temperatura da mistura estabilizou-se, a temperatura da manta foi reduzida para 140 °C, para que não houvesse superaquecimento da amostra.
- d) Foi iniciado o agitação do ligante com rotação em 5,5 na escala do equipamento, o que corresponde a aproximadamente 500 rpm.
- e) Após 15 minutos de acondicionamento do ligante, os polímeros, de acordo com as porcentagens definidas anteriormente, foram adicionados. É importante ressaltar que tal adição foi realizada de maneira lenta e constante.
- f) Para as misturas com látex a rotação do agitador foi mantida por 1 hora e 30 minutos, até que foi possível observar a total mistura entre os materiais e o ligante. Para as misturas com SBS o tempo de rotação para que a mistura ocorresse foi de 2 horas e 30 minutos.

4.2.5 Preparo dos corpos de prova

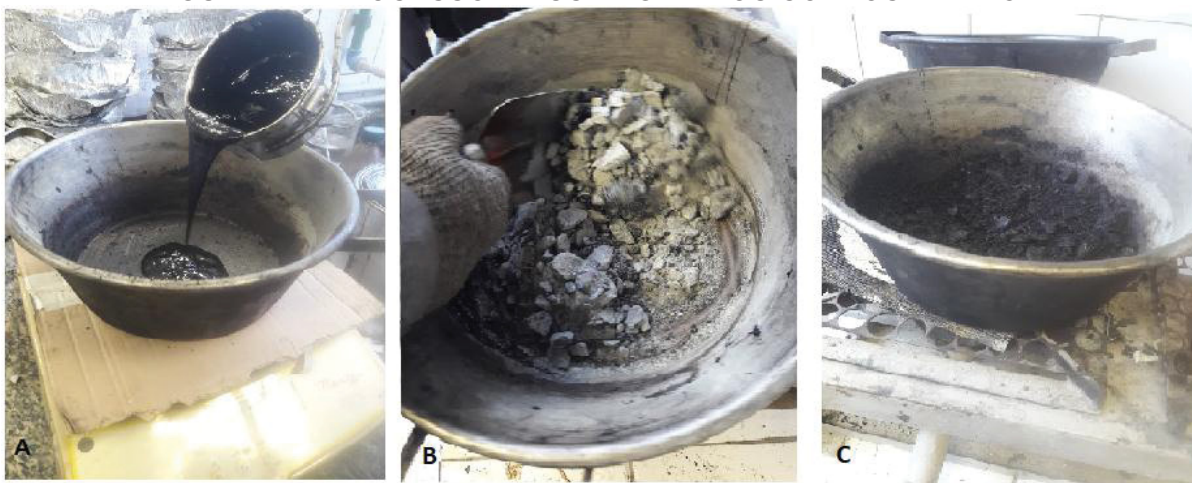
Para realizar o preparo dos corpos de prova (CP) foi preciso definir a graduação da mistura, através do ensaio de granulometria dos agregados, a qual apresentou o resultado de graduação densa, e no qual foi possível verificar a porcentagem de cada tipo de agregado a ser adicionado na mistura.

Para o ligante, primeiramente verificou-se as curvas de viscosidade *versus* temperatura, na qual foi possível determinar a temperatura de mistura de 145 °C. Além disso, foi definido o teor de 5% de ligante a ser adicionado a cada uma das misturas. Sendo, portanto, a quantidade de agregados correspondente aos outros 95% da mistura.

Foram produzidos um total de oito CP e para tal realizou-se um procedimento de mistura a quente baseado na metodologia Marshall para confeccionar os CP, seguindo as etapas abaixo:

- a) Foi realizada a mistura de agregados (previamente lavados e totalmente secos) pesando um total 1200 gramas, de maneira que a composição desses agregados obedeceu a curva granulométrica característica.
- b) Após pesar os agregados, cada recipiente contendo 1200 gramas de agregado foi levada a uma estufa com temperatura de 155 °C por um período de 12 horas.
- c) Os ligantes foram aquecidos a temperatura de 145 °C para que fluíssem na viscosidade de mistura e pesados na proporção previamente definida.
- d) Em seguida, foram levados a um fogareiro ao qual o agregado foi adicionado posteriormente.
- e) Adicionados os materiais do compósito, deu-se início à mistura com a utilização de uma espátula, de maneira que toda a mistura ligante-agregado estivesse homogeneizada.

FIGURA 22 - PROCESSO DE USINAGEM DOS CORPOS DE PROVA



NOTA: (A) pesagem do ligante pré-aquecido na temperatura de mistura; (B) adição do agregado, também pré-aquecido na temperatura de mistura, e início da mistura; (C) mistura completa dos agregados e ligante.

- f) Imediatamente após, adicionou-se a mistura em um molde metálico com diâmetro de aproximadamente 10 cm. Em seguida, realizou-se a compactação desta em uma prensa Marshall, utilizando-se de 75 golpes (padrão utilizado para misturas densas).
- g) Cada molde, contendo a mistura já compactada, foi deixado à temperatura ambiente por um período de 24 horas, para completo resfriamento das amostras, antes de ser realizado o desmolde.

- h) Por fim, foram extraídos os CP de cada molde utilizando-se um extrator pneumático.

FIGURA 23 - PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA



NOTA: (A) Prensa Marshall para compactação da mistura; (B) Corpo de prova compactado; (C) extração do corpo de prova do molde em extrator pneumático.

4.2.6 Ensaio de desempenho mecânico

O ensaio de desempenho mecânico das misturas realizadas foi realizado no Laboratório de Pavimentação Professor Armando Martins Pereira (LAMP) do Departamento da Engenharia Civil da Universidade Federal do Paraná (UFPR), e utilizou-se do método de Resistência à Tração por compressão diametral (RT) segundo a norma DNIT 136:2010.

- a) Com auxílio de um paquímetro, a altura (H) dos corpos de prova foram medidas, em quatro posições distintas. Também foi lido o diâmetro (D) em duas posições distintas.
- b) Em seguida, os CP foram colocados em estufa a 25 °C ($\pm 0,1$) por um período de 4 horas.
- c) Após este período, o CP foi colocado em um suporte metálico de acordo com a Figura 24.
- d) O suporte foi colocado na prensa, realizando-se os ajustes necessários.
- e) Por fim, aplicou-se uma carga progressivamente maior com velocidade de deformação de 0,8 mm/s ($\pm 0,1$), até que houve a ruptura do CP, segundo o plano diametral vertical.
- f) No momento da ruptura, o valor da carga de ruptura (F) foi lido.

g) Em seguida, foi calculado o resultado da resistência a tração (RT) através da expressão representada na Equação 3:

$$RT = \frac{2F}{100 \times (\pi DH)} \quad (3)$$

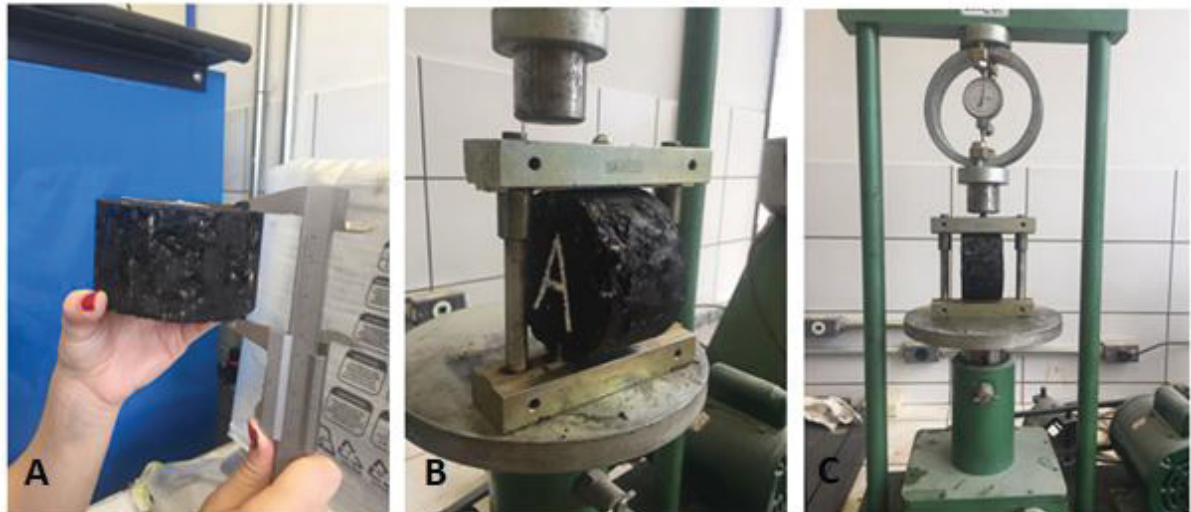
Sendo: RT = resistência à tração, MPa.

F = carga de ruptura, N

H = altura do CP, cm

D = diâmetro do CP, cm

FIGURA 24 - ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL



NOTA: (A) Medição da altura e diâmetro do corpo de prova; (B) preparo do corpo de prova no equipamento; (C) realização do ensaio de RT por compressão diametral.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

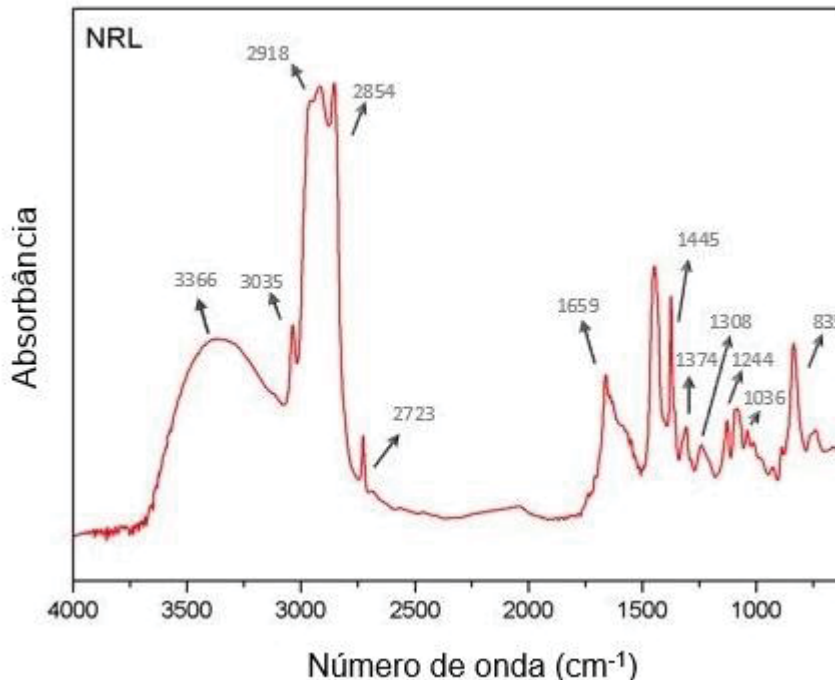
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

Para caracterizar os polímeros empregados na modificação asfáltica foi realizado os ensaios de espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR).

5.1.1 Caracterização do NRL

Este ensaio permitiu observar bandas características do NRL, as quais podem ser observadas na Figura 25, porém como o látex contém inúmeras moléculas além do poli(1,4-cis-isopreno) procurou-se identificar as bandas que se referem a tal molécula.

FIGURA 25 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO PARA O LÁTEX DE BORRACHA NATURAL



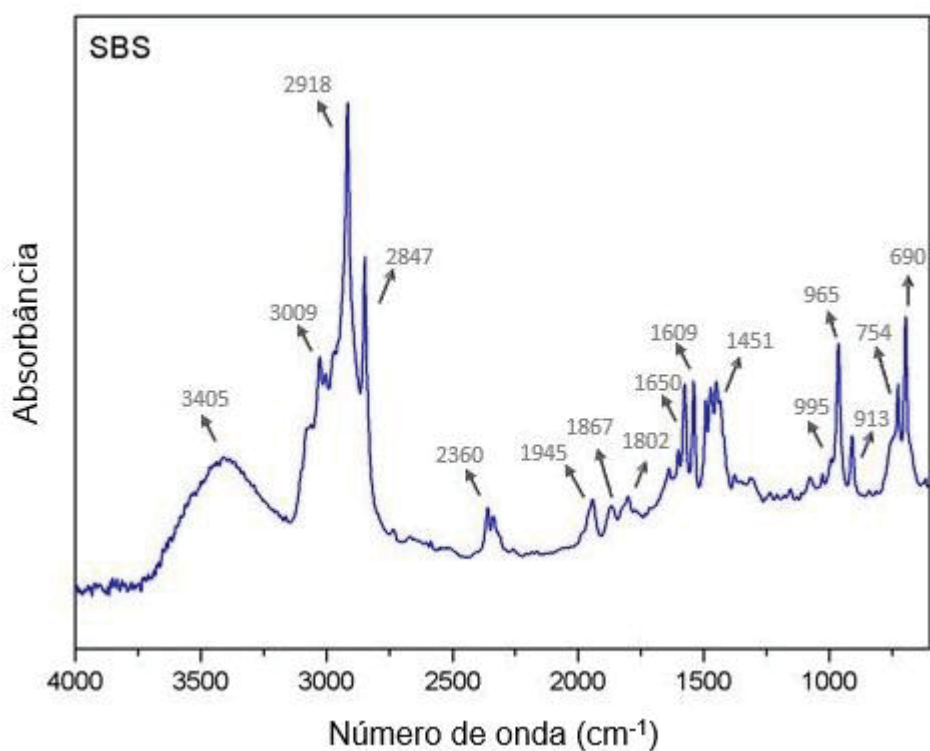
Dentre as bandas observadas no espectro, a representada pelo comprimento de onda de 835 cm⁻¹ mostra uma ligação de alcenos do tipo *cis*. As demais atribuições encontram-se resumidas na Tabela 3:

TABELA 3 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS IDENTIFICADAS NO ESPECTRO FTIR PARA IDENTIFICAR A PRESENÇA DE POLI(1,4-CIS-ISOPRENO).

Comprimento de onda (cm^{-1})	Atribuições
2918	ν C-H (CH_3)
2854	ν C-H (CH_2)
1659	ν C=C
1445	δ C-H (CH_2)
1374	δ C-H (CH_3)
835	δ C=C <i>cis</i>

5.1.2 Caracterização do SBS

FIGURA 26 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO PARA O COPOLÍMERO SBS



Para caracterizar o polímero SBS em forma de *pellets* foi realizado um ensaio de FTIR (Figura 26), a fim de verificar as bandas atribuídas para as moléculas de poliestireno e polibutadieno, conforme descrito na Tabela 4.

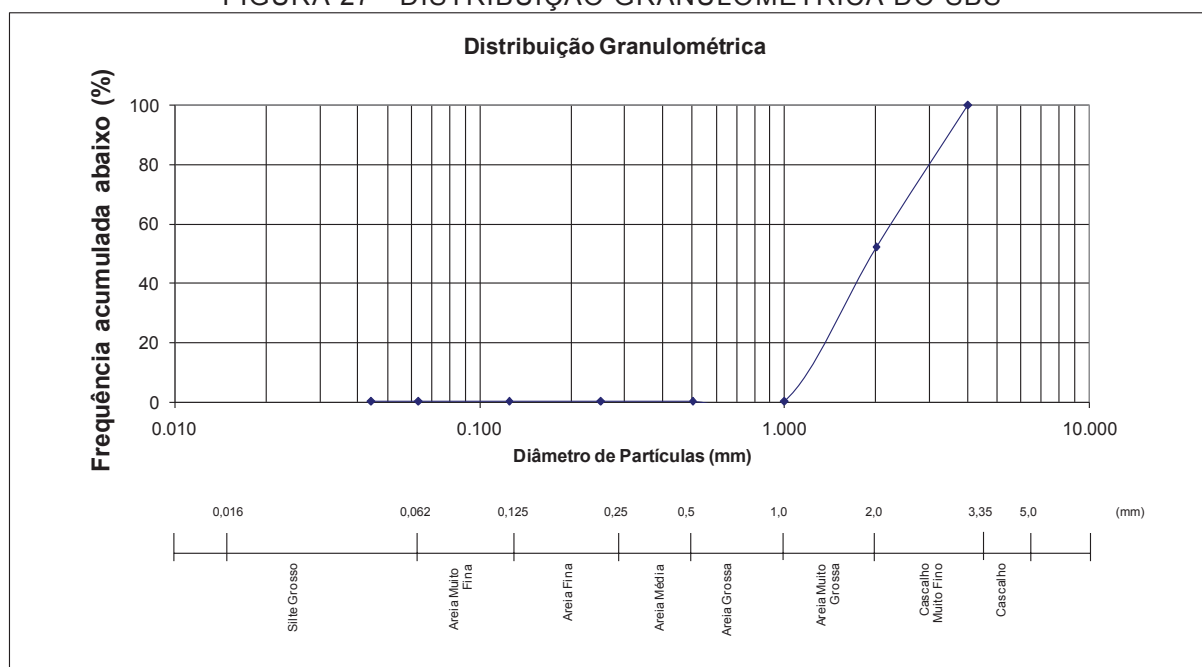
TABELA 4 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS IDENTIFICADAS NO ESPECTRO FTIR PARA O SBS

Composto	Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
PS	1609 690, 754 e 913	v C-C de aromáticos δ C-H
BR	3009 2918 e 2847 1650 1451 995 965 913	v =C-H v C-H (CH ₂) v C=C (CH=CH ₂) δ C-H localizada no plano δ C-H alceno <i>cis</i> δ C-H alceno <i>trans</i> δ C-H alceno terminal

Além do espectro, foi realizado o ensaio de granulometria para verificar o tamanho do material, visto que a mistura do polímero com ligante acontece através de reação de superfície. Desta maneira, é possível analisar se os *pellets* de SBS adicionados são capazes de dispersar na matriz asfáltica.

O ensaio de granulometria (Figura 27) foi realizado no Laboratório de Análises Minerais e Rochas da UFPR (LAMIR) e segundo o certificado de análise obtido foi possível verificar que o tamanho do material encontrou-se entre 1,0 e 3,25 mm.

FIGURA 27 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO SBS



5.2 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE CONVENCIONAL - CAP 50/70

O ligante convencional apresentou características físico-químicas dentro do esperado, muito semelhantes ao que é encontrado em literatura e no mercado, seguindo as normas brasileiras. Tais características estão resumidamente apresentadas na Tabela 5, a seguir:

TABELA 5 - CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE - CAP 50/70

ENSAIO ¹	RESULTADOS	DESVIO PADRÃO ²	ESPECIFICAÇÃO
Penetração de Agulha, dmm	51,40	± 4,7	50 a 70
Ponto de Amolecimento, °C	52,2	NA	mín. 46
Ductilidade, cm	> 100	NA	mín. 60
IST	-0,59	NA	-1,5 a +0,7
Viscosidade, Cp			
135 °C	340,0	± 4,5	mín. 274
150 °C	171,0	± 1,3	mín. 112
177 °C	63,0	± 0,2	57 a 285

¹ Ensaio realizado segundo normativas do DNIT

² NA = Não aplicável

5.2.1 Penetração

Devido ao processo de obtenção do petróleo nem sempre é possível conseguir ligantes iguais, apresentando-se diferenças entre um e outro. O ensaio de penetração de agulha está relacionado com a consistência desse material.

Após realização do ensaio foi possível dizer que o material em pesquisa era o CAP 50/70 – o mais comum encontrado no mercado brasileiro. Este apresenta uma consistência um pouco menos rígida que os ligantes do tipo CAP 30/45, que também são utilizados em algumas regiões do país.

TABELA 6 - RESULTADOS DE PENETRAÇÃO - CAP 50/70

Amostra	Penetração (dmm)
1	47
2	54
3	51
4	47
5	58
Média	51,40
Desvio Padrão	± 4,72

5.2.2 Ponto de amolecimento

O ponto de amolecimento (PA) é a temperatura mínima necessária para o CAP passar de seu estado mais rígido para o seu estado mais fluido. A importância de saber tal temperatura deve-se ao fato de que pavimentos que apresentam ligantes com baixo PA podem fluir, causando rompimento dos agregados e conseqüentemente, apresentando pavimentos quebradiços.

Entretanto, o ponto de amolecimento ter um valor baixo não significa que o ligante não possa ser utilizado, pois em localizações em que as temperaturas ambientes são mais baixas – por exemplo onde há condições de nevar – não há possibilidade desse risco.

Para o CAP fornecido para estudo o ponto de amolecimento apresentou uma temperatura de 52,4 °C. Encontrando-se acima do especificado pela norma brasileira, que determina um mínimo de 46 °C.

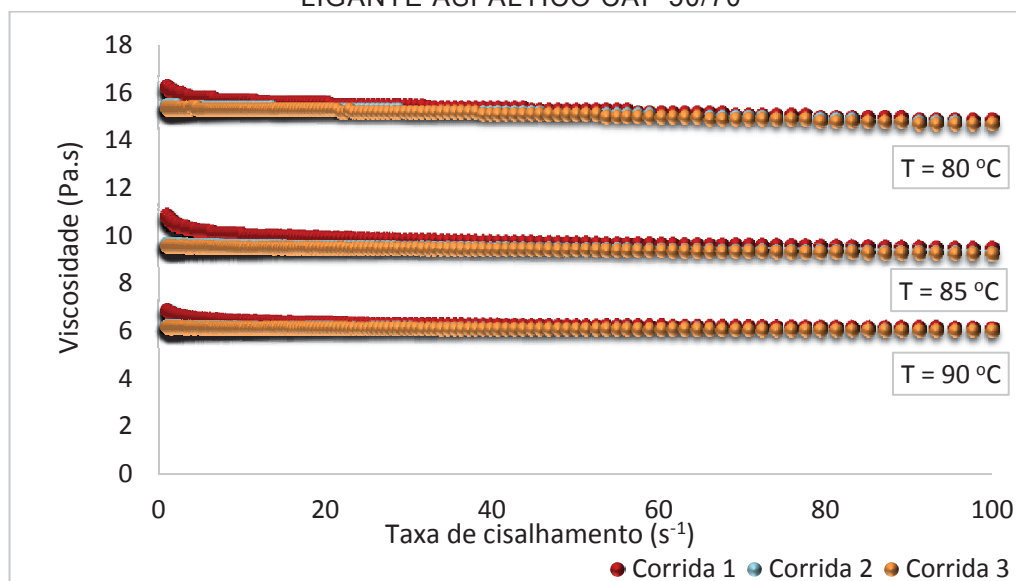
TABELA 7 - RESULTADO DO ENSAIO DE ANEL E BOLA - CAP 50/70

Amostra	Ponto de Amolecimento (°C)
1	52,0
2	52,4
Média	52,4

5.2.3 Reologia

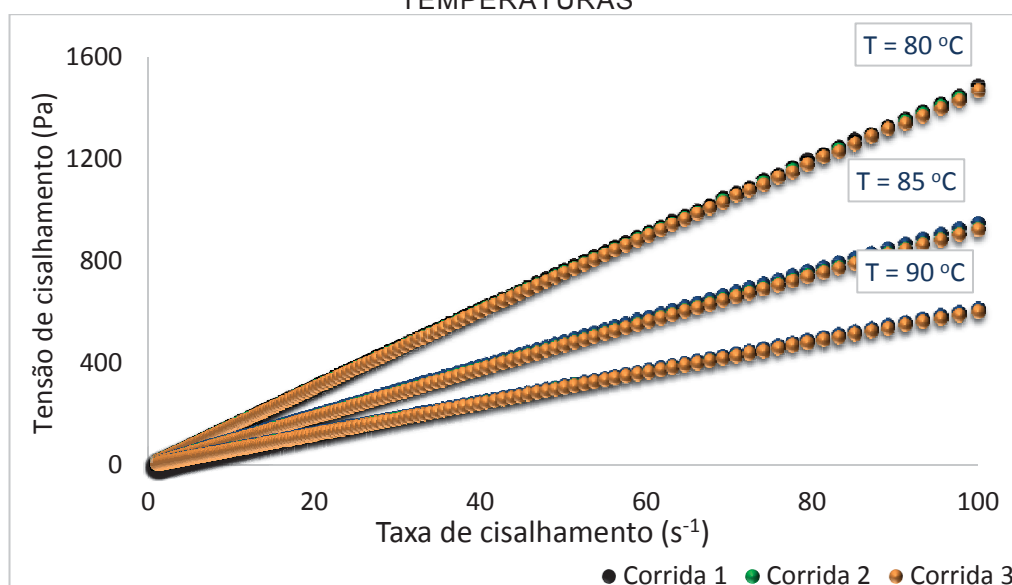
O estudo reológico do ligante asfáltico convencional se deu para verificar o comportamento do material quando este encontra-se submetido a temperaturas acima do ponto de amolecimento, ou seja, fluido, porém abaixo das temperaturas de processamento. Adotando-se as temperaturas de 80 °C, 85 °C e 90 °C.

GRÁFICO 1 - PERFIL DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO DO LIGANTE ASFÁLTICO CAP 50/70



Durante o ensaio percebeu-se que a primeira corrida de cada temperatura apresentou um comportamento não linear, com leve decaimento da viscosidade ao longo da leitura. Já a segunda e a terceira corridas apresentaram um comportamento semelhante e com baixa queda de viscosidade.

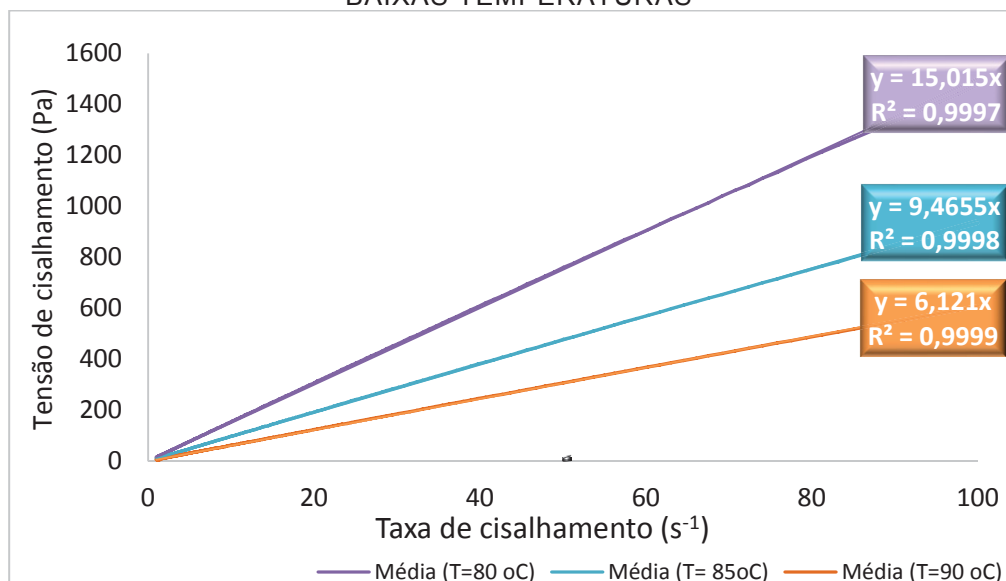
GRÁFICO 2 – COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO LIGANTE CAP 50/70 A BAIXAS TEMPERATURAS



Através do Gráfico 1 pode-se verificar que para as temperaturas de 80 °C, 85 °C e 90 °C a viscosidade média encontra-se em 15 Pa.s, 10 Pa.s e 6 Pa.s, respectivamente. A partir da correlação entre tensão e taxa de cisalhamento, foi

possível a construção de novos reogramas relacionados às temperaturas avaliadas (Gráfico 2). O perfil linear presente em todas as curvas, cujas interseções com o eixo x praticamente passam pelo ponto (0,0), indica que o material analisado é um fluido Newtoniano, sob as três temperaturas.

GRÁFICO 3 – MÉDIA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO LIGANTE CAP 50/70 A BAIXAS TEMPERATURAS



Para fluidos Newtonianos a viscosidade é matematicamente definida como o coeficiente angular da reta. Desta maneira, através da linha média pôde-se obter a equação da reta representada no Gráfico 3, a qual cada uma das temperaturas pertence, e definir então a viscosidade média de cada temperatura conforme resumido na Tabela 8. As equações foram determinadas pelo método de regressão linear disponível em planilha Excel

TABELA 8 - VISCOSIDADE MÉDIA DO LIGANTE CAP 50/70 A BAIXAS TEMPERATURAS DE ESCOAMENTO

Temperatura (°C)	Viscosidade (Pa.s)
80	15,02
85	9,47
90	6,12

Conclui-se que quando aumenta-se a temperatura, sob as mesmas condições de tensão e taxa de cisalhamento, a viscosidade reduz. Este comportamento deve-se à coesão entre as moléculas presentes no ligante, pois quanto maior a energia

térmica submetida ao sistema, maior será a agitação intramolecular. Esse aumento de agitação – ou redução da coesão – faz com que as moléculas escoem mais rapidamente, tornando-se menos viscosas.

5.2.4 Ductilidade

A ductilidade é outro ensaio importante para a aplicação do ligante em detrimento da temperatura local do pavimento, pois asfaltos com ductilidades altas têm uma maior suscetibilidade a variações drásticas de temperatura ambiente.

Esse ensaio foi realizado em triplica e o resultado encontrado foi que não houve ruptura do material quando este foi submetido à tração. Considera-se, portanto, que a ductilidade do CAP 50/70 foi maior do que 100 cm (medida em régua do equipamento). Esse resultado encontra-se, também, dentro das normas brasileiras.

5.2.5 Curvas de viscosidade

Diferentemente da viscosidade obtida através da reologia, o ensaio de viscosidade dinâmica, realizado através do equipamento *brookfield*, permitiu verificar o comportamento da viscosidade para temperaturas mais elevadas – temperaturas de processo. A Tabela 9, a seguir, mostra os valores encontrados durante o procedimento.

TABELA 9 - RESULTADOS DO ENSAIO DE VISCOSIDADE - CAP 50/70

Amostra	Temperatura(°C)	Rotação (rpm)	Viscosidade (cP)		
			1	2	3
01	135	20	347,5	335,0	335,0
	150	50	169,0	169,0	169,0
	177	100	63,0	63,0	63,5
02	135	20	340,0	340,0	340,0
	150	50	171,0	170,0	171,0
	177	100	63,5	63,3	63,0
03	135	20	340,0	340,0	340,0
	150	50	172,0	172,0	172,0
	177	100	63,0	63,0	63,0

Esse ensaio foi realizado em triplicata, considerando-se a média dos valores obtidos para cada temperatura de ensaio, conforme representado na Tabela 10:

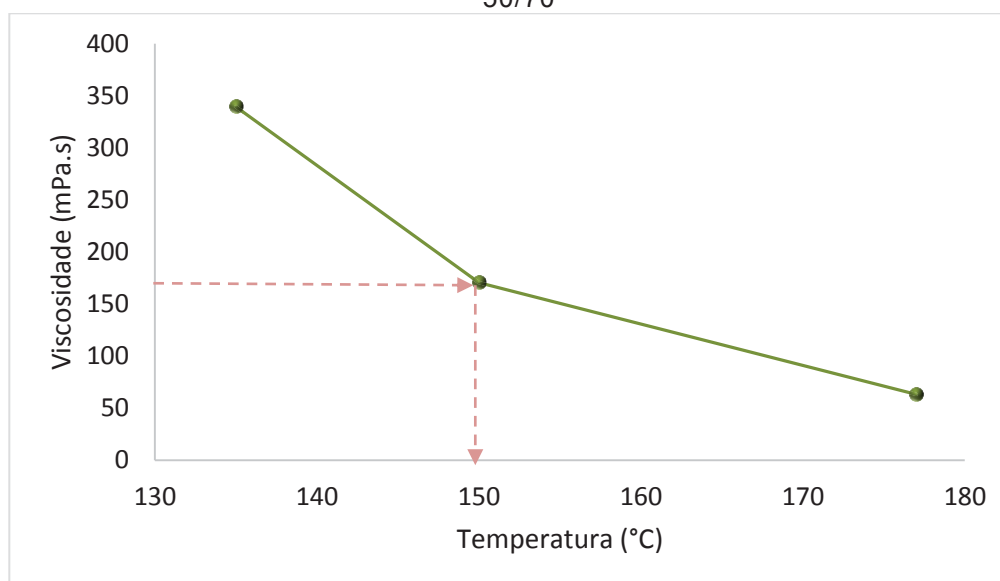
TABELA 10 – VISCOSIDADE MÉDIA - CAP 50/70

Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	Média da viscosidade (cP)	Desvio Padrão
135	20	340	± 4,5
150	50	171	± 1,3
177	100	63	± 0,2

Outro perfil a ser considerado é o da viscosidade em função da temperatura, pois no processo de usinagem a quente, a temperatura varia de 107 a 177 °C e sabe-se que em altas temperaturas o ligante libera materiais voláteis, realizando uma reação química de oxidação, chamada envelhecimento a curto prazo.

O envelhecimento a curto prazo está diretamente ligado com as propriedades mecânicas que o ligante confere ao pavimento asfáltico. Se houver uma alta oxidação, o ligante fica mais rígido e, conseqüentemente, mais quebradiço. É importante, portanto, encontrar meios de reduzir a oxidação durante o processo de usinagem, e através do Gráfico 4 é possível determinar a temperatura ótima de usinagem do CAP 50/70. Sendo a viscosidade ideal do processo definida por Bernucci *et al.* (2007) como igual a 170 cP, a temperatura ótima para o ligante em estudo é de aproximadamente 150 °C.

GRÁFICO 4 - GRÁFICO DA VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DO CAP 50/70



5.2.6 Índice de suscetibilidade térmica

O índice de suscetibilidade térmica é outro parâmetro complementar, o qual indica o comportamento do ligante em relação à temperatura ambiente. Esse índice relaciona os parâmetros de penetração e ponto de amolecimento. O índice varia de -1,5 a +1,0, de modo que um ligante com IST maior que +1,0 indica asfaltos menos sensíveis às altas temperaturas e são mais quebradiços quando submetidos às baixas temperaturas. Já valores de IST menores que -2,0 indicam um asfalto muito sensível às variações de temperaturas. No Brasil, os ligantes possuem IST entre -1,5 e 0.

Levando-se em consideração que o valor médio obtido no ensaio de penetração de agulha foi de 51,4 dmm e que o ponto de amolecimento foi de 52,2 °C, e empregando estes valores na Equação 2 (item 4.2.2.7) foi possível obter o índice de suscetibilidade térmica para o CAP 50/70, em estudo. Resultando em um IST, aproximadamente igual a -0,59 ($\pm 0,29$), conforme detalhado a seguir:

$$IST = \frac{(500 \times \log 51,4) + (20 \times 52,2) - 1951}{120 - (50 \times \log 51,4) + 52,2} = -0,59$$

Tal valor indica que a sensibilidade térmica do ligante encontra-se dentro do padrão aceitável para as normativas brasileiras, e que esse ligante pode ser empregado em diferentes regiões do país. Porém, por estar próximo ao limite inferior, não é aconselhável sua aplicação em locais cujas temperaturas sejam extremamente altas (acima de 30 °C, por exemplo).

5.2.7 FTIR

A Figura 28 mostra o espectro de infravermelho realizado com o objetivo de verificar os principais constituintes do ligante asfáltico, comparando as bandas obtidas com resultados conhecidos em literatura. As bandas características observadas no material estão representadas no espectro e sintetizadas na Tabela 11, comparando também com resultados encontrados em literatura.

FIGURA 28 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO PARA O CAP 50/70

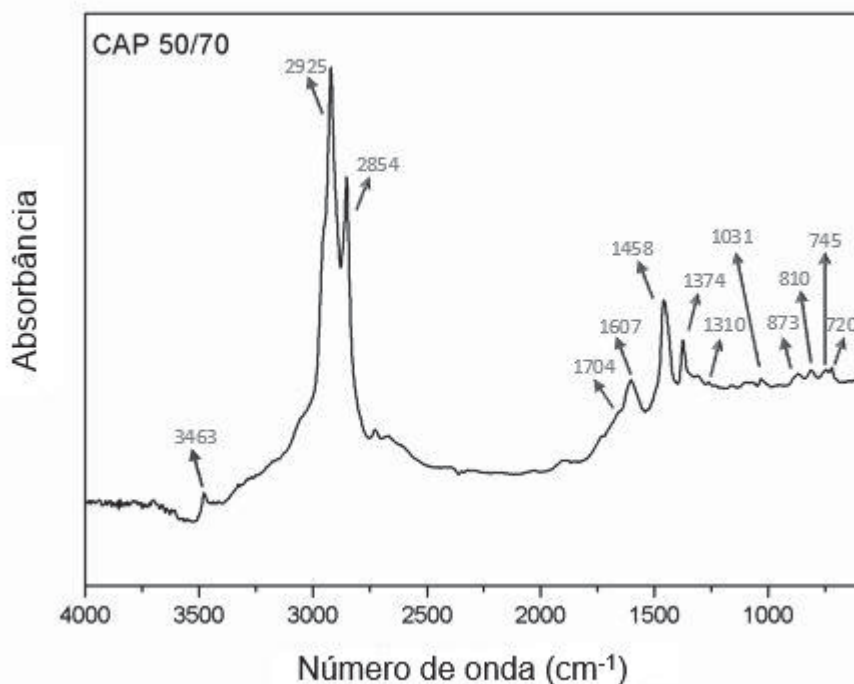


TABELA 11 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS IDENTIFICADAS NO ESPECTRO FTIR PARA O CAP 50/70

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Comprimento de onda obtido por outros autores ¹
3463	v O-H	3455
2925	v C-H (CH ₃)	2924
2854	v C-H (CH ₂)	2851
1704	v C=O	1700
1607	v C=C	1600
1458	δ _{ass} CH ₂ , CH ₃	1460
1374	δ _{sim} CH ₃	1376
1310	v SO ₂	1310
1031	v S=O	1032
745, 810 e 873	δ C-H	746, 810 e 874
720	δ (CH ₂) _n , p/ n > 4	722

NOTA: ¹ Bringel (2007); Masson *et al* (2003); Lamontage *et al* (2001).

5.2.8 DRX

O ensaio de difração por Raio X foi realizado para quantificar a quantidade de átomos de enxofre presente no cimento asfáltico de petróleo (CAP 50/70), a fim de verificar se há quantidade suficiente que possa reagir com o poli(1,4-cis-isopreno), resultando em vulcanização da borracha natural.

Os resultado obtido foi de 9.060 ppm de átomos de enxofre presentes no CAP 50/70. Tal quantidade é suficientemente significativa para que haja reação de vulcanização do látex de borracha natural, ocorrendo assim, a formação ligações reticuladas.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES MODIFICADOS

Os ensaios realizados para a caracterização dos ligantes modificados foram procedidos nas mesmas condições que os ensaios realizados para o ligante puro. Os resultados foram sumarizado na Tabela 12.

TABELA 12 - CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES MODIFICADOS COM NRL E SBS

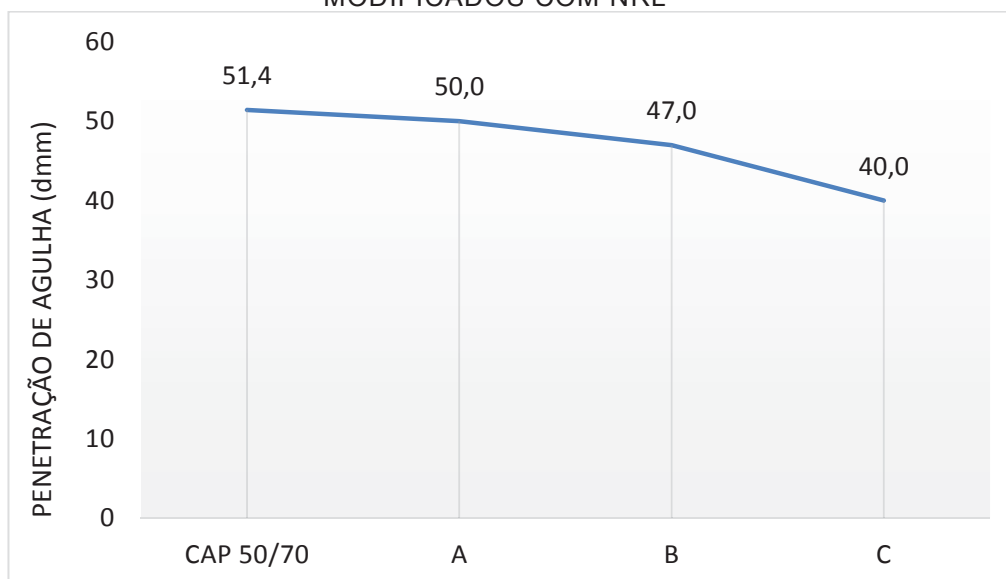
ENSAIO	CAP 50/70	A	B	C	D	E	F
Penetração de agulha, dmm	51,4	50,0	47,0	40,0	55,0	65,7	54,5
Ponto de Amolecimento, °C	52,2	51,6	50,1	48,9	56,3	59,0	66,0
Ductilidade, cm	> 100	> 100	92,5	78,0	> 100	> 100	> 100
IST	-0,59	-0,81	-1,32	-1,94	+0,50	+1,56	+2,39
Viscosidade, cP							
135 °C	340,0	354,7	410,0	445,0	463,7	761,3	-
150 °C	171,0	191,0	222,0	238,0	278,0	422,0	875,3
177 °C	63,0	74,0	90,0	126,0	99,7	164,0	203,0

NOTA: Os resultados A, B e C são para os ligantes modificados com NRL e os resultados D, E e F, apresentam os ligantes modificados com SBS.

5.3.1 Penetração de agulha

A incorporação de polímeros como modificadores de ligante asfáltico promoveu alterações em algumas propriedades do material asfáltico. Quanto à penetração, o uso de NRL resultou no aumento da consistência em relação ao CAP bruto, conforme pode-se observar no Gráfico 5. Por sua vez, a adição de SBS conferiu efeito contrário (redução da consistência), como pode ser observado pela análise comparativa dos dados de penetração de agulha (Gráfico 6):

GRÁFICO 5 - GRÁFICO COMPARATIVO DE PENETRAÇÃO PARA OS LIGANTES MODIFICADOS COM NRL



O NRL contém, em sua composição, nanopartículas de poli(1,4-cis-isopreno), as quais são envoltas por camadas eletrostáticas, muitas delas justificadas pela presença de grupos funcionais derivados de ligações peptídicas. Sabe-se que estruturas em nanoescala, quando dispersas em uma matriz, tendem a elevar determinadas propriedades mecânicas. Em pesquisa de Santos (2015), de Vargas-Hernández (2015) e de Ragab *et al.* (2017) foi concluído que adição de materiais em nanoescala conferiu um aumento na rigidez e na elasticidade do ligante asfáltico, proporcionando maior resistência à deformação permanente nesse ligante.

Desta forma, o NRL, ao ser adicionado ao CAP, tende a ser melhor distribuído na fase, uma vez que o polímero encontra-se em emulsão aquosa. Uma vez incorporado à matriz, as nanopartículas de borracha vão conferir maior área de contato, traduzindo na elevação da consistência da mistura.

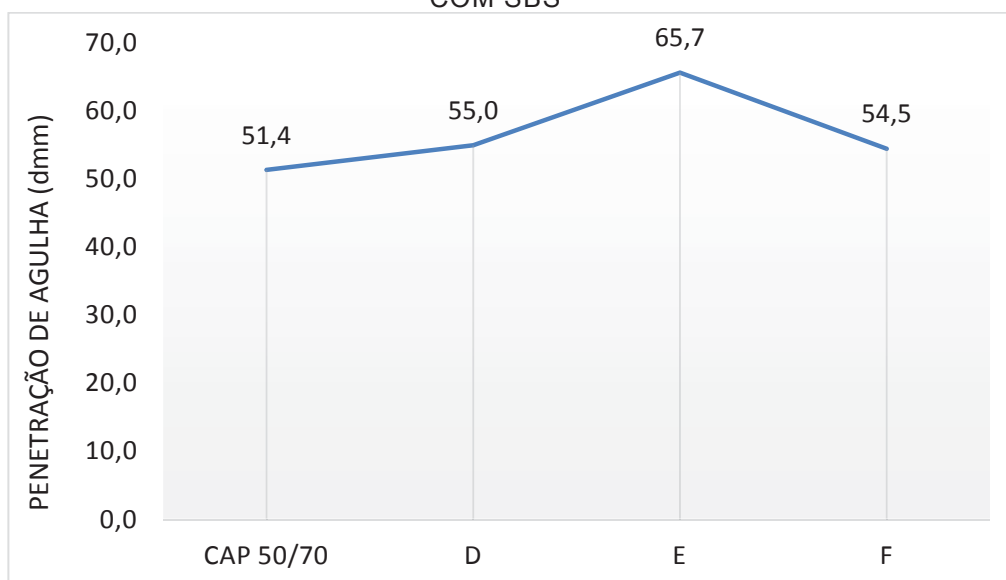
É possível observar, ainda, que o maior teor de NRL (amostra C) adicionado confere ao CAP 50/70 uma penetração de 40,0 dmm, valor que se assemelha a um CAP do tipo 30/45, significando assim que o ligante modificado pode ser um excelente substituto do CAP 30/45. Pois, apesar da consistência do material ser a mesma, a adição do polímero ao CAP irá conferir outras propriedades que resultam em melhoria de qualidade do pavimento, como maior resistência ao tráfego,

conforme o artigo técnico da Greca Asfaltos (elaborado por Massaranduba) comprova.

Já as modificações com SBS apresentaram resultados de ligantes menos rígidos. Segundo Lima (2008), a incorporação de elastômeros tende a aumentar a consistência do ligante, enquanto que os plastômeros tendem a reduzir a consistência do material. Se os resultados obtidos forem analisadas em módulo e comparativamente entre si, percebe-se que com o aumento do teor de SBS, diminui a consistência do ligante. Tal resultado é incoerente com os estudo encontrados em literatura. Porém, ao analisar cada penetração separadamente é possível verificar que todos possuem resultados compreendidos na faixa de 50 a 70 dmm, a qual é definida por norma para os ligantes do tipo em estudo (CAP 50/70).

As faixas de penetração são definidas em intervalos, pois ligantes que compreendem uma mesma faixa, apresentam rigidez e comportamento semelhante. Desta maneira é possível concluir que os ligantes modificados com SBS não obtiveram mudança significativa em sua consistência, em relação ao CAP convencional.

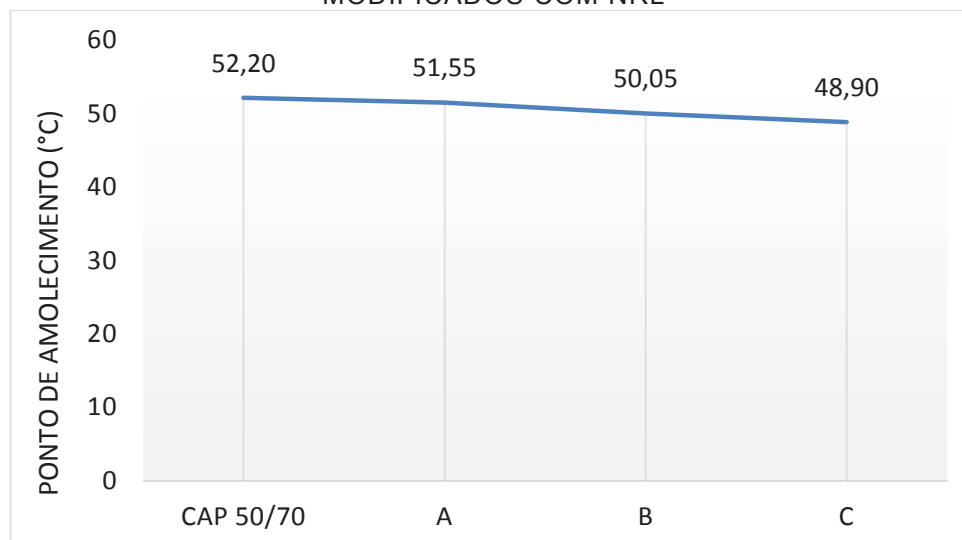
GRÁFICO 6 - GRÁFICO COMPARATIVO DE PENETRAÇÃO PARA OS MODIFICADOS COM SBS



5.3.2 Ponto de amolecimento

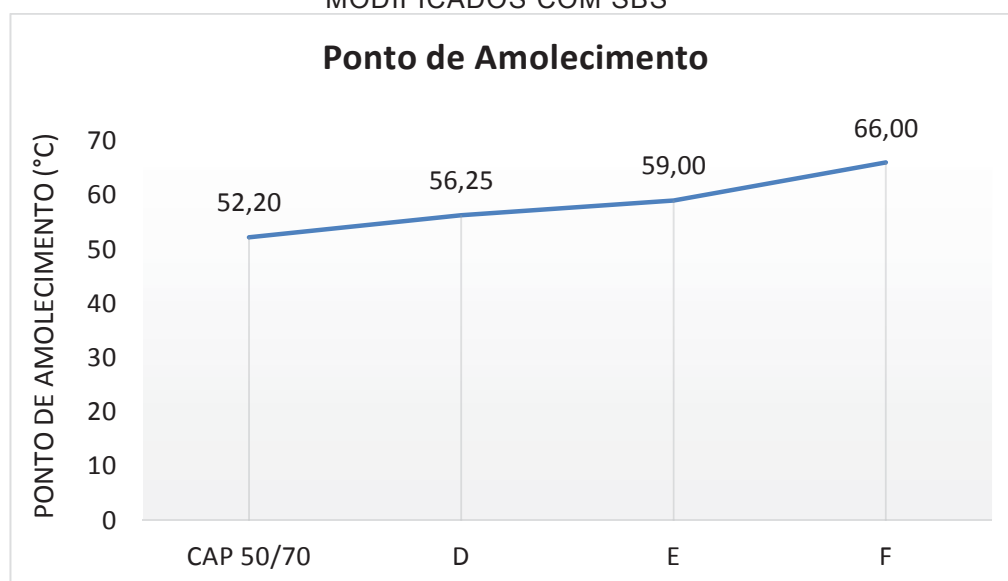
O uso de NRL praticamente não alterou o valor do ponto de amolecimento do CAP (Gráfico 7), para quaisquer concentrações avaliadas (2,4,6%). Tal variação ($\Delta T = 3,3 \text{ }^\circ\text{C}$) é possível de acordo com a norma ABNT NBR 6560:2016.

GRÁFICO 7 - GRÁFICO COMPARATIVO DO PONTO DE AMOLECIMENTO DOS LIGANTES MODIFICADOS COM NRL



No entanto, a adição de SBS ao CAP resultou em uma elevação, quando comparada às mesmas proporções de NRL adicionadas, de 7 a 25%. Além disso, o aumento do teor de SBS incorporado à mistura também resultou em elevação do ponto de amolecimento, conforme Gráfico 8.

GRÁFICO 8 - GRÁFICO COMPARATIVO DO PONTO DE AMOLECIMENTO DOS LIGANTES MODIFICADOS COM SBS



Os tipos de polímeros mais adequados como modificadores de ligantes asfálticos são os termoplásticos elastoméricos. Por apresentarem estrutura copolimérica em bloco, constituída por segmentos rígidos e flexíveis em alternância, tal arquitetura possibilita maior interação entre as moléculas de asfaltenos e, conseqüentemente, maior energia térmica necessária para promover o escoamento da mistura. Polacco *et al.* (2015), em seus estudos de revisão sobre interação polímeros-asfalto, apresentaram a condição ideal para mistura. Do ponto de vista molecular, é necessário que as moléculas de asfaltenos presentes no CAP difundam-se preferencialmente na fase flexível do polímero em bloco (quantitativamente de maior predominância). Uma vez difundido, ligações covalentes seriam possíveis de se formar e, como resultado dessa interação, o volume final do polímero pode ser aumentado de 3 a 5 vezes o valor original (SINGH *et al*, 2018). A Figura 29 ilustra a difusão das moléculas de asfaltenos nas porções flexíveis do SBS.

FIGURA 29 - DIFUSÃO DAS MOLECULAS DE ASFALETENOS NAS PORÇÕES FLEXÍVEIS DE SBS

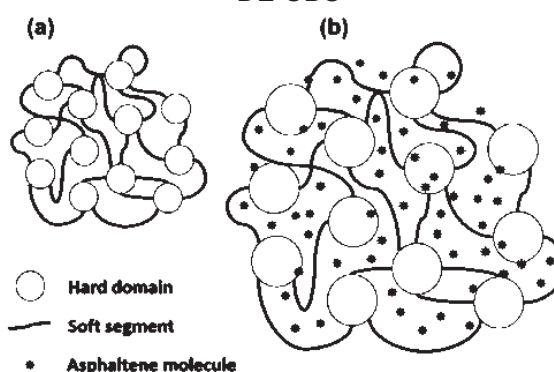


Fig. 3. a) Virgin block copolymer and b) swollen copolymer. The gray dots represent the asphalt molecules, which are mainly located in the soft matrix.

FONTE: Polacco *et al*, 2015.

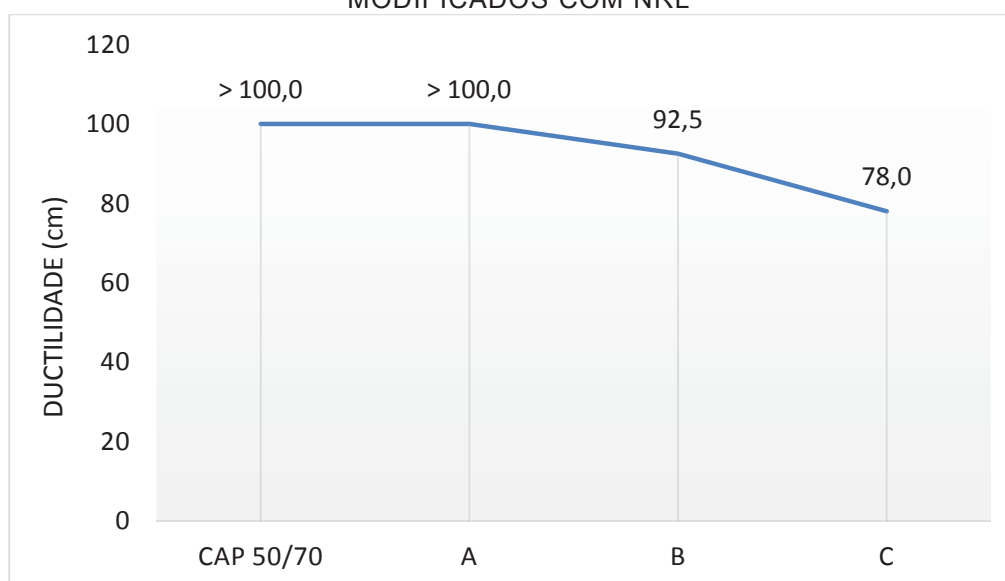
Esse aumento do PA para os ligantes modificados por SBS são resultados satisfatórios pois fazem com que os ligantes tenham mais dificuldades de sofrerem escoamento de fluxo sob determinadas condições climáticas. Isoladamente, o PA não pode ser utilizado para avaliar a sensibilidade climática dos asfaltos, porém é um indicador de que o asfalto modificado por SBS reduz a sensibilidade térmica dos revestimentos asfálticos.

5.3.3 Ductilidade

A ductilidade dos ligantes está relacionada com a resistência à tração que o material sofre. Nas condições de ensaio padronizadas, pôde-se observar que, quando submetidas à tração, o alongamento das amostras de CAP 50/70 modificado por NRL diminuiu com o aumento do teor de polímero (Gráfico 9). Isto significa que os ligantes B e C apresentam características menos maleáveis do que o ligante A e o convencional e desta maneira podem constituir pavimentos com maior tempo de vida, uma vez que a ductilidade dos ligantes tem alto impacto nas deformações de afundamento e escorregamento do pavimento. Segundo Bernucci *et al.* (2007), os afundamentos e escorregamentos acontecem quando o ligante é adicionado em excesso no processo de usinagem ou pelo impacto frequente das rodas de um veículo. Os ligantes possuem capacidade de se alongar devido a sua característica elástica, porém quando a tensão sob o revestimento asfáltico excede a tensão de elasticidade e passa a escoar em condições plásticas as deformações tornam-se permanentes, resultando em afundamentos quando há constante carga pontual aplicada sob uma mesma região e escorregamentos quando a quantidade de ligante adicionada é superior ao necessário e a carga aplicada é espalhada para a lateral do pavimentos.

Desta maneira, quanto menor for ductilidade do material menor será a possibilidade de ocorrer tais deformações no pavimento.

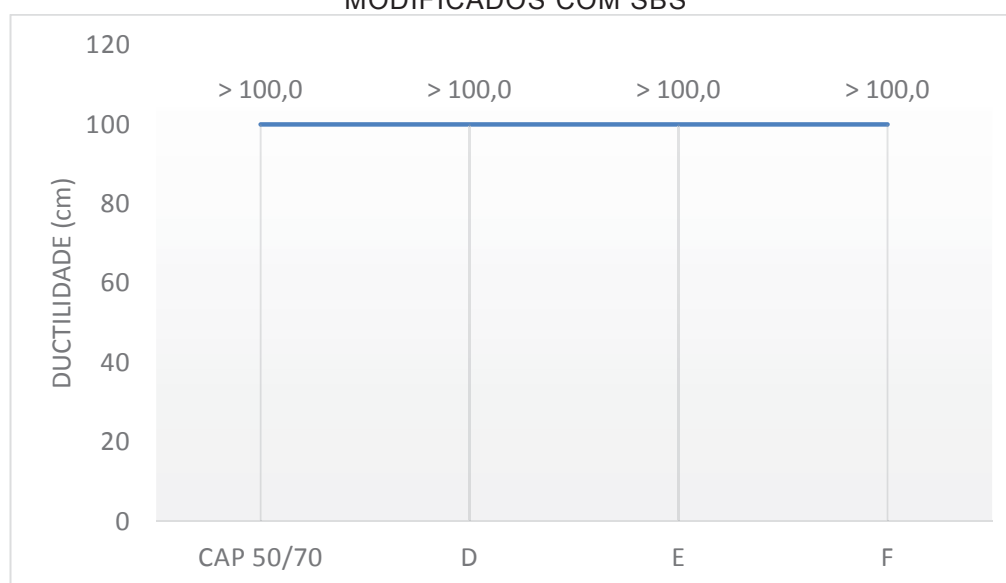
GRÁFICO 9 - GRÁFICO COMPARATIVO DE DUCTILIDADE DOS LIGANTES MODIFICADOS COM NRL



Já a ductilidade dos ligantes modificados com SBS, apresentada no Gráfico 10, não apresentaram alterações – todos possuem alongamento acima de 100 cm. Tal resultado está relacionado diretamente com a cadeia carbônica do SBS.

Sabe-se que o SBS é um polímero que possui ligações reticuladas em blocos, formando uma estrutura tridimensional. Essa estrutura é a responsável pelas propriedades elásticas do polímero. Assim, quando adicionou-se SBS no ligante CAP 50/70 – o qual já apresentava uma ductilidade alta – essa ductilidade foi aumentada, tornando o ligante mais maleável (mais elástico). Tal propriedade é considerada um problema para alguns autores, conforme já citado anteriormente, porém, para outros, o aumento das propriedades elásticas acarretam em um material aglutinante melhor.

GRÁFICO 10 - GRÁFICO COMPARATIVO DE DUCTILIDADE DOS LIGANTES MODIFICADOS COM SBS



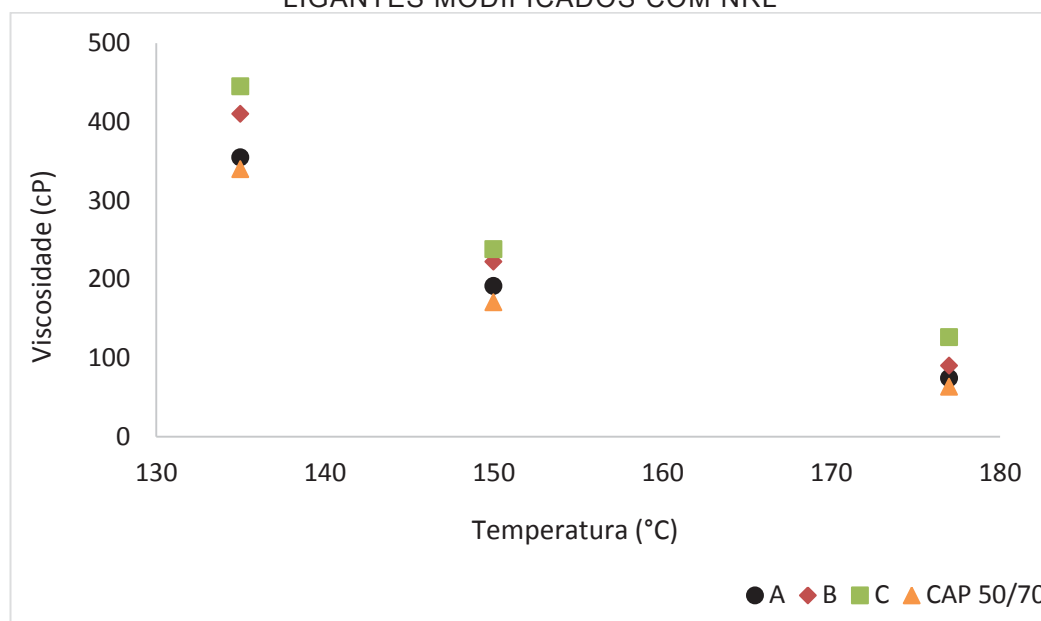
Deste modo, a avaliação feita sobre a qualidade deste pavimento está relacionada com o objetivo ao qual se deseja para um pavimento. Ou seja, se o que se precisa é de um pavimento mais rijo e a redução dos os efeitos de escorregamento por carga aplicada – como no caso de vias de alta rodagem – a ductilidade alta é um problema a ser solucionado. Entretanto, se a finalidade é resolver problemas de desagregação do asfalto (separação do agregado pela ineficiência de adesão do ligante), a ductilidade alta é uma vantagem.

5.3.4 Curvas de viscosidade

A adição de polímeros ao CAP conferiu aumento na viscosidade da mistura a medida que o teor de NRL ou SBS foi elevado na composição. Tal aumento ocorreu pela presença do polímero com estrutura molecular que agregou viscosidade ao ligante. Também foi possível observar que o perfil comportamental do ligante modificado é muito semelhante ao comportamento do ligante bruto, conforme os Gráficos 11 e 12, o que significa que o polímero incrementou viscosidade sem alterar o comportamento de escoamento do ligante.

Ainda, foi analisado que o aumento de apenas 2% de látex quase não alterou a viscosidade do ligante, o que pode caracterizar uma não interação entre polímero e CAP ou que a quantidade adicionada foi tão pequena que não alterou significativamente a viscosidade. Os teores de 4% e 6% apresentaram viscosidades próximas quando analisados na temperatura de 150 °C (temperatura usual de processamento), o que pode indicar que a característica de escoamento será semelhante independentemente da quantidade de látex adicionado.

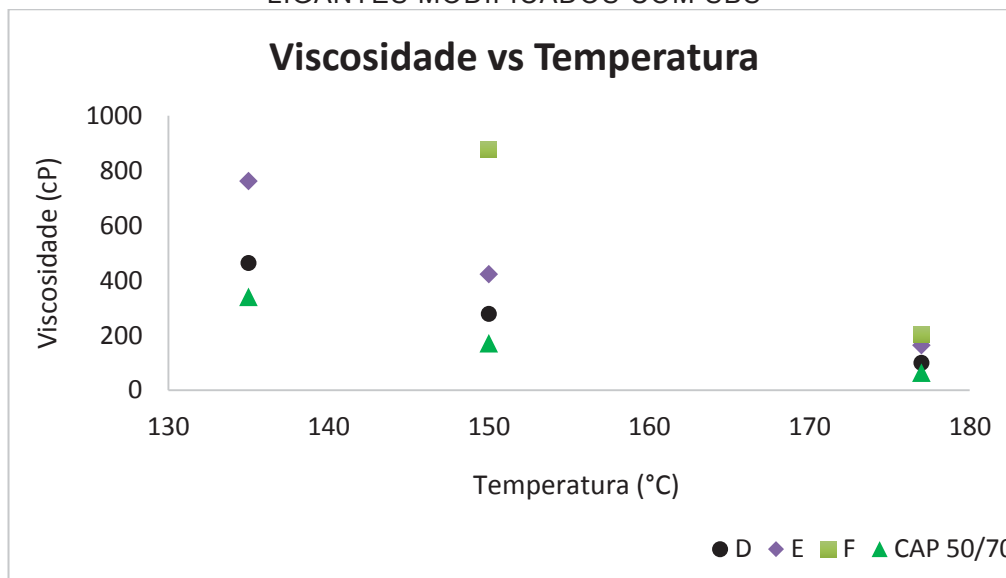
GRÁFICO 11 - GRÁFICO DA VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA LIGANTES MODIFICADOS COM NRL



Comparando todas as composições com o mesmo teor de polímero, o SBS contribuiu para maior elevação da viscosidade final da mistura, independente do teor analisado. Pode-se entender, segundo evidencia Silva *et al.* (2002), que o alto

aumento da viscosidade é consequência das fortes interações e cruzamentos moleculares do copolímero tribloco com o ligante, resultando em maior resistência ao fluxo.

GRÁFICO 12 - GRÁFICO DA VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA LIGANTES MODIFICADOS COM SBS



O incremento de viscosidade observada nos ligantes D e E foi semelhante ao aumento ocorrido com os ligantes modificados por NRL. Entretanto, ao analisar a viscosidade do ligante F à 135 °C, não foi possível obter leitura no equipamento disponível para ensaio. Tal fato ocorreu pois as condições cisalhantes disponíveis no equipamento não foram suficientes para exercer força rotacional sob a amostra que encontrava-se altamente viscosa.

De acordo com as informações obtidas no manual do equipamento, para ler viscosidades extremamente altas deve-se utilizar a taxa de cisalhamento mais baixa possível (20 rpm), caso o leitor mostre erro de leitura, a amostra necessita de condições especiais para análise (alteração de *spindle* ou equipamento específico), e provavelmente encontra-se com viscosidade superior a 1500 cP.

Devido a tais resultados fez-se a suposição de que a mistura realizada para o ligante F não foi eficaz, uma vez que o aumento divergente da viscosidade pode ter ocorrido por haver uma mistura heterogênea. Também foi observado que nem todo o conteúdo do polímero foi completamente dissolvido na amostra, resultado em aglomerados de SBS – também explicando a alta viscosidade em questão.

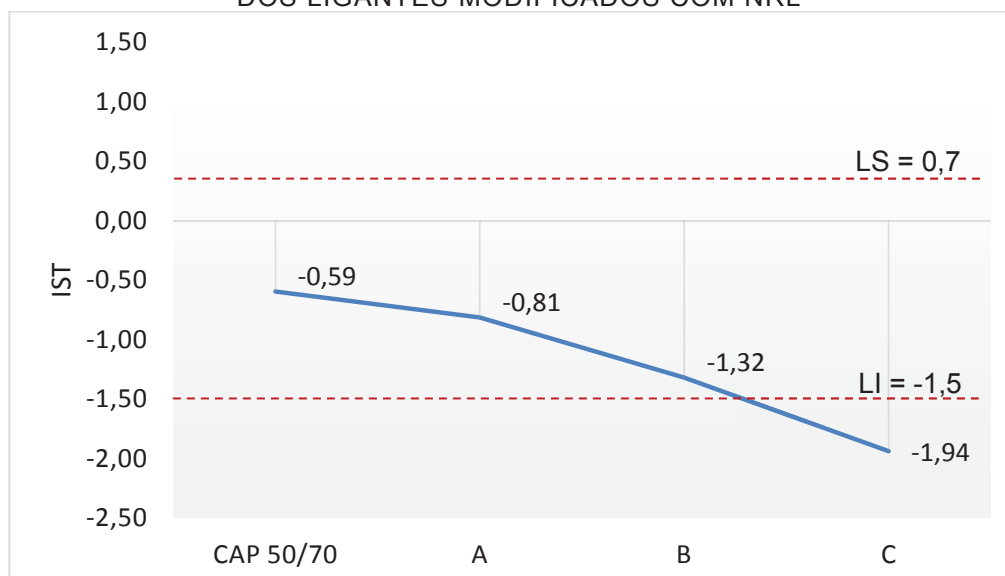
Deste modo, foi produzida uma nova amostra com o mesmo teor do ligante F e repetido o ensaio de viscosidade rotacional, observando-se o mesmo comportamento anterior.

5.3.5 Índice de suscetibilidade térmica (IST)

De maneira geral, para a modificação com NRL o índice de suscetibilidade térmica teve uma queda conforme aumentou o teor de látex na matriz. Isto significa que asfaltos modificados com NRL, quando comparados ao convencional, são mais sensíveis a grandes variações de temperatura e devem ser empregados em regiões onde as condições climáticas são estáveis ao longo do ano.

Entretanto, quando os índices são analisados separadamente, é visto que o IST para os ligantes A e B encontram-se dentro da especificação brasileira, enquanto o ligante C é muito sensível, e pode sofrer deformações pela ação da temperatura ambiente, como pode ser visto no Gráfico 13. Portanto, pode-se definir que o teor limite de NRL a ser adicionado em uma matriz asfáltica não deve exceder 4,0%.

GRÁFICO 13 - GRÁFICO COMPARATIVO DE ÍNDICE DE SUSCETIBILIDADE TÉRMICA DOS LIGANTES MODIFICADOS COM NRL



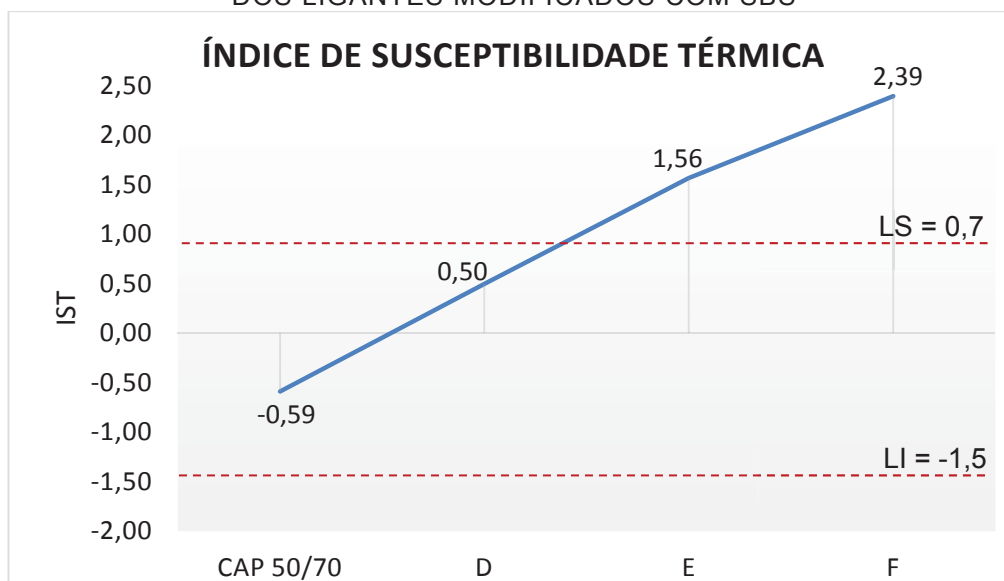
Já o IST dos ligantes modificados por SBS obteve um comportamento contrário, o que já era esperado pelos resultados de PA descritos anteriormente. O aumento do IST significa que o ligante não sofrerá alterações nas suas propriedades

físicas com a variação de temperatura, podendo portanto ser empregado em regiões cujas temperaturas sejam extremas nas estações mais quentes do ano e baixas nas estações mais frias.

Porém, índices com valores muito altos – acima de +1,0 – indicam a presença de ligantes oxidados. Sabe-se que a oxidação do ligante ocorre por aumento da temperatura do ligante durante o processo mistura ou por armazenamento incorreto. O aumento de temperatura acarreta em perda de substâncias voláteis presentes no ligante e aumento das moléculas de oxigênio, os quais proporcionam uma redução nas propriedades de viscosidade e adesão do material, resultando em pavimentos com menor tempo de vida.

Portanto, para os ligantes modificados com SBS (Gráfico 14), o ligante E foi o único que apresentou características de sensibilidade térmica dentro das normas brasileiras e que não acarretam em perda de qualidade do pavimento.

GRÁFICO 14 - GRÁFICO COMPARATIVO DE ÍNDICE DE SUSCETIBILIDADE TÉRMICA DOS LIGANTES MODIFICADOS COM SBS

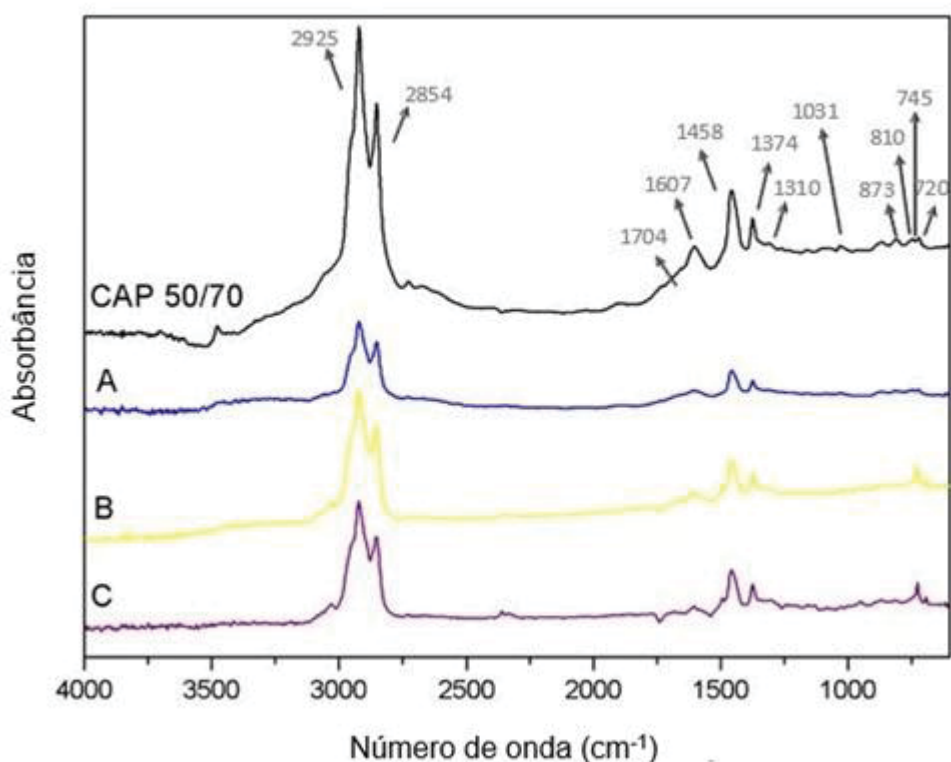


5.3.6 FTIR

O ensaio de infravermelho foi realizado para verificar eventuais mudanças na composição asfáltica. De acordo com o Figura 30 é possível analisar que os três espectros para as modificações realizadas com NRL – ligantes A, B e C são semelhantes entre si e quando comparadas ao CAP 50/70.

Porém, é possível verificar que algumas bandas características – como 745 cm^{-1} , 810 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} , 1458 cm^{-1} e 1607 cm^{-1} – não estão presentes ou reduziram de intensidade. Este fato não é relevante para o estudo, uma vez que não surgiram novas bandas que pudessem indicar reações químicas entre o material modificador e ligante, confirmando a teoria proposta por Masson *et al.* (2003) de que as interações intramoleculares das blendas asfálticas são puramente físicas.

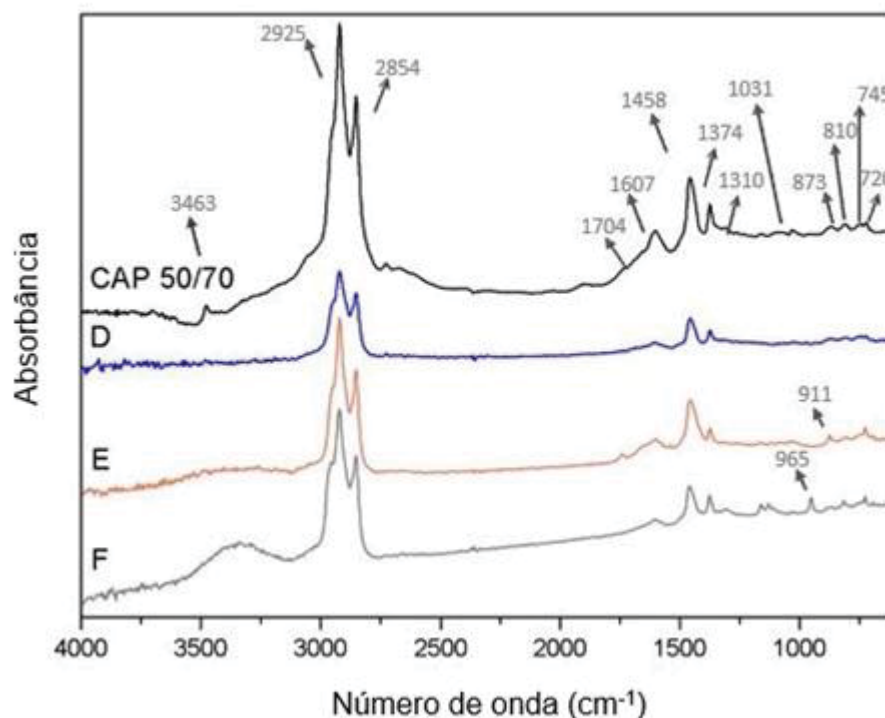
FIGURA 30 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO PARA CAP 50/70 MODIFICADO COM NRL



NOTA: (A) CAP 50/70 modificado com 2,0% de látex; (B) CAP 50/70 modificado com 4,0% de látex; (C) CAP 50/70 modificado com 6,0% de látex

As amostras dos ligantes D, E e F quando submetidas ao infravermelho (Figura 31) também apresentaram bandas semelhantes ao ligante convencional CAP 50/70. Foi confirmada a presença do copolímero SBS, uma vez que os espectros apresentaram bandas, ainda que com fraca intensidade, nos comprimentos de onda 911 cm^{-1} e 965 cm^{-1} – evidenciando as ligações presentes na molécula de poliestireno presente no SBS.

FIGURA 31 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO PARA CAP 50/70 MODIFICADO COM SBS



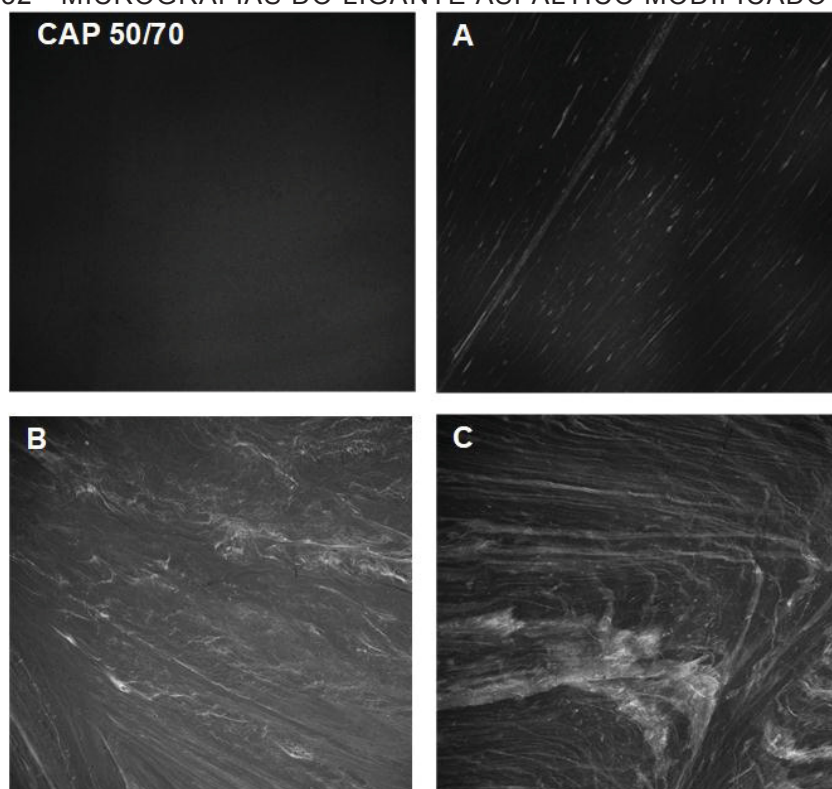
NOTA: (D) CAP 50/70 modificado com 2,0% de SBS; (E) CAP 50/70 modificado com 4,0% de SBS; (F) CAP 50/70 modificado com 6,0% de SBS.

5.3.7 Microscopia ótica – MO

Analisando as micrografias óticas foi possível observar que o material asfáltico não emite luz quando submetido às condições de fluorescência, já para o polímero ocorreu o oposto.

As fotomicrografias observadas na Figura 32 evidenciam duas fases: uma clara (NRL) e outra escura (CAP), cujas áreas reveladas aparentemente correlacionam-se com o teor de polímero empregado. Ou seja, quanto maior a concentração de NRL adicionados a matriz asfáltica, maior a presença de regiões claras. As imagens também sugerem que o NRL, em todas as concentrações, teve uma boa dispersão na fase asfáltica.

FIGURA 32 - MICROGRAFIAS DO LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO COM NRL

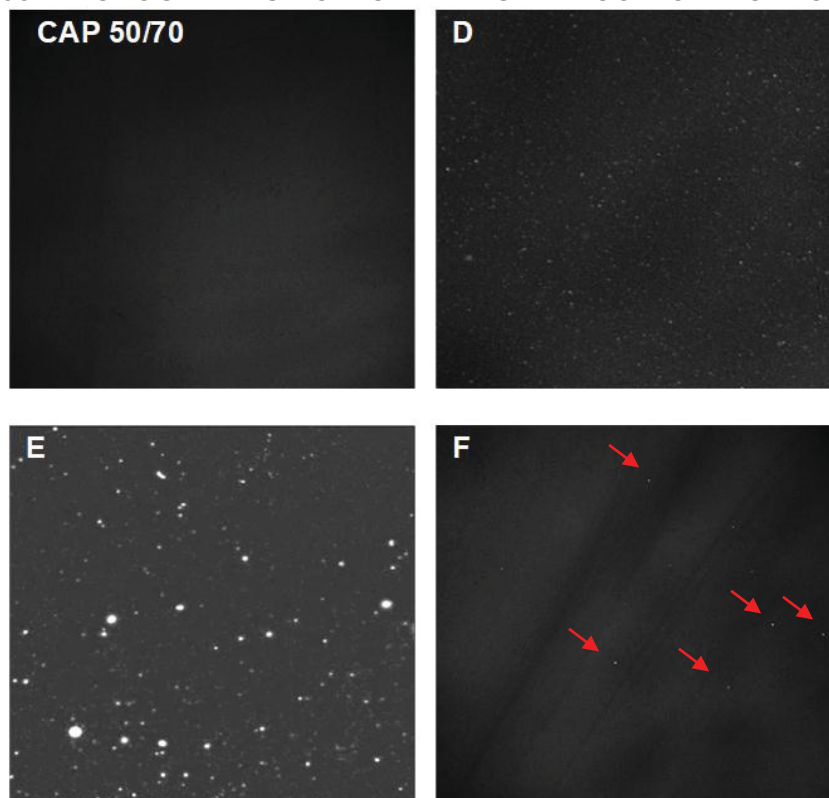


NOTA: Nas micrografias óticas com fluorescência com aumento nominal de 200x, a fase mais escura se refere à matriz asfáltica e a fase clara aos polímeros empregados conforme: (A) CAP 50/70 modificado com 2,0% de NRL; (B) CAP 50/70 modificado com 4,0% de NRL; (C) CAP 50/70 modificado com 6,0% de NRL.

Nas micrografias obtidas para os ligantes D, E e F também foi possível observar a presença de uma matriz asfáltica (fase escura) e uma matriz polimérica dispersa (fase clara). As fotomicrografias, apresentadas na Figura 33, evidenciam pontos de inclusões do polímero na fase contínua, os quais aumentam de tamanho quando se utiliza 4,0% de SBS na composição. A adição de 6,0% de SBS há duas hipóteses, pela análise em questão, ou houve uma melhor distribuição do polímero ou não houve interação entre as matrizes asfáltica e polimérica. No primeiro caso, o fato das moléculas de asfaltenos (representativas do CAP) difundirem-se pelas moléculas de SBS elevando, portanto, a adesão entre as fases, justificaria a observação de poucos pontos de inclusão de SBS na composição com 6% de polímero, tal qual foi verificado nos estudos de Schaur *et al.* (2017), em que o aumento no teor de SBS conferia uma superfície mais homogênea. Porém, quando analisa-se os resultados obtidos em outros ensaios, é possível concluir que a segunda hipótese é mais plausível, uma vez que para a mistura contendo 6% de SBS não houve alterações significativas dos resultados em relação ao asfalto

convencional, conforme era esperado, além da impossibilidade de verificar fase clara (matriz polimérica) na micrografia.

FIGURA 33 - MICROGRAFIAS DO LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO COM SBS



NOTA: Nas micrografias óticas com fluorescência, com aumento nominal de 200x, a fase mais escura se refere a matriz asfáltica e a fase clara aos polímeros empregados conforme: (D) CAP 50/70 modificado com 2,0% de SBS; (E) CAP 50/70 modificado com 4,0% de SBS; (F) CAP 50/70 modificado com 6,0% de SBS.

5.4 AVALIAÇÃO DOS TEORES DE POLÍMEROS MODIFICADORES

Para definir quais teores deveriam ser empregados na matriz tripla foram analisados os ensaios de caracterização: penetração, ponto de amolecimento, ductilidade, viscosidade rotacional e índices de suscetibilidade térmica.

Os resultados para as misturas A, B e C referem-se aos ligantes modificados com 2,0%, 4,0% e 6,0% p/p de NRL, respectivamente. Comparando os resultados obtidos, foi possível verificar que quanto maior o teor de látex melhores características foram obtidas, exceto pelo IST.

Para as misturas D, E e F – ligantes modificados com 2,0%, 4,0% e 6,0% de SBS, respectivamente, os resultados foram analisados e verificou-se que apenas o teor de 2,0% de SBS obteve resultados satisfatórios. Além disso, verificou-se que

para a amostra F (teor de 6,0% de SBS) não houve completa mistura do polímero com CAP nas condições realizadas para a mistura, o que acarretou em resultados não esperados e que por microscopia ótica ficou evidente tal heterogeneidade.

Através dos ensaios realizados para os ligantes A, B, C, D, E e F foi possível concluir que para modificações asfálticas o teor de NRL e SBS não deve exceder 4,0%.

Para resumir os efeitos nas modificações asfálticas e determinar o teor ótimo de cada polímero, ao qual foi adicionado em uma matriz tripla, fez-se uma tabela (Tabela 13) com os principais ensaios físicos dos ligantes modificados, atribuindo o sinal “+” para as melhorias adquiridas e o sinal “-” para as desvantagens de modificar o material.

TABELA 13 - MELHORIAS ADQUIRIDAS PARA CADA LIGANTE MODIFICADO

ENSAIO	A	B	C	D	E	F
Penetração de agulha	+	+	-	+	+	-
Ponto de Amolecimento	-	-	-	+	+	+
Ductilidade	-	+	+	-	-	-
Viscosidade Rotacional	+	+	+	+	+	-
IST	+	+	-	+	-	-
Microscopia	+	+	+	+	+	-
TOTAL	4/6	5/6	3/6	5/6	4/6	1/6

Comparando os benefícios de adicionar NRL ao ligante, a amostra B foi a que a obteve mais vantagens em relação as amostras A e C. Já para os ligantes modificados por SBS a amostra D apresentou mais vantagens em relação as amostras E e F.

Portanto, a escolha de teores que compreende a matriz tripla foi de 4,0% de NRL e 2,0% de SBS (amostra G).

5.5 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE MODIFICADO COM MATRIZ TRIPLA

A caracterização do ligante modificado por NRL + SBS apresentou penetração de agulha, ponto de amolecimento e ductilidade semelhantes ao ligante convencional. Destes apenas o PA apresentou um acréscimo de 4,1 °C em relação ao convencional, podendo ser considerada uma pequena melhoria. Por outro lado, a

viscosidade rotacional e o índice de suscetibilidade térmica obtiveram um aumento significativo. Tais resultados encontram-se sumarizados na Tabela 14.

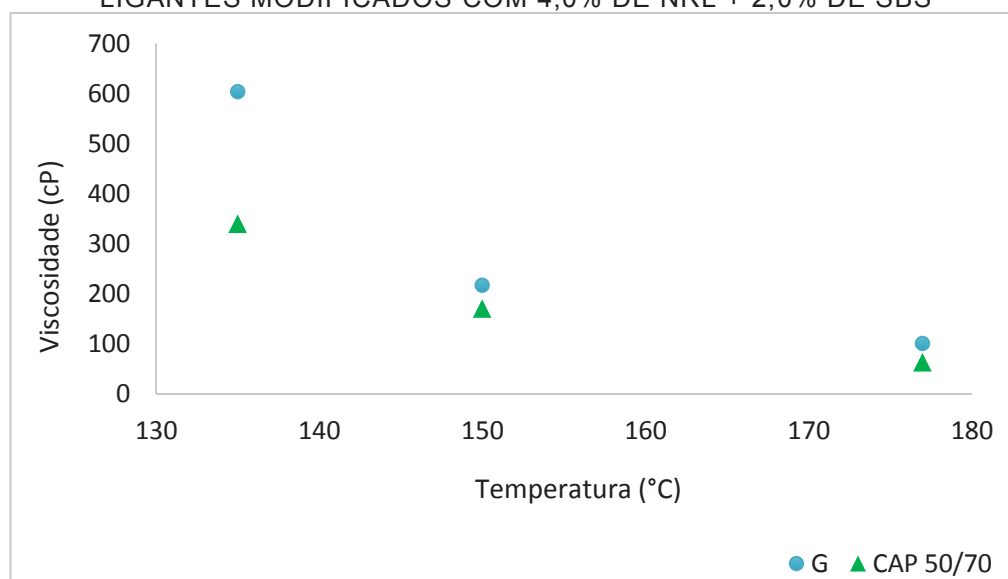
TABELA 14 - CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE MODIFICADO COM 4,0% DE NRL + 2,0% DE SBS

ENSAIO	CAP 50/70	G
Penetração de agulha, dmm	51,4	48,7
Ponto de Amolecimento, °C	52,2	56,3
Ductilidade, cm	> 100	> 100
IST	-0,59	0,20
Viscosidade, cP		
135 °C	340,0	603,0
150 °C	171,0	217,0
177 °C	63,0	101,0

5.5.1 Curvas de viscosidade

Na matriz de fase tripla a viscosidade mostrou-se igualmente com o mesmo perfil comportamental do ligante convencional (Gráfico 15), com incremento de viscosidade nas temperaturas de análise, exatamente como nos casos para as matrizes de fase dupla. Ainda, foi possível verificar que houve um aumento na temperatura ideal de mistura de 10 °C, quando comparada ao ligante convencional. Através da qual, é possível obter melhor adesão desse ligante quando incorporado aos agregados.

GRÁFICO 15 - GRÁFICO DA VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA LIGANTES MODIFICADOS COM 4,0% DE NRL + 2,0% DE SBS



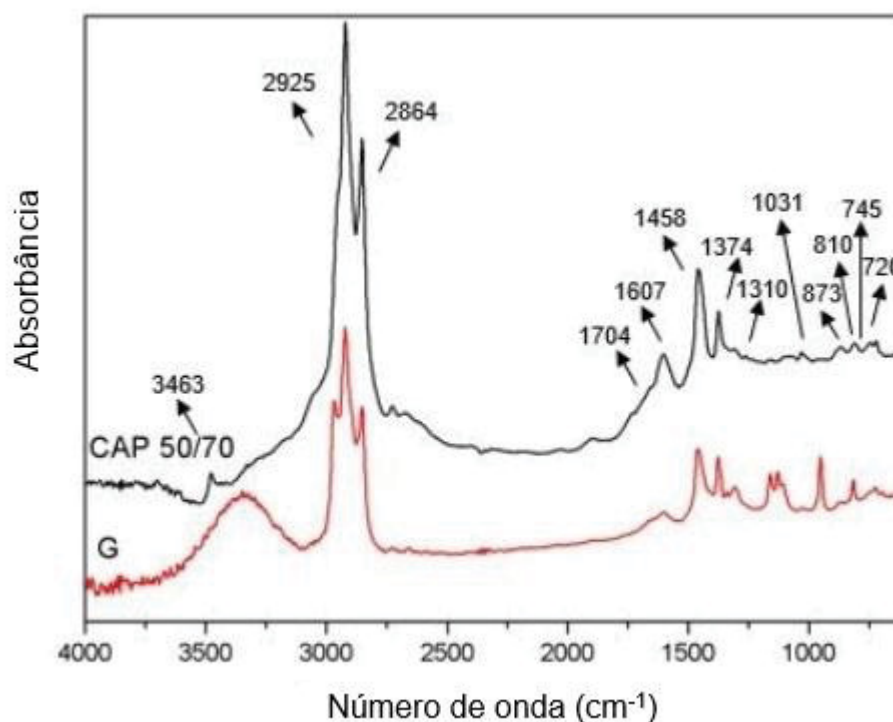
5.5.2 Índice de suscetibilidade térmica (IST)

O índice de suscetibilidade térmica do ligante G apresentou valor igual a +0,20. Tal valor encontra-se dentro das normas brasileiras para sensibilidade térmica, e segundo Bernuncci *et al.* (2007), ligantes com sensibilidade térmica ideal compreendem a faixa de 0,0 a 0,5. Conclui-se assim, que o ligante G apresentou excelente sensibilidade térmica, a qual ocorre pelas interações combinadas do NRL e SBS.

5.5.3 FTIR

O espectro de FTIR (Figura 34) obtido para o ligante G apresenta as mesmas bandas semelhantes que os ligantes A, B e C e os ligante D, E e F mostraram. Indicando mais uma vez, que não houveram reações químicas nas misturas, apenas interações intramoleculares físicas.

FIGURA 34 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO PARA CAP 50/70 MODIFICADO COM 4,0% DE NRL E 2,0% DE SBS

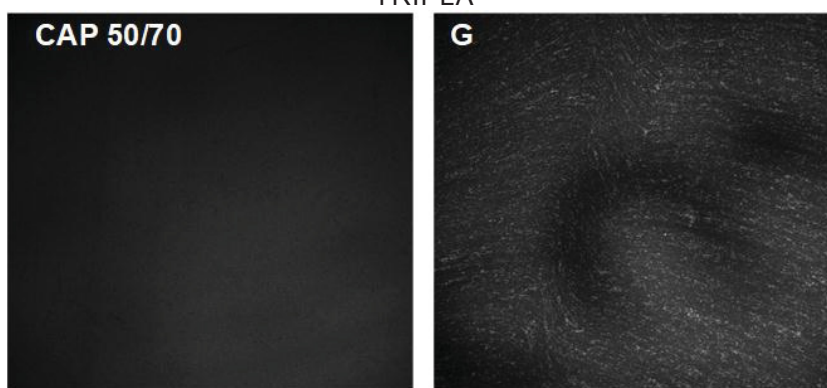


NOTA: (G) CAP 50/70 modificado com 4,0% de látex e 2,0% de SBS

5.5.4 Microscopia ótica – MO

Exatamente como nas fotomicrografias observadas para as matrizes duplas – com NRL e com SBS – a matriz tripla (Figura 35) evidencia duas fases: uma clara (polímeros) e outra escura (CAP). Apesar da técnica de microscopia ótica por luminescência não ser capaz de distinguir os polímeros empregados na matriz, também foi possível observar que houve boa dispersão desses polímeros na base asfáltica.

FIGURA 35 - MICROGRAFIAS DO LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO COM MATRIZ TRIPLA



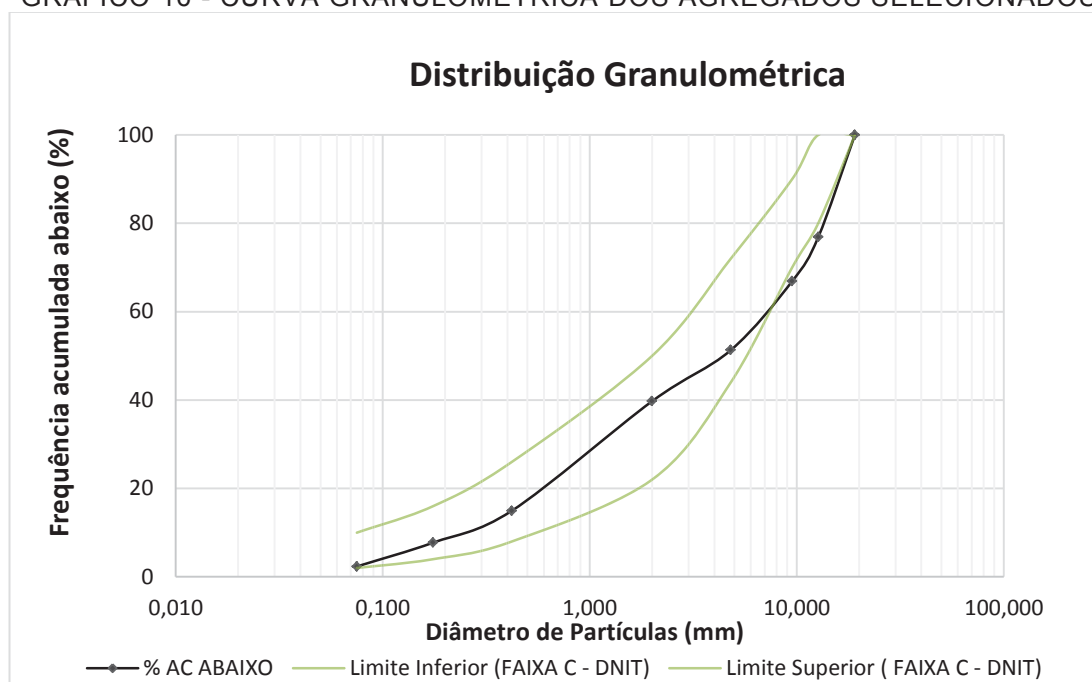
NOTA: Nas micrografias óticas com fluorescência, com aumento nominal de 200x, a fase mais escura se refere à matriz asfáltica e a fase clara aos polímeros empregados conforme (G) CAP 50/70 modificado com 4,0% de NRL + 2,0% de SBS

5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS AGREGADOS

Para produção dos corpos de prova, fez-se o ensaio de granulometria dos agregados antes de produzir os compósitos, afim de verificar a quantidade de agregados a ser adicionada a cada CP a ser produzido.

A distribuição granulométrica dos agregados (Gráfico 16) disponíveis apresentou uma distribuição densa, dentro dos limites definido pela Faixa C do DNIT 031:2006. Apesar da quantidade de grãos graúdos encontrar-se no limite inferior do especificado, há uma faixa de tolerância de $\pm 7\%$.

GRÁFICO 16 - CURVA GRANULOMÉTRICA DOS AGREGADOS SELECIONADOS



De acordo com o perfil granulométrico, foi possível obter a quantidade necessária de cada composição de agregado a ser utilizada na produção dos corpos de prova para ensaio de resistência mecânica, conforme Tabela 15:

TABELA 15 - RESULTADOS DO ENSAIO DE GRANULOMETRIA PARA OS AGREGADOS

Abertura (mm)	% peso	% AC acima	% AC abaixo
19,100	-	-	100,00
12,700	23,14	23,14	76,86
9,500	9,97	33,11	66,89
4,800	15,59	48,70	51,30
2,000	11,56	60,26	39,75
0,420	24,80	85,06	14,95
0,175	7,21	92,26	7,74
0,075	5,39	97,65	2,35
0,000	2,35	100,00	0,00

5.7 ENSAIO DE DESEMPENHO MECÂNICO DOS COMPÓSITOS

Para atingir o objetivo principal desta pesquisa, foi realizado o ensaio de desempenho mecânico para todos compósitos produzidos com ligantes asfálticos modificados. O desempenho mecânico foi obtido através do ensaio de resistência a tração por compressão diametral.

Para chegar resistência, primeiro obteve-se as medidas de altura (h) e diâmetro (D) de cada CP e a deformação obtida no momento em que houve rompimento do compósito, conforme Tabela 16:

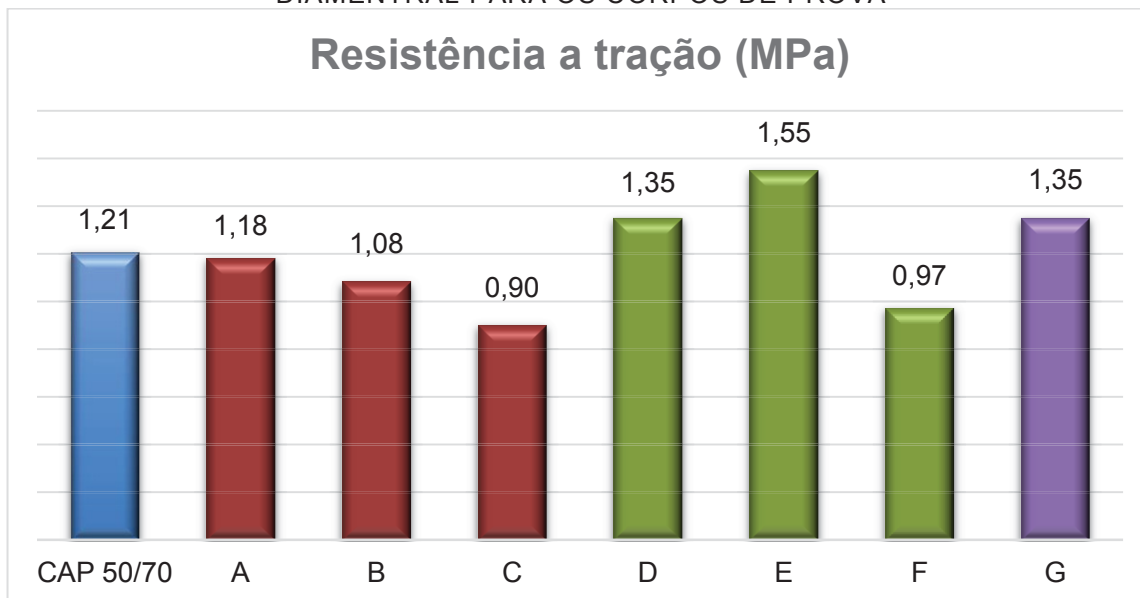
TABELA 16 - PARÂMETROS PARA CALCULO DE RT

CP	D (cm)	h (cm)	Deformação (mm)	Força corrigida ¹ , F (N)
CAP 50/70	10,17	10,17	630	1,14E+4
A	10,13	10,13	610	1,10E+4
B	10,15	10,15	560	1,01E+4
C	10,13	10,13	480	8,7E+3
D	10,15	10,15	700	1,27E+4
E	10,15	10,15	820	1,48E+4
F	10,15	10,15	530	9,61E+3
G	10,14	10,14	700	1,27E+4

NOTA: ¹ A força corrigida, F foi calculada pela equação da constante da prensa no qual as amostras foram submetidas a ensaio.

Com tais resultados obtidos, a resistência a tração (RT) foi calculada pela Equação 3 (apresentada no item 4.2.6). Os resultados encontram-se no Gráfico 18, o qual mostra que a RT para as amostras A, B e C foi reduzida – com o aumento de NRL – comparada à amostra de CAP. No caso das amostras D, E aumentaram a RT – conforme houve aumento de SBS – comparadas ao CAP, já a amostra F apresentou uma RT baixa. E a amostra G, que consistiu uma matriz tripla, teve sua RT aumentada em relação ao CAP. Tais considerações podem ser verificadas no Gráfico 17, a seguir:

GRÁFICO 17 - GRÁFICO DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIÂMETRAL PARA OS CORPOS DE PROVA



A incorporação de SBS no ligante asfáltico, nos teores de 2 e 4% contribuiu para uma elevação da resistência à compressão das amostras em relação ao CAP bruto. Ao contrário, o uso de NRL como modificante asfáltico não promoveu elevação na resistência, para qualquer teor considerado. Pode-se atribuir esse comportamento a dois fatores: por se tratar de látex, nem todo material adicionado trata-se exatamente de borracha natural, componente necessário para promover a modificação asfáltica. Do volume total de NRL adicionado, um limite máximo de 60% é constituído somente de polímero. Nesse caso, comparativamente às composições envolvendo SBS, as amostras contendo NRL teriam menor teor de poli(cis-1,4 isopreno). Por conseguinte, haveria menor quantidade de borracha para interagir efetivamente com a matriz (asfalto). Além disso, as partículas de borracha presentes no látex tendem a se aglomerar, formando coágulos. Uma vez formados, ao se misturarem no CAP, podem criar regiões com baixa área de contato e, conseqüente, com baixa adesão à matriz.

Já para as amostras contendo matrizes com SBS, a estrutura molecular tridimensional em rede confere ao ligante uma maior resistência mecânica. Entretanto tal fato não foi evidenciado na amostra F, uma vez que foi possível observar aglomerados de SBS não incorporados a matriz asfáltica, caracterizando pelos ensaios que o teor de 6,0% de SBS adicionados ao ligante, produz uma matriz heterogênea.

A amostra G, contendo ligante com matriz tripla, apresentou resistência mecânica superior ao convencional, porém se comparadas às outras modificações é possível analisar que o valor de RT obtido foi igual a amostra E – 2,0% de SBS. Isto significa que, na matriz em fase tripla, somente o polímero SBS conferiu ao ligante as propriedades de resistência à tração.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De maneira geral os ligantes modificados por polímeros apresentam melhores características em relação ao ligante bruto. Porém o teor de polímero máximo para as modificações realizadas é de 4,0% p/p, independente do modificador utilizado.

O ligante modificado com NRL apresentou vantagens, em relação ao modificado por SBS, nas características de penetração, ductilidade, índice de suscetibilidade térmica e dispersão do polímero na matriz asfáltica. Já os ligantes modificados com SBS obtiveram vantagens no ponto de amolecimento, viscosidade e resistência mecânica – medida pela resistência à tração por compressão diametral.

Por sua vez, a matriz tripla, contendo ambos os polímeros, apresentou vantagens nas características de viscosidade, índice de suscetibilidade térmica, dispersão na matriz asfáltica e resistência mecânica. Além disso, os resultados de penetração e ductilidade não sofreram alterações. Tais fatores indicam que a matriz em fase tripla pode ser uma excelente alternativa para novas modificações asfálticas.

Comparativamente entre os ligantes modificados, o SBS foi o polímero que apresentou a melhor resistência mecânica, a qual é o principal objetivo das modificações asfálticas, na proporção de 2,0%. Também é válido ressaltar que para maiores teores de SBS as condições de ensaio aplicadas não foram totalmente eficazes, sendo necessário um aumento da temperatura ou maior tempo de mistura.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para futuras pesquisas relacionadas a modificações asfálticas propõe-se estudos que verifiquem as possíveis diferenças no emprego do polímero poli(1,4-cis-isopreno) natural e sintético; produção de outras misturas com matriz tripla, com diferentes combinações de teores, para avaliar as diferentes influências nas propriedades físicas dos ligantes; alteração as condições de mistura para o ligante modificado com SBS, acima de 6,0%; e também a aplicação desses polímeros modificadores em ligantes diferentes, como o CAP 30/45 e observar se as propriedades alteradas são as mesmas desse estudo.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11341**: Derivados de petróleo - Determinação dos pontos de fulgor e de combustão em vaso aberto Cleveland. Rio de Janeiro, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15184**: Materiais betuminosos – Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando um viscosímetro rotacional. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6293**: Materiais betuminosos - Determinação da ductilidade. Rio de Janeiro, 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6560**: Materiais betuminosos - Determinação do ponto de amolecimento - Método do anel e bola. Rio de Janeiro, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6576**: Materiais asfálticos - Determinação da penetração. Rio de Janeiro, 2007.
- BALBO, José Tadeu. **Pavimentação asfáltica**: materiais, projeto, e restauração. São Paulo: Oficina de Textos, 2007.
- BARNES, Howard A.; HUTTON, John Fletcher; WALTERS, Kenneth. **An Introduction to Rheology**. Elsevier, 1989.
- BERNUCCI, Liedi B.; MOTTA, Laura M. G.; CERATTI, Jorge Augusto P.; SOARES, Jorge B. **Pavimentação Asfáltica**: Formação básica para engenheiros. Rio de Janeiro: PETROBRAS: ABEDA, 2007.
- BRASIL. Departamento de Infra-Estrutura de Transportes – DNIT. **Manual de Pavimentação**. 3 ed. Rio de Janeiro, 2006.
- BRASKEM. **Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila HM728**. Folha de dados, revisão 4, 2010.
- BRINGEL, R. M. **Estudo químico e reológico de ligantes asfálticos modificados por polímeros e aditivos**. 174 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- BRINGEL, R. M.; DE AGUIAR SOARES, S.; SOARES, J. B. Análise da suscetibilidade térmica de ligantes asfálticos através da energia de ativação de fluxo. **Transportes**, v. 17, n. 1, 2009.
- CANEVAROLO JR, Sebastião V. **Ciência dos polímeros**: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artiliber, 2002.
- CARREAU, Pierre J.; DE KEE, Daniel C.R.; CHHABRA, R.P. **Rheology of Polymeric Systems**: Principles and Applications. New York: Hanser Pub Inc., 1997.
- CONFEDERAÇÃO NACIONAL DOS TRANSPORTES. **Pesquisa CNT de Rodovias**: Relatório Gerencial. Brasília: CNT/SEST/SENAT, 2015.
- CORTIZO, M. S. *et al.* Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of modified asphalts. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 2, p. 275-282, 2004.
- DA SILVA, L. S. *et al.* Polímeros como modificadores asfálticos. **Transportes**, v. 10, n. 1, 2002.
- DEALY, John M. **Rheometers for molten plastics**. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1982.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. **DNER-ME 083**: Agregados – análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1998.

- DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES. **DNIT 136**: Determinação da resistência à tração por compressão diametral - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2010.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES. **DNIT 031**: Pavimentos flexíveis - Concreto asfáltico - Especificação de serviço. Rio de Janeiro, 2006.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES. **DNIT 095**: Cimentos asfálticos de petróleo - Especificação de material. Rio de Janeiro, 2006.
- HAN, Sen *et al.* Revised Penetration Method Based on Evaluate High Temperature Property of SBS Modified Asphalt. **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications, p. 3-8, 2017
- HERNÁNDEZ, Gabriel *et al.* Thermomechanical and rheological asphalt modification using styrene- butadiene triblock copolymers with different microstructure. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 6, p. 2623-2626, 2006.
- LAMONTAGNE, J. *et al.* Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. **Fuel**, v. 80, n. 4, p. 483-488, 2001. Disponível em: < https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/45872490/Comparison_by_Fourier_transform_infrared20160523-23216-1vd0mjk.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1519019010&Signature=GK0ChluOVwLoB%2B61T3mss%2Fm8nnk%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DComparison_by_Fourier_transform_infrared.pdf >. Acesso em: 10 novembro 2017.
- LEITE, L.F.M. **Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímeros**. 199 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.
- LIMA, C. K.M. **Estudo da incorporação de resíduo industrial polimérico ao CAP**. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.
- LUCENA, M. C. C. **Caracterização Química e Reológica de Asfaltos Modificados por Polímeros**. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Pós-graduação em Química Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- MACHADO, R. Z. **Asfalto modificado com polímero SBS para pavimentos drenantes**. 180 a. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2007.
- MALITHONG, Saovaros; THONGPIN, Chanchai. The modification of asphalt emulsion using pre-vulcanized natural rubber latex for highway application. **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications, p. 639-642, 2010.
- MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Claudio Luís. **Introdução a polímeros**. Rio de Janeiro: Edgar Blücher, 2004.
- MASSARANDUBA, José Carlos M.; ANTOSCZEZEM JUNIOR, José Antonio; OMENA, Wander; RUIZ, William. **Estudo comparativo de deformação permanente de CBUQ'S confeccionados**: Com Ligantes Asfálticos Diversos. Araucária: Greca Asfaltos. Relatório técnico. Disponível em < http://www.grecaasfaltos.com.br/artigos_conteudo/estudo-comparativo-ligantes-asfalticos.pdf > Acesso em: 13 dezembro 2017.

- MASSON, J. F. *et al.* Thermodynamics, phase diagrams, and stability of bitumen-polymer blends. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 3, p. 714-724, 2003.
- MORAIS, H. **Estudo da fundação dum pavimento rodoviário flexível**. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Construção) - Escola Superior de Tecnologia e de Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2011.
- MORO, R. R. Estudo Relacionando Dosagens: Um comparativo entre os métodos Marshall e Superpave. In: **XXVI Congresso Regional de Iniciação Científica & Tecnológica em Engenharia** - CRICTE 2014. Anais, 2014. Rio Grande do Sul, 2014. Disponível em: < <http://ptdocz.com/doc/182155/um-comparativo-entre-os-m%C3%A9todos-marshall-e-superpave?mode=scroll> > Acesso em: 13 maio 2017
- MUNERA, J. C.; OSSA, E. A. Polymer modified bitumen: Optimization and selection. **Materials & Design**, v. 62, p. 91-97, 2014.
- NEGRÃO, D. P. **Estudo de asfaltos modificados por polímeros do tipo RET para aplicações em pavimentos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- NOGUEIRA BAPTISTA, Cyro. **Pavimentação: Tomo I: Ensaio Fundamentais para a pavimentação e Dimensionamentos dos pavimentos Flexíveis**. Porto Alegre: Editora Globo, 1978.
- NOGUEIRA BAPTISTA, Cyro. **Pavimentação: Tomo II: Compactação dos solos no campo, Camadas base e Estabilização dos solos**. Porto Alegre: Editora Globo, 1978
- NOGUEIRA BAPTISTA, Cyro. **Pavimentação: Tomo III: Revestimentos, Pavimentos Rígidos e Conservação dos pavimentos**. Porto Alegre: Editora Globo, 1978.
- PINTO, Salomão; PINTO, Isaac Eduardo. **Pavimentação Asfáltica: Conceitos Fundamentais sobre Materiais e Revestimentos Asfálticos**. São Paulo: LTC, 2015.
- POLACCO, Giovanni *et al.* A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility. **Advances in colloid and interface science**, v. 224, p. 72-112, 2015.
- RAGAB, A. A. *et al.* Improving of Temperature Susceptibility of Asphalt 60/70 using Synthesized Reactive Rubber Nanoparticles for use in Different Climate. **Journal of Civil & Environmental Engineering**, v. 7, n. 285, p. 2, 2017.
- ROSA, A. P.G.; SANTOS, R. A.; CRISPIM, F. A.; RIVA, R.D.D. Análise comparativa entre asfalto modificado com borracha reciclada de pneus e asfalto modificado com polímeros. **Teoria e Prática na Engenharia Civil**, n.20, p.31-38, nov. 2012.
- SANTOS, M. R. E. **Comportamento Térmico, Reológico e Planejamento Experimental de Ligantes Asfálticos Nanomodificados**. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
- SCHAUR, Andreas; UNTERBERGER, Seraphin; LACKNER, Roman. Impact of molecular structure of SBS on thermomechanical properties of polymer modified bitumen. **European Polymer Journal**, v. 96, p. 256-265, 2017.
- SCHRAMM, G. **A practical Approach to rheology and rheometry**. Haake, 2006.
- SHAFII, M. *et al.* Effect of Blending Temperature and Blending Time on Physical Properties of NRL-Modified Bitumen. **International Journal of Applied Engineering Research**, v. 12, n. 13, p. 3844-3849, 2017. Disponível em < https://www.ripublication.com/ijaer17/ijaerv12n13_39.pdf > Acesso em: 12 janeiro 2018.
- SHAFII, M.; AHMAD, J.; SHAFFIE, E. Physical properties of asphalt emulsion modified with natural rubber látex. **World Journal of Engineering**, v. 10, p. 159 –

164. 2013. Disponível em < <http://dx.doi.org/10.1260/1708-5284.10.2.159> >. Acesso em: 05 abril 2017.
- SINGH, Sumit K.; KUMAR, Yogesh; RAVINDRANATH, Sham S. Thermal degradation of SBS in bitumen during storage: Influence of temperature, SBS concentration, polymer type and base bitumen. **Polymer Degradation and Stability**, v. 147, p. 64-75, 2018.
- VARGAS-HERNÁNDEZ, M. A.; VÁZQUEZ-TORRES, H. Rheological characterization and thermal stability of triblock copolymers-modified Asphalt reinforced with Montmorillonite nanoparticles In Physical Mixing. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, v. 14, n. 2, p. 503-515, 2015.
- VICHITTHOLCHAI, N.; PANMAI, J.; NA-RANONG, N. Modification of asphalt cement by natural rubber for pavement construction. **Journal of the Society of Rubber Industry**, v. 79, n. 3, p. 170, 2006. Disponível em < <http://www.rubberthai.com/book/journal/vol1/Chapter3.pdf> > Acesso em: 17 janeiro 2018.
- YILDIRIM, Y. Polymer modified asphalt binders. **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 1, p. 66-72, 2007.
- YLMAZ, Faris. **Polymer Science**. Published by InTech, Rijeka, Croatia, 2013. Ebook disponível em <https://www.facebook.com/pages/Ebooks-Chemical-Engineering/238197077030>.
- YOUNG, Robert J., LOVELL, Peter A. **Introduction to polymers**. Taylor and Francis Group, LLC: 3th Edition. New York, 2011.
- ZHAO, Sheng *et al.* Characterizing rheological properties of binder and blending efficiency of asphalt paving mixtures containing RAS through GPC. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 26, n. 5, p. 941-946, 2014.
- ZHU, Jiqing; BIRGISSON, Björn; KRINGOS, Niki. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. **European Polymer Journal**, v. 54, p. 18-38, 2014.