UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

Mariana Ferreira Pinto

Estudo de Ligantes e Misturas Asfálticas com Nanomodificadores, Polímeros e Resíduos

Rio de Janeiro

2014

Mariana Ferreira Pinto

Estudo de Ligantes e Misturas Asfálticas com Nanomodificadores, Polímeros e Resíduos

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

Orientadora: Profª. Drª. Cheila Gonçalves Mothé

Co-orientadora: Dra. Leni Figueiredo Mathias Leite

Rio de Janeiro

2014

Estudo de Ligantes e Misturas Asfálticas com Nanomodificadores, Polímeros e Resíduos

Mariana Ferreira Pinto

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

Rio de Janeiro, 18 de Fevereiro de 2014.

Aprovado por:

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

Dra Leni Figueiredo Mathias Leite – CENPES/PETROBRAS

Prof. Dr. Jo Dweck – EQ/UFRJ

Dra. Michelle Gonçalves Mothé – EQ/UFRJ

Profa. Dra.Laura Maria Goretti da Mota – COPPE/UFRJ

Dra. Maria Elizabeth Ferreira Garcia – COPPE/UFRJ

Rio de Janeiro

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Pinto, Mariana Ferreira.

Estudo de Ligantes e Misturas Asfálticas com Nanomodificadores, Polímeros e Resíduos / Mariana Ferreira Pinto. Rio de Janeiro, 2014.

152 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências)– Universidade Federal do Rio de Janeiro –UFRJ, Escola de Química, Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – EQ, 2014.

Orientadora: Cheila Gonçalves Mothé e co-orientadora: Leni Figueiredo Mathias Leite

1. Ligantes Asfálticos. 2. Reologia. 3. Análise Térmica. I. Mothé, Cheila Gonçalves (Orient); Leite, Leni Figueiredo M. (Co-orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Estudo de Ligantes e Misturas Asfálticas com Nanomodificadores, Polímeros e Resíduos.

Aos meus pais, Heloisa Helena e Luiz Alberto (*in memoriam),* pelos exemplos de vida, competência, ética e caráter, além do apoio e incentivo. Aos meus irmãos, André, Carolina, Marcelo e Bruno pela amizade, companheirismo e grande incentivo aos estudos. Ao Claudio, paixão da minha vida, pelo companheirismo, compreensão, apoio, amizade e incentivo.

Ao CENPES/PETROBRAS pelo suporte financeiro, através de bolsa de estudo durante o período desta dissertação.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Cheila Gonçalves Mothé pela confiança e valiosa contribuição de análise térmica e reologia durante a orientação e o desenvolvimento deste trabalho.

À Dra. Leni Figueiredo Mathias Leite pela valiosa contribuição neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jo Dweck pelos ensinamentos de análise térmica transmitidos na disciplina Análise Térmica Materiais e Processos (EQI 760).

Aos amigos da UFRJ, Érica de Melo, Leilson Oliveira e Luciana Dutra, que sempre estiveram presentes, incentivando-me e compartilhando seus conhecimentos durante esta jornada.

Ao grande amigo, Marco Abreu, pelo incentivo e companheirismo.

Aos Laboratórios de Reologia Leni Leite e Laboratório de Análise Térmica Prof. Ivo Giolito RJ, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Em especial a Gislaine dos Santos.

Ao CENPES/PETROBRAS pela doação de amostras de ligantes asfálticos e modificadores.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Pinto, Mariana Ferreira. **Estudo de Ligantes e Misturas Asfálticas com Nanomodificadores, Polímeros e Resíduos**. Orientadora: Cheila Gonçalves Mothé e Co-orientadora: Leni Figueiredo Mathias Leite; Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; CENPES/Petrobras. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências).

A qualidade da pavimentação está diretamente relacionada às propriedades dos ligantes asfálticos utilizados. Os agentes modificadores podem ser adicionados para adequar as propriedades dos ligantes asfálticos às condições ambientais e de tráfego a que estão submetidos, tornando-o mais durável e com um maior tempo de vida útil. O ligante asfáltico modificado com polímero frequentemente exibe maior resistência à deformação térmica e as trincas por fadiga. A pesquisa por materiais que têm maior resistência à deformação e aumentam a vida útil do pavimento estão se tornando crescentes, especialmente os que podem ser associados aos polímeros. Apesar de existir compatibilidade entre a montmorilonita (MMT) e os polímeros, poucos estudos foram realizados para avaliar o efeito da MMT como modificador, embora a nanotecnologia tenha mostrado resultados promissores. Este trabalho visa avaliar o comportamento térmico pelas técnicas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e o comportamento reológico pelos testes oscilatórios dos ligantes asfálticos modificados com SBS, MMT (nano) e resíduo do óleo de xisto. O ligante asfáltico usado foi proveniente da Refinaria da Petrobras Henrique Lage - REVAP (CAP 50-60). As técnicas de análise térmica (TG, DTG e DTA), mostraram que ocorreu um pequeno aumento da estabilidade térmica do CAP 50-60, exibido pelos valores de temperatura inicial de decomposição, com a adição dos nanomodificadores nas concentrações de 2% (p/p) e 4% (p/p), nas razões de aquecimento de 5 e 10°C/min. Os resultados de reologia mostraram que nas temperaturas de 25 e 40°C, o comportamento das amostras de CAP 50-60, em todo o intervalo de frequência avaliado, foi predominantemente viscoso. Na temperatura de 10°C, as amostras mostraram uma inversão de comportamento em frequências mais elevadas (acima de 2 Hz), indicando um comportamento predominantemente elástico. As curvas mestre de reologia para os ligantes asfálticos modificados com 4% de montmorilonitas mostraram um resultado promissor no comportamento de rigidez e elasticidade.

ABSTRACT

Pinto, Mariana Ferreira. Study of asphalt binder and asphalt mixture with nanomodifiers, polymers and wastes. Adviser: Cheila Gonçalves Mothé e Co-adviser: Leni Figueiredo Mathias Leite. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ and CENPES/Petrobras. 2014. Dissertation (MSc. in science).

The quality of asphalt pavements depend on the properties of the asphalt binders used. Modifier agents can be added to adjust the asphalt binder properties to the environmental and traffic conditions, showing an enhanced durability and lifetime. A asphalt binder modified by polymer usually exhibits more resistance to thermal deformation and fatigue cracks. The search for materials that have greater resistance to deformation and increase the durability are becoming popular, especially the ones that could be associated with polymers. There is about the montmorillonite (MMT) compatibility with the polymeric materials, however, the effects of nano modification by montmorillonite, although promising, have not been much studied. The aim of the present work was to investigate the thermal behavior, by thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG), differential thermal analysis (DTA), and the rheological behavior, through oscillatory test, of modified asphalt binders with SBS, MMT (nanomodifiers) and shale oil residue. The asphalt binder sample was obtained from Petrobras Henrique Lage Refinery - REVAP (CAP 50-60). TG, DTG e DTA curves showed that there is an increase of the thermal stability of the CAP 50-60, by means of the initial decomposition temperature, with the addition of modifiers at concentrations of 2% and 4 %, and heating rate of 5 to 10°C/min. The results showed that the asphalt binder rheological properties, at temperatures of 25 to 40°C, throughout the applied frequency range, was predominantly viscous. At 10°C, the samples showed a reversal in behavior at higher frequencies indicating a predominantly elastic behavior. Reology master curves of the asphalt binders modified by 4% of montmorillonites exhibit promising results in asphalt binder's stiffness and elasticity behavior.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ADP: Asfalto diluído de Petróleo

ANP: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CAP : Cimento Asfáltico de Petróleo

CNT: Confederação Nacional de Transporte

CR: Cura média

CR: Cura rápida

DSC: Calorimetria exploratória diferencial

DSR: Reômetro de Cisalhamento Dinâmico

DTA: Análise Térmica Diferencial

DTG: Termogravimetria Derivada

EAP: Emulsões Asfálticas de Petróleo

G*: Módulo Complexo

G': Módulo de Armazenamento

G" : Módulo de Perda.

IST: Índice de susceptibilidade térmica

LUBNOR: Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste

MMT: Montmorilonita

REDUC: Refinaria de Duque de Caxias

REFAP S/A: Refinaria Alberto Pasqualini

REGAP: Refinaria Gabriel Passos

REMAN: Refinaria de Manaus

REPAR: Refinaria Presidente Getúlio Vargas

REPLAN: Refinaria do Planalto Paulista

REVAP: Refinaria Henrique Lage

RLAM: Refinaria Landulpho Alves

SBS: Copolímero de estireno-butadieno-estireno

SRHP: Strategic highway research Program

TG: Termogravimetria

T_g: Temperatura de Transição vítrea

TMA: Análise Mecânica Térmica

δ: Ângulo de Fase

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquemas de refino do petróleo para obtenção do asfalto em um estágio (acima) e dois estágios (abaixo). 30

Figura 2. Estrutura do pavimento asfáltico 33

Figura 3. Representação do fracionamento químico de cimento asfático de petróleo. 34

Figura 4. Exemplo de estrutura molecular dos asfaltenos 35

Figura 5. Diagrama de blocos do fracionamento pelo método SARA. 36

Figura 6. Evolução do Mercado de Asfalto, em toneladas 41

Figura 7. Localização das Refinarias Brasileiras produtoras de asfalto e distribuição de vendas de CAP e ADP, por refinaria, em 2010. 42

Figura 8. Refinaria Henrique Lage 43

Figura 9. Malha rodoviária brasileira 44

Figura 10. Estrutura lamelar da montmorilonita. 45

Figura 11. Esquema de introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila. 47

Figura 12. Estrutura química do SBS. 48

Figura 13. Ondulação ou corrugações transversais na superfície do pavimento. 55

Figura 14- Afundamento de trilha de roda. 55

Figura 15- Trinca isolada – longitudinal 57

Figura 16- Trincas interligadas – tipo "couro jacaré" 57

Figura 17- Buracos e panelas (cavidades que se formam no revestimento) originados pela erosão. 58

Figura 18. Amostra de montmorilonita Cloisite e Dellite. 74

Figura 19. Amostras de CAP 50-60 modificados com MMT Cloisite e Dellite; com SBS; SBS e xisto. 74

Figura 20. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 50-60 em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min. 79

Figura 21. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 50-60 em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min. 80

Figura 22. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 50-60 em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min. 81

Figura 23. Temperatura inicial de decomposição ($T_{inicial}$), temperatura final de decomposição (T_{final}) e velocidade máxima de decomposição ($T_{máx}$) em atmosfera inerte, nas razões de aquecimento 5, 10 e 20°C/min. 82

Figura 25. Temperatura inicial de decomposição (Tinicial), temperatura final de decomposição (Tfinal) e velocidade máxima de decomposição (Tmáx) em atmosfera inerte e oxidativa, na razão de aquecimento 10°C/min..... 84

Figura 26. Curvas de TG/DTG e DTA da amostra montmorilonita Cloisite em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 10°C/min..... 85

Figura 27. Curvas de TG/DTG e DTA da amostra montmorilonita Dellite em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 10°C/min..... 86

Figura 28. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 2% MMT Cloisite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min..... 87

Figura 29. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 2% MMT Dellite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min..... 88

Figura 30. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% MMT Cloisite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min..... 89

Figura 31. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% MMT Dellite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min..... 90

Figura 32. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% SBS em atmosfera de Nitrogênioio na razão de aquecimento de 5°C/min. 91

Figura 33. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% SBS e xisto em atmosfera de Nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min..... 92

Figura 34. Influência da adição de montmorilonita Cloisite e Dellite na estabilidade térmica do CAP, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 5°C/min. 94

Figura 35. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 2% MMT Cloisite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min..... 95

Figura 36. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 2% MMT Dellite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min..... 96

Figura 37. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% MMT Cloisite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min. 97

Figura 38. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% MMT Dellite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min. 98

Figura 39. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% SBS em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min. 99

Figura 40. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% SBS e xisto em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min. 100

Figura 41. Influência da adição de montmorilonita Cloisite e Dellite na estabilidade térmica do CAP, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 10°C/min. 102

Figura 42. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 2% MMT Cloisite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min. 103

Figura 43. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 2% MMT Dellite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min. 104

Figura 44. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% MMT Cloisite em atmosfera de Nitrogênioio na razão de aquecimento de 20°C/min. 105

Figura 45. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% MMT Dellite em atmosfera de Nitrogênioio na razão de aquecimento de 20°C/min. 106

Figura 46. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% SBS em atmosfera de Nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min. 107

Figura 47. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% SBS e xisto em atmosfera de Nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min. 108

Figura 48. Influência da adição de montmorilonita Cloisite e Dellite na estabilidade térmica do CAP, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 20°C/min. 110

Figura 49. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP com 2%MMT Cloisite em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min. 111

Figura 50. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP com 2%MMT Dellite em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min. 112

Figura 51. Curvas de TG/DTG e DTA da amostra CAP 4% MMT em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min. 113

Figura 52. Curvas de TG/DTG e DTA da amostra CAP 4% MMT Dellite em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min. 114

Figura 53. Curvas de TG/DTG e DTA da amostra CAP 4% SBS em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min. 115

Figura 54. Curvas de TG/DTG e DTA da amostra CAP 4% SBS e xisto em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min. 116

Figura 55. Influência da adição de montmorilonita Cloisite e Dellite na estabilidade térmica do CAP, em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min. 118

Figura 56. Comparação das curvas de TG da amostra CAP 2% MMT Cloisite na atmosfera de ar e nitrogênio. 119

Figura 57. Comparação das curvas de TG da amostra CAP 2% MMT Dellite na atmosfera de ar e Nitrogênio. 120

Figura 58. Comparação das curvas de TG da amostra CAP 4% MMT Cloisite na atmosfera de ar e Nitrogênio. 121

Figura 59. Comparação das curvas de TG da amostra CAP 4% MMT Dellite, em atmosfera de ar e Nitrogênio. 122

Figura 60. Gráfico de Pareto utilizado para determinar a influência dos fatores (razão de aquecimento e teor de MMT Cloisite) na resposta ($T_{inicial}$). 126

Figura 61. Gráfico de Pareto utilizado para determinar a influência dos fatores (razão de aquecimento e teor de MMT Dellite) na resposta ($T_{inicial}$). 127

Figura 62. G' e G" versus frequência para a amostra de CAP 50-60 nas temperaturas de 10, 25 e 40ºC. 128

Figura 63. G' e G" versus frequência para a amostra de CAP com 4% de MMT Cloisite, nas temperaturas de 10, 25 e 40ºC. 129

Figura 64. G' e G" versus frequência para a amostra de CAP com 4% de MMT Dellite, nas temperaturas de 10, 25 e 40ºC. 130

Figura 65. . G' e G" versus frequência nas temperaturas de 10, 25 e 40ºC , para as amostra de CAP 50-60 e com 4% de MMT Cloisite. 131

Figura 66. G' e G" versus frequência nas temperaturas de 10, 25 e 40ºC para as amostra de CAP 50-60 e com 4% de MMT Cloisite. 132

Figura 67. G* versus frequênca da amostra CAP 50-60 na faixa de temperatura de 10°C - 60°C. 133

Figura 68. Ângulo de fase (δ) versus frequência da amostra CAP 50-60 na faixa de temperatura de 10°C - 60°C. 134

Figura 69. Curvas mestre de G* (Pa) versus f (Hz) das amostras de CAP 50-60, com 4% de MMT Cloisite e com 4% de MMT Dellite, utilizando-se como temperatura de referência 25°C. 135

Figura 70. Curvas mestre de δ (°) versus f (Hz) das amostras de CAP 50-60, com 4% de MMT Cloisite e com 4% de MMT Dellite. Utilizando-se como temperatura de referência 25°C. 136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificação brasileira (Resolução nº 19 da ANP, 11/07/2005) para Cimento Asfáltico de Petróleo – CAP. 37

Tabela 2. Classificação Superpave. 40

Tabela 3. Quadro resumo dos defeitos – Codificação e Classificação 53

Tabela 4. Caracterização da amostra de CAP 50-60 68

Tabela 5. Caracterização da amostra CAP 4%SBS. 69

Tabela 6. Caracterização da amostra CAP 4%SBS e xisto. 70

Tabela 7. Propriedades Físico-químicas da argila Montmorilonita Dellite® G67 71

Tabela 9. Caracterização da amostra CAP 50-60 e modificados com MMT. 73

Tabela 10. Níveis para as variáveis independentes e os seus valores codificados para o CAP REVAP 50-60 modificado. 76

Tabela 11. Tabela de planejamento fatorial com dois fatores e três níveis utilizado para verificar a influência na temperatura inicial de decomposição do estágio (resposta). 76

Tabela 12. Resumo dos resultados das curvas de TG/DTG obtidos em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 5°C/min. 93

Tabela 13. Resumo dos resultados obtidos pelas curvas de TG/DTG em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 10°C/min. 101

Tabela 14.Resumo dos resultados obtidos pelas curvas de TG/DTG obtidas em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 20°C/min. 109

Tabela 15. Resumo dos resultados obtidos pelas curvas de TG/DTG, em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min. 117

Tabela 16. Resumo dos resíduos observados pela curva de TG das amostras de CAP, e atmosfera de nitrogênio e ar, na razão de aquecimento de 10°C/min 123

Tabela 17. Dados para o CAP 50-60 com MMT Cloisite e os resultados de temperatura inicial de decomposição obtidos para os níveis e fatores avaliados, pela curva de DTG. 124

Tabela 18. Dados para o CAP 50-60 com MMT Dellite e os resultados de temperatura inicial de decomposição obtidos para os níveis e fatores avaliados, pela curva de DTG. 125

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 20

2 OBJETIVO GERAL 24

3 JUSTIFICATIVA 26

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 29

4.1 LIGANTE ASFÁLTICO 29

4.1.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA 33

4.1.2 PROPRIEDADES 34

4.1.3 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS 37

4.1.3.1 BRASILEIRA 37

4.1.3.1.1 ENSAIO DE PENETRAÇÃO 38

4.1.3.1.2 ÍNDICE DE SUSCEPTIBILIDADE TÉRMICA 38

4.1.3.2 SUPERPAVE 39

4.1.4 PANORAMA BRASILEIRO 40

4.2 AGENTES MODIFICADORES 44

4.2.1 MONTMORILONITA 45

4.2.2 COPOLÍMERO SBS 48

4.2.3 RESÍDUO DO ÓLEO DE XISTO 49

4.3 MISTURAS ASFÁLTICAS 51

4.4 DEFEITOS NA PAVIMENTAÇÃO 52

4.4.1 DEFORMAÇÃO PERMANENTE 54

4.4.1.1 AFUNDAMENTO PLÁSTICO E AFUNDAMENTO DE CONSOLIDAÇÃO 54

4.4.1.2 ONDULAÇÃO OU CORRUGAÇÃO 54

4.4.2 FADIGA 56

4.5 ANÁLISE TÉRMICA 58

4.5.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG) 58

4.5.2 TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) 59

4.5.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) 59

4.5.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) 60

4.5.5 APLICAÇÕES DE ANÁLISE TÉRMICA 60

4.6 REOLOGIA 62

4.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 65

5 MATERIAIS E MÉTODOS 68

5.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS 68

5.1.1 LIGANTE ASFÁLTICO 68

5.1.2 POLÍMERO ... *69*
5.1.3 RESÍDUO DE ÓLEO DE XISTO ... *70*
5.1.4 MONTMORILONITA DELLITE ... *71*
5.1.5 MONTMORILONITA CLOISITE ... *71*
5.1.6 0 ... *73*
5.1.7 EQUIPAMENTOS ... *74*
5.2 MÉTODOS ... 75
5.2.1 ANÁLISE TÉRMICA ... *75*
5.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL ... 75
5.3.1 REOLOGIA ... *76*
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES ... 79
6.1 ANÁLISE TÉRMICA ... 79
6.1.1 ESTABILIDADE TÉRMICA ... *79*
6.1.2 LIGANTE ASFÁLTICO (CAP 50-60) ... *79*
6.1.3 MONTMORILONITAS ORGANOMODIFICADAS ... *85*
6.1.4 LIGANTES ASFÁLTICOS (CAP) MODIFICADOS EM ATMOSFERA INERTE ... *87*
6.1.5 LIGANTES ASFÁLTICOS (CAP) MODIFICADOS EM ATMOSFERA OXIDATIVA ... *111*
6.1.6 ANÁLISE COMPARATIVA DOS RESÍDUOS FINAIS OBSERVADOS PELAS CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA EM ATMOSFERA INERTE E OXIDATIVA. ... *119*
6.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL ... 124
6.3 REOLOGIA ... 128
7 CONCLUSÕES ... 138
8 SUGESTÕES ... 141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ... 143

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

No Brasil as primeiras estradas surgiram no século XIX devido à necessidade de escoamento dos produtos e o crescimento do intercâmbio comercial entre as regiões, que exigiam rotas mais modernas. Em 1928, foi inaugurada a primeira rodovia pavimentada do país que hoje é conhecida como Washington Luís, ligando a cidade do Rio de Janeiro à Petrópolis. A malha rodoviária teve uma rápida expansão na década de 30, quando os investimentos foram focados no desenvolvimento das regiões do interior do País [CNT, 2006].

O setor de transporte interno é composto por cinco modalidades principais: rodoviário, ferroviário, aquaviário, aéreo e dutoviário. O sistema rodoviário é predominante no transporte de passageiros e responsável por 61% da matriz de transporte de cargas [CNT, 2006, 2013].

O Brasil possui 8.502.728km² de área territorial, com 1.713.654 km de extensão de rodovias das quais apenas 219.089 km são pavimentadas, ou seja, somente 13% das rodovias brasileiras atualmente são pavimentadas [CNT, 2012].

A palavra "asfalto" se originou do antigo acádio "asphaltu" ou "sphallo" que significa esparramar. O asfalto ou betume, como é conhecido pela terminologia européia, é uma mistura de hidrocarbonetos que pode ser extraída da natureza em lagos naturais, rochas asfálticas ou por processo de refino do petróleo. O asfalto é muito utilizado em aplicações diversificadas, desde a agricultura até a indústria. O uso em pavimentação, sobretudo, é um dos mais importantes dentre todos e um dos mais antigos também. O asfalto pode ser utilizado com a adição de outros componentes formando uma mistura com características apropriadas para resistir a condições climáticas adversas [LUCENA, 2005; BERNUCCI *et. al*, 2010 e CAVALCANTI, 2010].

O cimento asfáltico de petróleo (CAP), que é a denominação dada ao asfalto que atende às especificações para a pavimentação, é um produto semi-sólido em baixas temperaturas, viscoelástico à temperatura ambiente e líquido a altas temperaturas [BERNUCCI *et. al*, 2010]. O CAP pode ser produzido de diversas maneiras e sua composição química depende do tipo de petróleo e do processo de refino. Os petróleos utilizados para a produção de asfalto são os de base naftênica, que possuem alto teor de resíduos e são

destilados em apenas um estágio, e os de base intermediária, que sofrem destilação em dois estágios, um a pressão atmosférica e outro a vácuo [LEITE, 1990].

O asfalto tem a função de aglutinante e impermeabilizante, além de conceder características de flexibilidade à pavimentação. Como aglutinante proporciona forte união dos agregados, sendo capaz de resistir à ação mecânica das cargas dos veículos. Por ser impermeabilizante fornece vedação eficaz contra a penetração da água de chuva às camadas estruturais do pavimento [IME, 2012 e BERNUCCI, 2010].

O objetivo principal da modificação do CAP é aumentar sua resistência, garantindo maior tempo de vida útil. Um agente modificador deve ser capaz de torná-lo mais rígido, reduzindo as deformações a fim de aliviar os esforços sobre as misturas asfálticas resultando em maior recuperação elástica e melhor comportamento frente à fadiga [PIZZORNO, 2010].

A modificação dos ligantes asfálticos por polímeros tem sido amplamente empregada há mais de 30 anos nos Estados Unidos, Canadá e alguns países europeus. No Brasil as primeiras experiências foram realizadas na década de 70. Diversos polímeros têm sido empregados na modificação de ligantes asfálticos, no Brasil, o mais usado atualmente é o copolímero em bloco estireno-butadieno-estireno (SBS). Muitos modificadores vêm sendo estudados, atualmente é crescente a utilização de nanomateriais na modificação de asfalto. As nanoargilas utilizadas como modificadores em algumas pesquisas mostram que podem ocorrer modificações das propriedades reológicas do asfalto com o uso deste nanomaterial [SANTOS, 2012].

A presente dissertação está dividida em sete capítulos. No Capítulo 1 é apresentada uma introdução sobre a importância de ligantes asfálticos e suas modificações.

O Capítulo 2 apresenta o objetivo geral e os objetivos específicos desta dissertação.

No Capítulo 3 é descrito as justificativas deste trabalho referente às condições da pavimentação das rodovias brasileiras.

O Capítulo 4 refere-se à revisão bibliográfica onde está descrito sobre o ligante asfáltico e agentes modificadores e as técnicas de análise.

O Capítulo 5 consiste na apresentação dos materiais utilizados para o desenvolvimento do trabalho, bem como os métodos utilizados para caracterizá-los.

O Capítulo 6 refere-se à apresentação e análise dos resultados encontrados em laboratório.

No Capítulo 7 são apresentadas as conclusões obtidas através da análise dos resultados.

CAPÍTULO 2

OBJETIVO

2 OBJETIVO GERAL

Realizar um estudo exploratório da estabilidade térmica em atmosfera de ar e nitrogênio para a caracterização de ligantes asfálticos modificados e verificar seu comportamento reológico.

OBJETIVO ESPECÍFICO

- Caracterizar pelas técnicas de termogravimetria (TG), terrmogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) as amostras de ligantes asfálticos e ligantes asfalticos modificados com montmorilonita Cloisite, montmorilonita Dellite, copolímero de estireno-butadieno-estireno e resíduo do óleo de xisto.

- Identificar os parâmetros e suas significâncias através do uso de planejamento fatorial 3^2, verificando a influência da concentração de montmorilonita e da razão de aquecimento na temperatura inicial de decomposição obtida pela termogravimetria.

- Avaliar as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos e das amostras modificadas com ensaios dinâmicos cisalhantes pelo teste oscilatório.

CAPÍTULO 3

JUSTIFICATIVA

3 JUSTIFICATIVA

O relatório de pesquisa da Confederação Nacional de Transporte (CNT) de rodovias de 2012 apresenta uma vasta pesquisa sobre as condições das rodovias pavimentadas brasileiras; 95.707 quilômetros de extensão foram avaliados no ano de 2012, revelando necessidade de melhoria de grande parte das rodovias. A avaliação da qualidade da pavimentação mostrou que do total dos quilômetros pesquisados 54% encontram-se em situação satisfatória (ótimo ou bom), sendo 49% classificados como Ótimo e 5% como Bom. Porém o restante, 46%, foi classificado como pavimento em estado deficiente, sendo 33% Regular, 9% Ruim ou 4% Péssimo. As rodovias em situação precária (Ruim ou Péssimo) possuem juntas uma extensão de 12.037 km, comprometendo as viagens e, principalmente, o nível de segurança nas rodovias brasileiras [CNT, 2012].

O uso do ligante asfáltico apropriado, modificado ou não, vai influenciar diretamente no desempenho das misturas asfálticas e na qualidade do pavimento, alterando suas propriedades térmicas e viscoelásticas, que refletem na resistência à deformação permanente e a fadiga. Uma pavimentação de boa qualidade é essencial para aumentar a segurança das viagens, diminuindo o risco de acidentes que ocorrem nas rodovias. Considerando que o principal sistema de transporte brasileiro na atualidade é o sistema rodoviário, é de grande importância o estudo e proposição de novos ligantes asfálticos utilizados nas rodovias.

Para obter rodovias com melhores condições existe a necessidade de investir na pavimentação das mesmas, com o uso de material adequado. Isto pode ser obtido a partir de estudos em laboratório utilizando técnicas que são capazes de simular o desempenho dos ligantes asfálticos sob o tráfego e condições climáticas a que estão submetidos.

O ligante asfáltico é um material termoplástico, utilizado em serviço na faixa de 0 a 80ºC e durante sua aplicação no pavimento em temperaturas entre 140 a 180ºC. Sua estocagem é a quente a temperaturas da ordem de 100 a 150ºC em tanques com muito pouco ar, tendo sido detectado pouco envelhecimento nesta fase. Seu envelhecimento está associado a altas temperaturas e presença de ar, pois o mesmo quando misturado com agregados pétreos toma a forma de películas finas envolvendo os agregados e em presença de muito ar. Sua composição química é complexa e pouco conhecida. Várias técnicas tais como reologia, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica, espectroscopia de ressonância magnética nuclear tem sido estudadas de modo a conhecer melhor o material. Como seu

serviço e aplicação está relacionado a faixas de temperaturas, um estudo do comportamento térmico deste material seria mais uma forma de caracterizá-lo principalmente em presença e ausência de ar.

CAPÍTULO 4

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 LIGANTE ASFÁLTICO

Denomina-se ligante asfáltico de petróleo, ou cimento asfáltico de petróleo (CAP), o asfalto, em consistência adequada, obtido nas refinarias de petróleo. Estes materiais são constituídos, principalmente, por misturas complexas de hidrocarbonetos, que possuem consistência variável e cor pardo-escura ou negra [FERNANDES, 2007; OTTO, 2009].

O CAP é um material termossensível, cuja consistência varia significativamente com a temperatura. É utilizado principalmente para aplicação em trabalhos de pavimentação, pois além de suas propriedades aglutinantes e impermeabilizantes, possui características de flexibilidade e alta resistência à ação da maioria dos ácidos inorgânicos, sais e álcalis [BR Distribuidora, 2012 e BRINGEL *et al*, 2009].

O asfalto é obtido através do processo de destilação do petróleo do qual frações leves (gasolina, diesel e querosene) são retiradas durante o processo de refino. O refino é um conjunto de processos de separação e/ou transformação dos constituintes do petróleo. O mais antigo dos processos de refino de petróleo que produzem os ligantes asfálticos é o processo de destilação direta, que pode ocorrer em um ou dois estágios, conforme visto nos esquemas da Figura 1. O petróleo é chamado de pesado quando possui grande quantidade de fração asfáltica em comparação a outras frações, o que faz com que estes petróleos necessitem de apenas um estágio de destilação a vácuo para produzir um CAP adequado à pavimentação. Os petróleos leves e intermediários, que não são de base asfáltica, precisam de dois estágios de destilação, um sob pressão atmosférica e um a vácuo. O produto residual desta destilação é denominado resíduo de vácuo que é utilizado para a pavimentação quando enquadrado em uma especificação própria [BERNUCCI, 2010; LEITE, 1999].

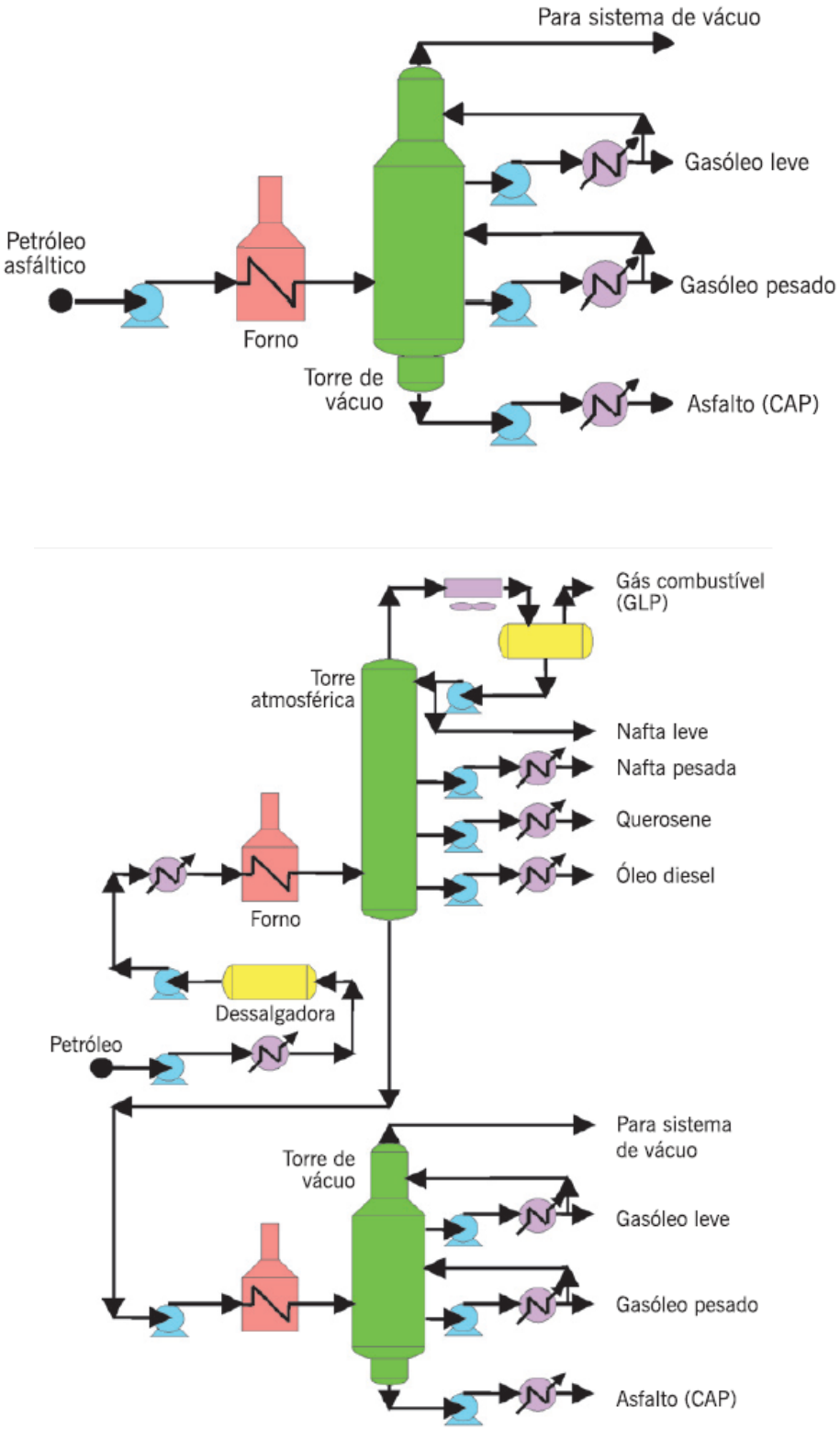

Figura 1. Esquemas de refino do petróleo para obtenção do asfalto em um estágio (acima) e dois estágios (abaixo).

Fonte: TONIAL E BASTOS, 1995 apud BERNUCCI *et al*, 2010.

Os ligantes asfálticos convencionais provenientes do petróleo foram utilizados satisfatoriamente na maior parte das rodovias brasileiras, porém com o aumento crescente do número de veículos e o aumento da carga por eixo em veículos pesados, começa existir a necessidade de aumentar a qualidade das misturas asfálticas e seus constituintes, a fim de evitar o trincamento por fadiga e a deformação permanente, que são os dois principais defeitos estruturais apresentados pelos pavimentos. O comportamento viscoelástico do ligante é o principal controlador do desempenho da pavimentação, ou seja, caso esta propriedade não seja adequada para as condições de uso resultará no aparecimento dos defeitos das rodovias. É possível melhorar a qualidade das misturas asfálticas utilizando ligantes asfálticos modificados que atuam diretamente em suas propriedades viscoelásticas [PINHEIRO, 2004].

Os ligantes asfálticos são modificados com o objetivo de se obter um produto com propriedades melhores que a do ligante asfáltico original. As modificações dos ligantes asfálticos devem proporcionar maior coesão e adesão aos agregados, além de resultar em um material com susceptibilidade térmica mais adequada à faixa de temperatura da pavimentação. Os ligantes modificados devem apresentar melhor resistência ao envelhecimento, conferindo maior resistência à fadiga e à deformação térmica do pavimento [LEITE, 1999; MOTHÉ, 2009; CÁRDENAS, 2009].

Pavimentos podem sofrer deformações permanentes, que na maioria das vezes são causadas pela compactação de uma ou mais camadas desse pavimento, podendo ser definido, também, como um afundamento na trilha de rodagem [MERIGHI *et. al.*, 2000]. A deformação permanente não é eliminada apenas com a escolha do ligante asfáltico, pois ela tem forte dependência das propriedades dos agregados e das propriedades volumétricas que compõe a mistura asfáltica. Porém, a escolha do ligante asfáltico apropriado é essencial para eliminar a formação de trincas em baixas temperaturas [COMINSKY, 1994].

O fenômeno chamado fadiga, que contribui para o surgimento dos defeitos encontrados devido ao fenômeno de trincamento, ocorre em função de um processo de deterioração da estrutura do material quando sofre a ação de cargas cíclicas das rodas dos veículos, gerando tração na camada de revestimento betuminoso [CAVALCANTI, 2010].

O envelhecimento do ligante é um fenômeno que tem influência no desempenho da mistura asfáltica, e para evitá-lo o manuseio e estocagem do asfalto devem ser feitos com a temperatura mais baixa possível. Além disso, a exposição do ligante às altas temperaturas e às

intempéries promove a perda de voláteis e a oxidação, o que também é prejudicial no que diz respeito à fadiga [CAVALCANTI, 2010].

Dentre os diferentes tipos de polímeros que vem sendo utilizados com a finalidade de modificar as propriedades das misturas asfálticas, o SBS (copolímero estireno-butadieno-estireno) se destaca devido sua capacidade de melhorar as propriedades mecânicas das misturas asfáticas [KHODAII e MEHRARA, 2009].

Alguns pesquisadores vêm estudando a utilização de ligantes alternativos, que ajudam a reduzir o consumo de recursos naturais, além de manterem, e em alguns casos aumentarem, o desempenho da pavimentação. Alguns ligantes alternativos estudados são os resíduos de uva, óleo de soja, óleo de palma, resíduos suínos, resíduo do óleo do motor, material pirolizado, entre outros. Foi observado que quase todos os ligantes alternativos possuem composição química similar aos ligantes asfálticos convencionais (hidrocarbonetos aromáticos, saturados, asfaltenos, etc). O processo de modificação de asfalto com ligantes alternativos depende da base asfáltica utilizada. Mais estudos são necessários para determinar qual tipo de material asfáltico é adequado para ser usado com ligantes alternativos [Transportation Research Circular, 2012].

A modificação do asfalto é uma solução importante para reduzir a frequência de manutenção e o aumento da durabilidade da pavimentação. A modificação do asfalto com nanoargila montmorilonita organomodificada em curto prazo aumenta a resistência do asfalto ao envelhecimento. A principal explicação para este fato se deve à barreira formada pela montmorilonita que dificulta a penetração do oxigênio. Esta barreira também pode influenciar na redução da volatilização dos componentes oleosos do asfalto [LIU, 2012].

Rosa, *et al* (2012) realizaram um estudo comparativo do asfalto convencional com o asfalto modificado com borracha de pneu e asfalto modificado com polímero SBS, e obteve resultados satisfatórios mostrando que esta modificação é capaz de aumentar o ponto de amolecimento e reduzir a penetração, propriedades que garantem ao asfalto maior resistência. Além disto, observaram melhoria na resistência a deformações permanentese formação de trincas, mostrando que asfalto mais elástico se adapta melhor às solicitações provenientes do tráfego e da temperatura.

A Figura 2 esquematiza a estrutura de um pavimento, no qual o CAP destaca-se como um dos constituintes do revestimento. Esta camada do pavimento deve resistir às forças abrasivas do tráfego, proporcionar uma superfície resistente ao deslizamento dos veículos e proporcionar um rolamento suave e uniforme ao tráfego. Em algumas situações, para garantir tais características à pavimentação, faz-se necessário modificações no asfalto [ÁVILA, 2008].

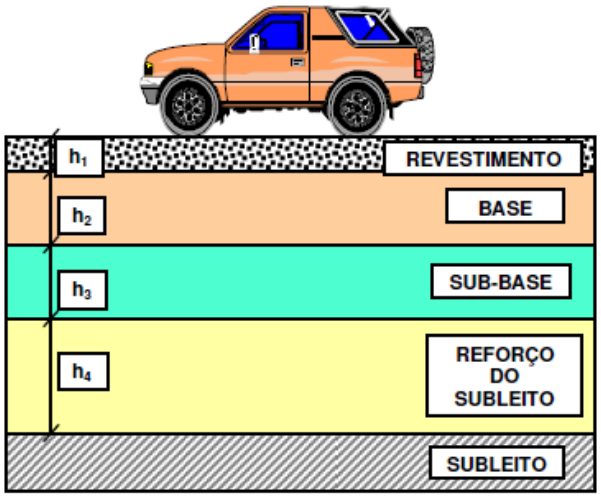

Figura 2. Estrutura do pavimento asfáltico

Fonte: Vieira, 2006 apud Ávila, 2008.

4.1.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química do cimento asfáltico de petróleo é bastante complexa, sendo que o número de átomos de carbono varia de 24 a 150, com peso molecular de 300 a 2000 Da. Os CAPs são constituídos de 90 a 95% de hidrocarbonetos e um teor significante, entre 5 e 10% , de compostos contendo heteroátomos. Os heteroátomos mais comumente encontrados são nitrogênio, oxigênio, enxofre, vanádio, níquel e ferro. Os CAPS possuem em sua composição compostos polares e polarizáveis, capazes de associação, e compostos não polares (hidrocarbonetos aromáticos e saturados). Os compostos polares presentes no CAP são capazes de associações intermoleculares que afetam algumas propriedades, como o ponto de ebulição, a solubilidade e a viscosidade [LEITE, 1990, 1999].

A composição química do CAP tem influência não apenas no desempenho físico e mecânico das misturas asfálticas, mas também no processo de incorporação de agentes modificadores. [BERNUCCI *et al*, 2010].

Os cimentos asfálticos de petróleos brasileiros têm baixo teor de enxofre e de metais, e alto teor de nitrogênio, enquanto os procedentes de petróleos árabes e venezuelanos têm alto teor de enxofre [LEITE, 1999].

4.1.2 PROPRIEDADES

Atualmente para realizar o fracionamento químico de cimento asfático, onde são separados os compostos saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A), utiliza-se o método conhecido como SARA (ASTM D-4124). Os asfaltenos são separados primeiro por precipitação com adição de n-heptano e os outros constituintes, solúveis no n-heptano, são separados por cromatografia de adsorção [GUSMÃO, 2009; LUCENA, 2005]:

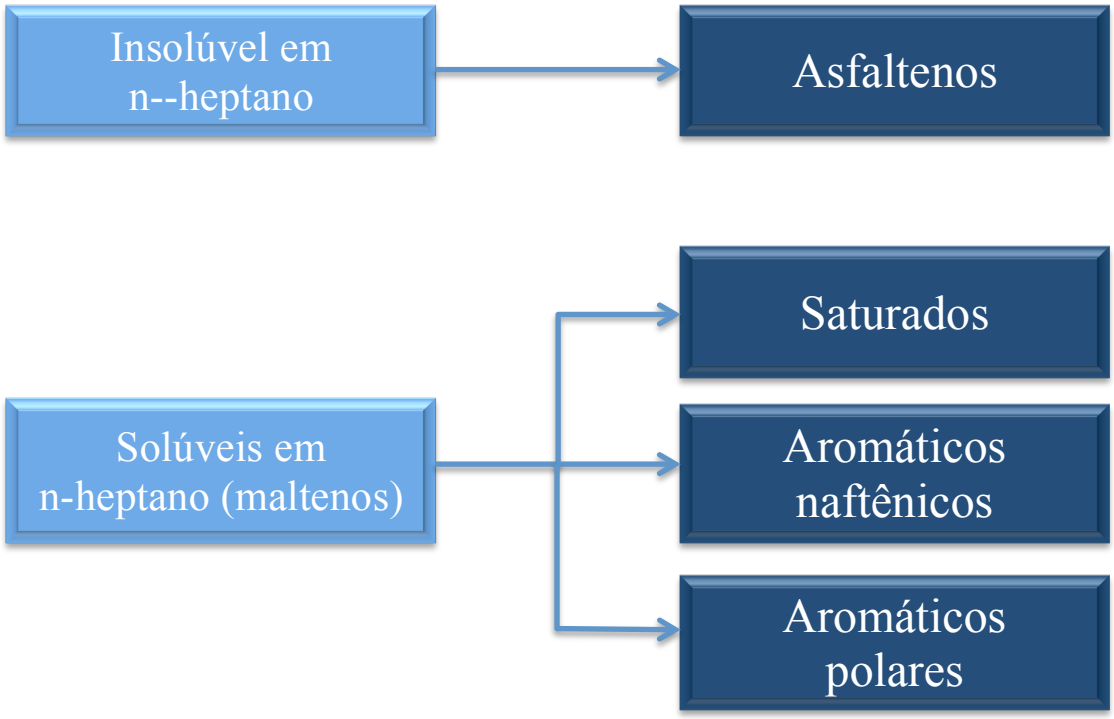

Figura 3. Representação do fracionamento químico de cimento asfático de petróleo.
Fonte: GUSMÃO, 2009.

Os asfaltenos, por definição, são solúveis em hidrocarbonetos aromáticos, tais como tolueno e benzeno, e insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos, como n-pentano, n-hexano e n-pentano, nos quais as resinas são solúveis. Os asfaltenos, geralmente, apresentam em sua composição estruturas nas quais predominam anéis aromáticos condensados, com

substituiçoes naftênicas e alquílicas, heteroátomos (nitrogênio, oxigênio e enxofre) e compostos metálicos (níquel, vanádo e ferro) que podem estar dispersos por toda a molécula. A estrutura média dos asfaltenos pode ser vista na Figura 4. Os asfaltenos são constituintes importantes dos cimentos asfálticos, pois contribuem para o aumento da viscosidade e os tornam menos susceptíveis a variações de temperatura [FERNANDES, 2007; QUINTERO, 2009].

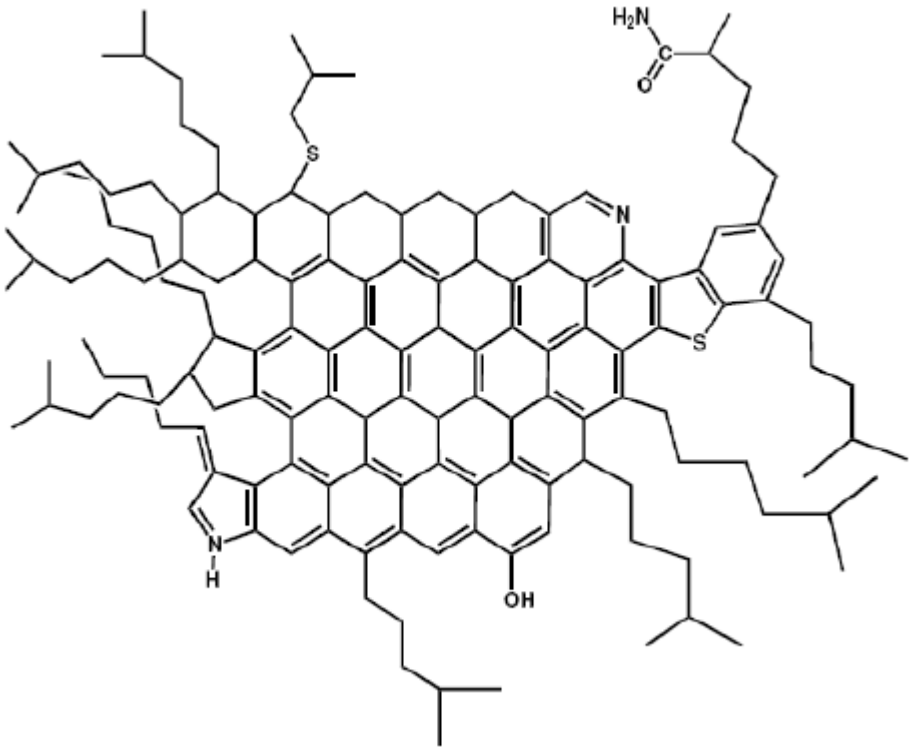

Figura 4. Exemplo de estrutura molecular dos asfaltenos
Fonte: Moreira *et.al.,* 1998.

Alguns estudos tem demonstrado que a quantidade e as características dos asfaltenos variam de asfalto para asfalto e que um baixo teor de asfaltenos,inferior a 10%, ou asfaltenos com baixa capacidade de associação, têm sido associados a misturas asfálticas pouco estáveis [LUCENA, 2005].

Os maltenos são constituídos pelos compostos saturados, aromáticos e resinas, que apresentam baixa polaridade e são solúveis no n-heptano. É a parte oleosa do CAP, possui cor marrom escura e é responsável pelas propriedades viscoelásticas. Tem viscosidade menor que

os asfaltenos e estão sujeitos à oxidação. Pode-se relacionar algumas propriedades específicas do cimento asfáltico com as frações dos maltenos, desta forma, os saturados agem no sentido de influenciar negativamente a susceptibilidade térmica, os aromáticos contribuem para a melhoria de propriedades físicas e as resinas melhoram a ductibilidade e dispersão dos asfaltenos [LEITE, 1990; LUCENA, 2005; PIZZORNO, 2010].

Na Figura 5 é possivel visualizar o diagrama de blocos que representa o fracionamento do asfalto pelo método SARA [Adaptado de GUSMÃO, 2009].

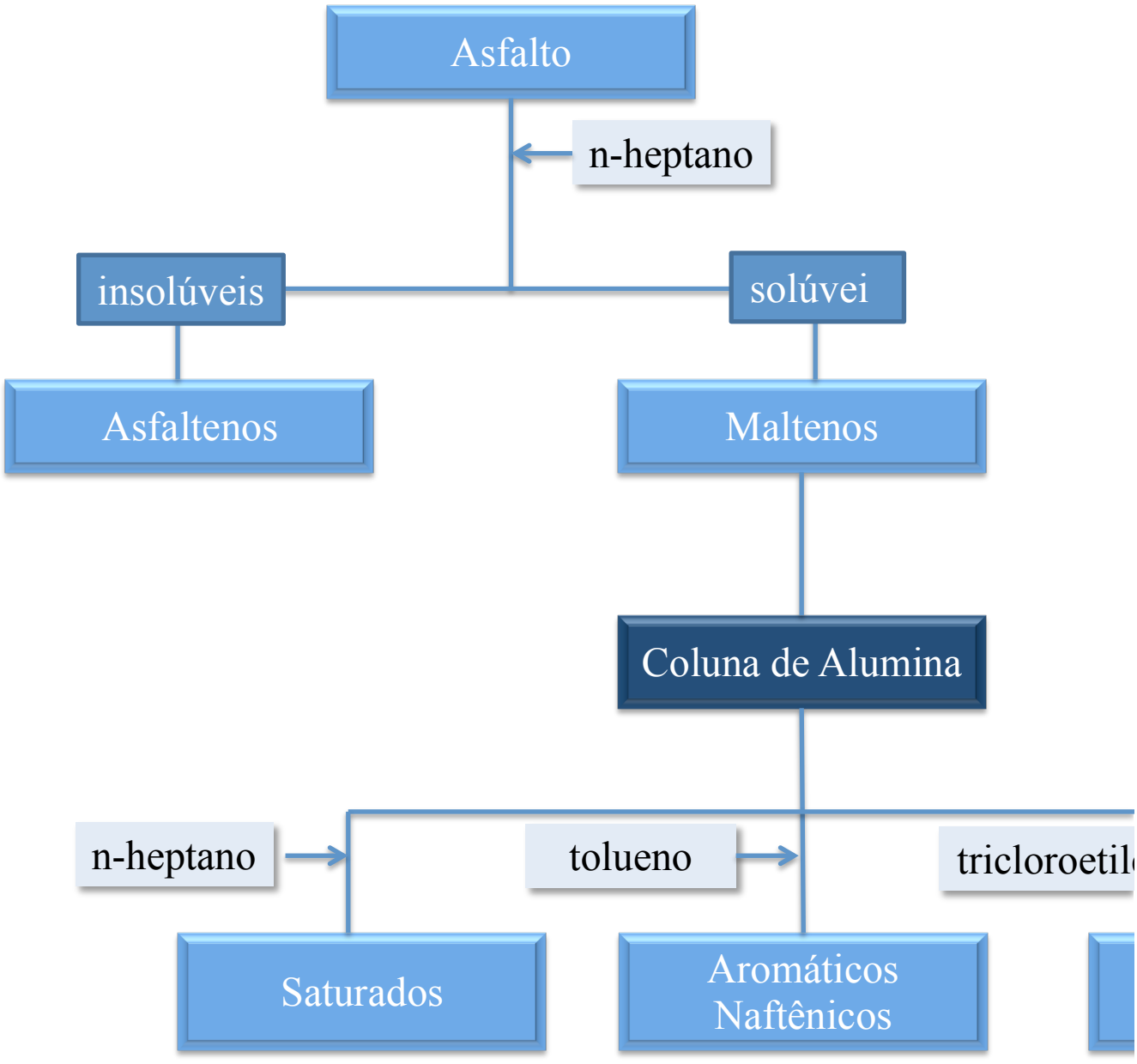

Figura 5. Diagrama de blocos do fracionamento pelo método SARA.

Fonte: Adaptado de GUSMÃO, 2009.

4.1.3 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS

4.1.3.1 BRASILEIRA

A antiga especificação brasileira para Cimento Asfáltico de Petróleo, vigente até julho de 2005, classificava os asfaltos de acordo com a sua viscosidade para as regiões Norte, Centro-Oeste, Sudeste e Sul e por penetração para a região Nordeste. A especificação em vigor a partir de julho de 2005 classifica os CAPs de acordo com o ensaio de penetração para todas as regiões. A penetração de um CAP é definida como a distância em décimos de milímetro que uma agulha padrão (com carga padronizada de 100 g) penetra, durante cinco (5) segundos, uma amostra de material asfáltico mantida à temperatura de 25º C. Atualmente existem quatro classes distintas classificadas de acordo com o ensaio de penetração, CAP 30-45, CAP 50-70, CAP 85-100 e CAP 150-200 [NOGUEIRA, 2008; BERNUCCI *et. al*, 2010].

Foram adicionados na legislação ensaios que devem ser realizados com o material asfáltico para que se tenha uma avaliação mais completa. Foram reduzidas as faixas de variação do índice de susceptibilidade térmica dos asfaltos e foi introduzido ensaio de perda de voláteis mais rigoroso que na norma anterior. A Tabela 1 apresenta a classificação por penetração válida a partir de 2005 [NOGUEIRA, 2008].

Tabela 1. Especificação brasileira (Resolução nº 19 da ANP, 11/07/2005) para Cimento Asfáltico de Petróleo – CAP.

CARACTERÍSTICAS	Unid.	LIMITES			
		CAP 30-45	**CAP 50-70**	**CAP 85-100**	**CAP 150-200**
Penetração (100 g, 5s, 25ºC)	0,1mm	30 – 45	50 - 70	85 -100	150 - 200
Ponto de amolecimento, mín	ºC	52	46	43	37
Viscosidade Saybolt-Furol					
- a 135 °C, mín	S	192	141	110	80
- a 150°C, mín		90	50	43	36
-a 177°C, mín		40 - 150	30 - 150	15 - 60	15 - 60
Viscosidade Brookfield					
- a 135ºC, SP 21 mín. 20 rpm	cP	374	274	214	155
- a 150ºC, SP 21 mín.		203	112	97	81
- a 177°C, SP 21 mín		76 - 285	57 - 285	28 - 114	28 - 114

Índice de susceptibilidade térmica		(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)
Ponto de fulgor mín	ºC	235	235	235	235
Solubilidade em tricloroetileno, mín	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5
Ductilidade a 25º C, mín	cm	60	60	100	100
Efeito do calor e do ar (RTFOT) a 163 ºC, 85 min					
Variação em massa, máx	%	0,5	0,5	0,5	0,5
Ductilidade a 25º C, mín	Cm	10	20	50	50
Aumento do ponto de amolecimento, máx	ºC	8	8	8	8
Penetração retida, mín*	%	60	55	55	50

(*) Relação entre a penetração após o efeito do calor e do ar em estufa RTFOT e a penetração antes do ensaio.
Fonte: Adaptada da ANP, 2013.

4.1.3.1.1 ENSAIO DE PENETRAÇÃO

Os cimentos asfálticos de petróleo são classificados pelo seu "grau de dureza" retratado no ensaio de penetração.

A penetração de um CAP é definida como a distância em décimos de milímetro que uma agulha padrão penetra verticalmente na amostra de material sob condições pré-fixadas de carga, tempo e temperatura, ou seja, 100 g, 5 s, 25 °C. Para realizar o teste de penetração a amostra é aquecida até que se torne fluida. Posteriormente, com agitação constante e cuidadosa, a fim de evitar a inclusão de bolhas de ar, eleva-se a temperatura do asfalto de 90°C a 108°C, acima do Ponto de Amolecimento Anel e Bola. Em seguida, transfere-se a amostra para um recipiente apropriado deixando-a resfriar durante o tempo mínimo de 90 minutos e máximo de 120 minutos, para recipientes de 55 mm de diâmetro, em um local onde a temperatura encontra-se entre 20 e 30°C. O equipamento onde se realiza este experimento é chamado de penetrômetro. Quanto mais rígido for o asfalto, menor será a penetração da agulha. A norma brasileira para este ensaio é a ABNT NBR 6576/07 [DER/PR, 2005; IBP, 2013].

4.1.3.1.2 ÍNDICE DE SUSCEPTIBILIDADE TÉRMICA

A susceptibilidade térmica indica a sensibilidade da consistência dos ligantes asfálticos à variação de temperatura. É desejável que o ligante asfáltico apresente variações

pequenas de propriedades mecânicas nas temperaturas de serviço, ou seja, o ligante asfáltico deve manter suas características reológicas inalteradas sob uma larga faixa de temperatura [BERNUCCI *et. al*, 2010].

Nos climas mais frios, o ligante permanece mais flexível e aumenta a resistência do revestimento ao trincamento. Em climas quentes, como no caso do Brasil, são utilizados asfaltos com maior ponto de amolecimento e maior viscosidade e baixa susceptibilidade térmica, o que aumenta a resistência à deformação permanente. Asfaltos com alta susceptibilidade térmica são indesejáveis para aplicações em locais de tráfego pesado, lento, canalizado e diante de altas temperaturas [ARAÚJO, 2009].

O Índice de Suscetibilidade Térmica (IST), também chamado de *Índice de Pfeiffer* e *Van Doormaal*, pode variar de -1,5 a +0,7 para atender a especificação brasileira atual. Valores maiores que +0,7 indicam, em geral, asfaltos oxidados, ou seja, pouco sensíveis a elevadas temperaturas mas quebradiços ou frágeis em baixas temperaturas. Valores inferiores a -1,5 indicam, em geral, asfaltosmuito sensíveis a altas temperaturas, ou seja, que amolecem rapidamente [NEGRÃO, 2006; ARAÚJO, 2009].

O Índice de Susceptibilidade Térmica pode ser determinado utilizando a Equação seguinte:

$$\mathrm{IST} = \frac{(500)\mathrm{x}(\log \mathrm{PEN}) + (20)(\mathrm{T}^\circ\,\mathrm{C}) - 1951}{120 - (50)\mathrm{x}\,(\log \mathrm{PEN}) + (\mathrm{T}^\circ\mathrm{C})}$$

onde,

T ºC = Ponto de amolecimento

PEN = penetração a 25 ºC, 100g, 5 seg

4.1.3.2 SUPERPAVE

As especificações técnicas do "Superior Performance Asphalt Pavements" (Superpave), estabelecidas pelo Strategic Highway Research Program (SHRP) dos EUA, foram iniciadas em 1987 como um esforço daquele país em se obter um pavimento com melhor desempenho, onde o número de ocorrências de defeitos na pavimentação fosse

reduzido. O programa de pesquisa SHRP foi concluído em 1993 e as especificações para os ligantes asfálticos foram expressas em termos das temperaturas máximas e mínimas que os pavimentos serão submetidos no campo e que devem ser atendidos critérios correspondentes nos ensaios reológicos que simulam o desempenho em serviço. Este programa visou a elaboração de especificações, levando em consideração a performance do material em condições específicas de tráfego, clima e seção estrutural do pavimento [NOGUEIRA, 2008; FROTA, 2011]. As temperaturas máximas de projeto do pavimento classificam o tipo de ligante pelo grau quente de desempenho (PG = *performance grade*) eas temperaturas mínimas são utilizadas para o grau frio. Na Tabela 2 podem ser vistas possíveis classificações Superpave [SOARES *et. al*., 1998].

Tabela 2. Classificação Superpave.

Classificação a Alta Temperatura °C*	Classificação a Baixa Temperatura °C*
PG 46	-34, -40, -46
PG 52	-10, -16, -22, -28, -34, -40, -46
PG 58	-16, -22, -28, -34, -40
PG 64	-10, -16, -22, -28, -34, -40
PG 70	-10, -16, -22, -28, -34, -40
PG 76	-10, -16, -22, -28, -34
PG 82	-10, -16, -22, -28, -34

* Temperatura no pavimento

Fonte: SOARES et. al., 1998.

A especificação usa a designação PG x-y, onde x representa a temperatura alta de projeto, determinada calculando-se as médias das máximas temperaturas previstas para o local do projeto do pavimento em 7 dias consecutivos durante o verão e y representa a temperatura baixa de projeto, estabelecida como a temperatura mais baixa do ano na região do projeto [SOARES *et. al*., 1998].

4.1.4 PANORAMA BRASILEIRO

Em 2012, a demanda por asfalto movimentou 2,8 milhões toneladas no Brasil, considerando a importação da Petrobras que chegou a 4,6% do total, com a entrada de 103,7 mil metros cúbicos do produto no país [AGÊNCIA T1, 2013]. Estima-se que no ano 2013,

cujos dados estatísticos ainda não foram divulgados, a demanda de asfalto no Brasil foi de aproximadamente 3 milhões de toneladas.

Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo (ANP), em 2012, a produção de asfalto aumentou em 4,3% em relação a 2011. Para especialistas, o número é considerado baixo para um ano eleitoral. Em 2010 a alta em relação ao ano anterior havia sido de 32,4%, enquanto em 2008 esta alta foi de 26,7%. [REVISTA M&T, 2014]. A Evolução do mercado de Asfalto pode ser vista na Figura 6.

O demanda de asfalto no Brasil considera dois produtos principais oriundos das refinarias, o Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) e o Asfalto Diluído de Petróleo (ADP). Ambos são utilizados diretamente em serviços de pavimentação rodoviária, ou processados nas fábricas das distribuidoras para produção de Emulsões Asfálticas de Petróleo (EAP), que são utilizadas em serviços de pavimentação a frio, ou na produção de CAP modificado por polímeros, ácidos ou borracha [PETROBRAS, 2013].

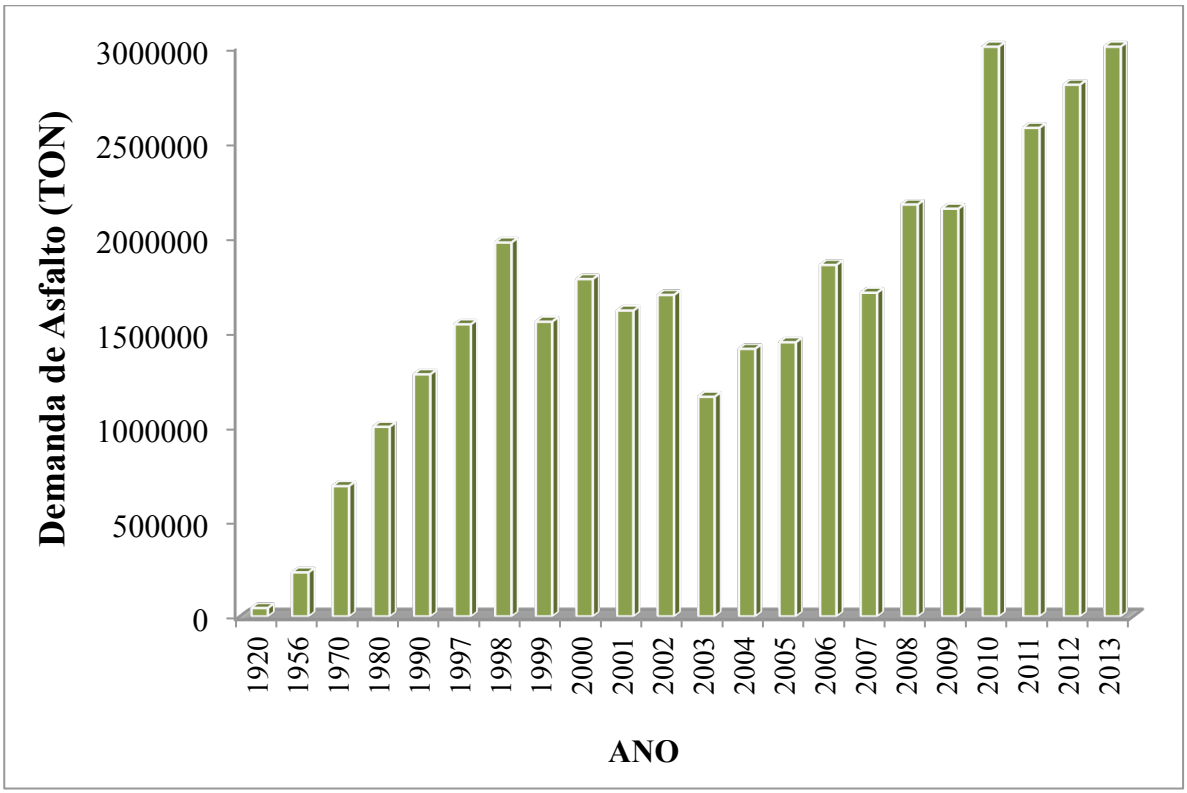

Figura 6. Evolução do Mercado de Asfalto, em toneladas .

Fonte: Adaptado de Abeda, 2013

A localização das refinarias produtoras de Asfalto no Brasil pode ser vista na Figura 7. Dentre as refinarias existentes, nove produzem asfalto atualmente, são elas: Refinaria de Manaus -REMAN, Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste - LUBNOR, Refinaria Landulpho Alves - RLAM, Refinaria Gabriel Passos - REGAP, Refinaria de Duque de Caxias - REDUC, Refinaria Henrique Lage - REVAP, Refinaria do Planalto Paulista - REPLAN, Refinaria Presidente Getúlio Vargas - REPAR e Refinaria Alberto Pasqualini - REFAP S/A.

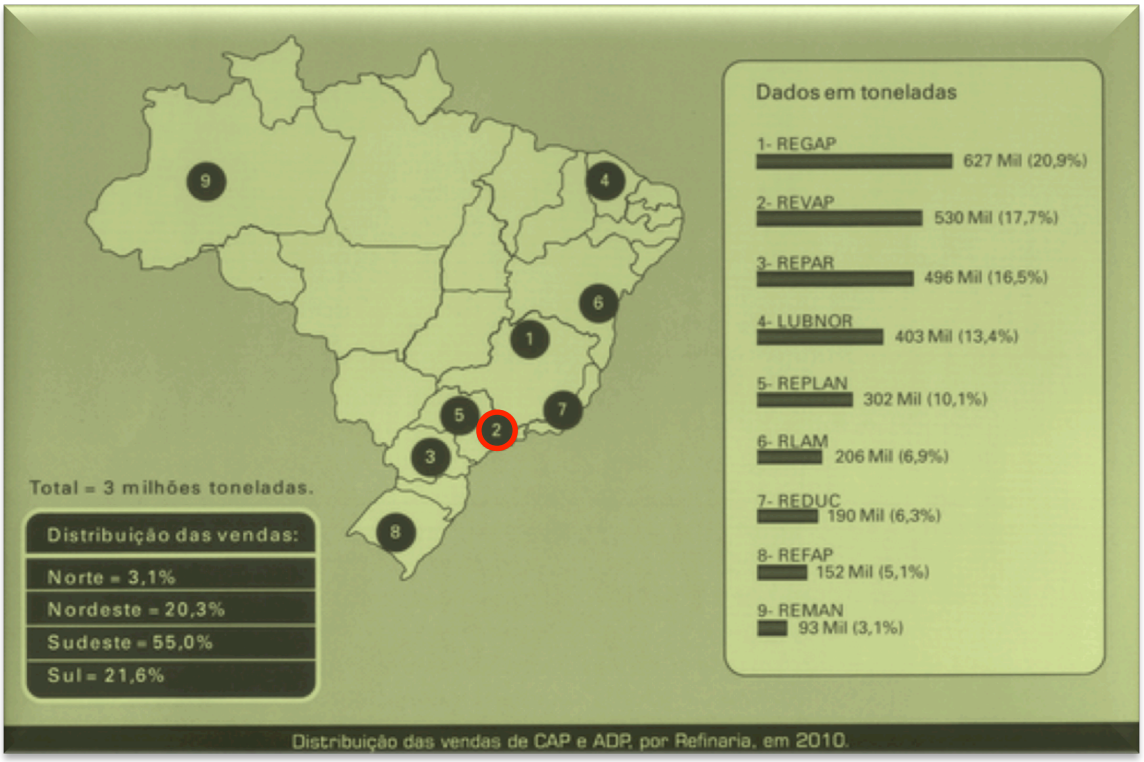

Figura 7. Localização das Refinarias Brasileiras produtoras de asfalto e distribuição de vendas de CAP e ADP, por refinaria, em 2010.

Fonte: Adaptado de http://www.sinicesp.com.br/materias/2012/bt03a.htm

Este trabalho foi realizado com amostras de asfalto provenientes da REVAP (Figura 8), que foi a quarta refinaria a entrar em funcionamento em São Paulo, em 1980. Em 2010, esta refinaria foi responsável pela produção de 17,7% de todo o asfalto produzido no país, com uma produção de 530 mil toneladas do produto (CAP e ADP).

Figura 8. Refinaria Henrique Lage

Fonte: Petrobras, 2013

Como refinadora de petróleo, a Petrobras produz dois grupos de produtos asfálticos: os asfaltos, que se dividem em os utilizados em obras de pavimentação (CAP) e os preparados para aplicações industriais (asfaltos para impermeabilização), e os asfaltos diluídos (ADPs) [MACEDO *et. al*., 2009].

O asfalto diluído de petróleo (ADP) é obtido a partir da mistura do CAP e diluentes apropriados (gasolina, nafta e querosene), através de processos simples de homogeneização. Os ADPs são utilizados em pavimentação por penetração e aplicados em temperaturas mais baixas que as usualmente empregadas quando se usa CAP. As principais aplicações do ADP são: tratamentos superficiais, pré-misturados a frio, imprimação de bases impermeabilizantes e pintura de ligação. No Brasil são classificados pelo Departamento Nacional de Combustível (DNC) de acordo com a velocidade de cura em duas categorias, cura rápida (CR), onde o CAP é diluído com gasolina ou nafta, e cura média (CM), onde o CAP é diluído com querosene. Uma terceira categoria existente é a cura lenta-CL (CAP CL), que não é produzido no Brasil [FELIX, 2009].

As malhas rodoviárias presentes no Brasil podem ser vistas no mapa da Figura 9, onde estão representadas as rodovias federais, estaduais e as não pavimentadas [CNT, 2012].

Figura 9. Malha rodoviária brasileira

Fonte: CNT, 2012.

4.2 AGENTES MODIFICADORES

Os agentes modificadores de asfalto têm sido bastante estudados, buscando-senovos modificadores, com o objetivo de melhorar as propriedades reológicas do ligante asfáltico, a estabilidade térmica e o grau de desempenho dos pavimentos (aumentando a resistência à deformação permanente e ao aparecimento de trincas por fadiga).

Alguns destes modificadores serão comentados a seguir por serem os utilizados neste presente trabalho.

4.2.1 MONTMORILONITA

Argila é o nome dado ao sedimento, abundante na superfície terrestre, formado por partículas de dimensões muito pequenas, abaixo de 4 μm de diâmetro. São originados pela desagregação de rochas feldspáticas, seja por ataque químico (ação da água ou pelo ácido carbônico) ou físico (erosão, vulcanismo), que produz a fragmentação em partículas muito pequenas. Além dos argilominerais, as argilas naturais podem conter outros minerais, matéria orgânica e impurezas. Os argilominerais são compostos lamelares formados pela combinação de unidades estruturais tetraédricas de silício (-SiO_4-) e octaédricas de alumínio (-$Al(OH)_6$-). Em função da relação destas estruturas são classificados os diferentes argilominerais, com destaque para a caulinita, ilita, vermiculita e esmectita.

A montmorilonita é o mineral mais abundante do grupo das esmectita. Estruturalmente são formados pela combinação de duas folhas de -SiO_4- com uma folha central de -$Al(OH)_6$-, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas, conforme mostrado na Figura 10 [VOSSEN, 2009 e ARAÚJO *et al.,* 2006]. A rocha na qual as esmectitas são dominantes é chamada de bentonita.

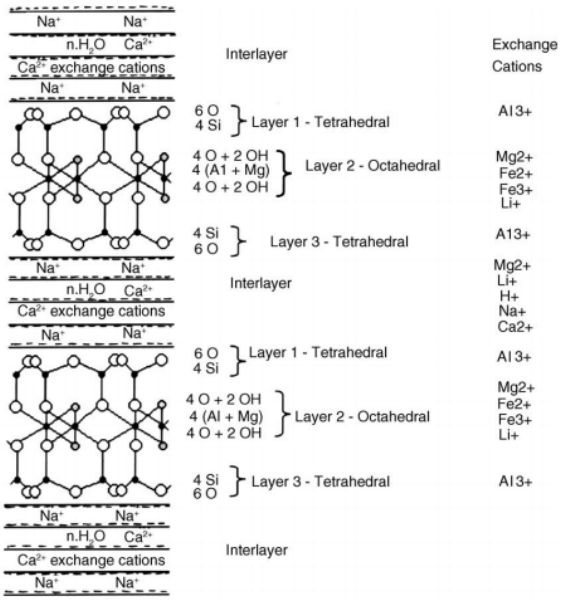

Figura 10. Estrutura lamelar da montmorilonita.

Fonte: TYAGI *et al*., 2006.

Nestas argilas com três camadas, a capacidade para a troca de íons varia tipicamente entre 70 a 80 meq/100g [ARAÚJO *et al*., 2006]. A montmorilonita tem diâmetro variável, com tamanho médio de 0,5μm, porém existem partículas maiores que podem chegar a 2μm, além de partículas bastante pequenas com 0,1μm de diâmetro [SILVA e FERREIRA, 2008].

Outras propriedades importantes da montmorilonita são a elevada área específica (área da superfície externa das partículas – em torno de 800 m^2/g), elevada capacidade de inchamento em contato com a água (pode chegar a 20 vezes o seu volume inicial), capacidade de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes [PAIVA *et al.,*2008].

As montmorilonitas são muito utilizadas na preparação das argilas organofílicas devido às pequenas dimensões dos cristais, a elevada capacidade de troca de cátions, e a capacidade de inchamento em água que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e completa [PAIVA *et al.,*2008].

Segundo Bergaya e Lagaly (2001), existem diferentes formas de modificar as argilas. A modificação de argilas pode ser feita por: adsorção; troca iônica com cátions inorgânicos e complexos catiônicos; troca iônica com cátions orgânicos; ligação de ânions orgânicos e inorgânicos, principalmente nas extremidades; graftização de compostos orgânicos; reações com ácidos; polimerização interlamelar ou intraparticular; dentre outras técnicas.

A síntese de montmorilonita é geralmente feita com a técnica de troca de íons, com o objetivo de torná-las organofílicas. Nesta técnica é feita a modificação superficial da argila, onde os cátions trocáveis (geralmente sódio) são substituídos por cátions orgânicos, mais comumente dos sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos), em solução aquosa. Essa troca iônica é importante para se alterar a polaridade da argila e também para aumentar as distâncias entre as camadas (espaçamento basal), o que reflete em suas propriedades. [PAIVA *et al., 2008* e ARAÚJO *et al., 2006*]. O processo de substituição dos cátions trocáveis da argila e introdução do radical do sal orgânico é ilustrado na Figura 11 [BARBOSA *et al,* 2010].

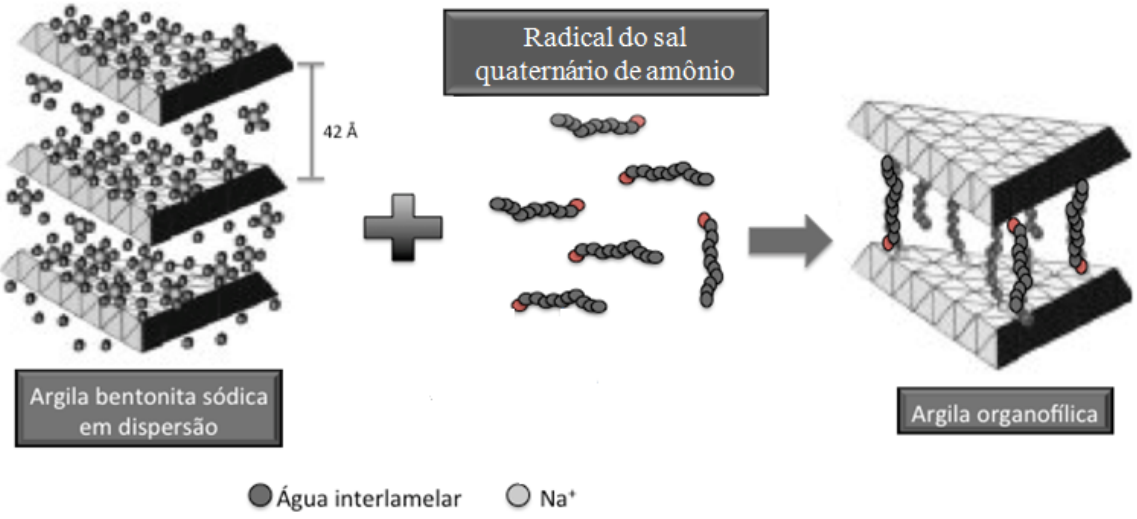

Figura 11. Esquema de introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila.
Fonte: Adaptado de BARBOSA *et al*., 2010.

Ao comparar as propriedades de ligantes asfálticos modificados com polímero SBS e argila organomodificada, Pamplona *et al.* (2012) observaram que há variação na rigidez, na susceptibilidade térmica e nos valores de penetração com a adição da argila. A curva mestre obtida por reologia mostrou um efeito positivo na resposta elástica e na resistência à deformação. O estudo sugere, portanto, que a adição de argilas organofílicas pode ser considerada uma economia na quantidade de polímero necessária para melhorar o desempenho de um ligante asfáltico.

Van de Ven e Molenaar (2009) observaram que a nanoargila Cloisite, quando utilizada como modificador nos teores de 3% e 6%, conferem maior rigidez e resistência à deformação de misturas asfálticas.

Estudos reológicos de um ligante asfáltico modificado com nanoargila montmorilonita, realizados por Wu *et al.* (2007), mostraram melhor resistência à fadiga quando comparado ao asfalto original. Neste estudo as propriedades mecânicas das amostras foram avaliadas em um reômetro de cisalhamento dinâmico, simulando a carga de tráfego prevista para o local.

4.2.2 COPOLÍMERO SBS

A cadeia polimérica do copolímero em bloco estireno-butadieno-estireno (SBS) é formada por duas diferentes regiões, denominadas microdomínios estirênicos e butadiênicos, conforme pode ser visto na Figura 12. No cimento asfáltico de petróleo, o bloco de poliestireno forma âncoras rígidas que são seguradas pelo meio do bloco de butadieno. O butadieno, por sua vez, forma uma blenda com a fase maltênica do cimento asfáltico, permitindo que pequenas quantidades do copolímero SBS formem uma forte rede elástica que propicia melhorias nas propriedades de resistência ao fluxo e deformação permanente [LUCENA, 2005].

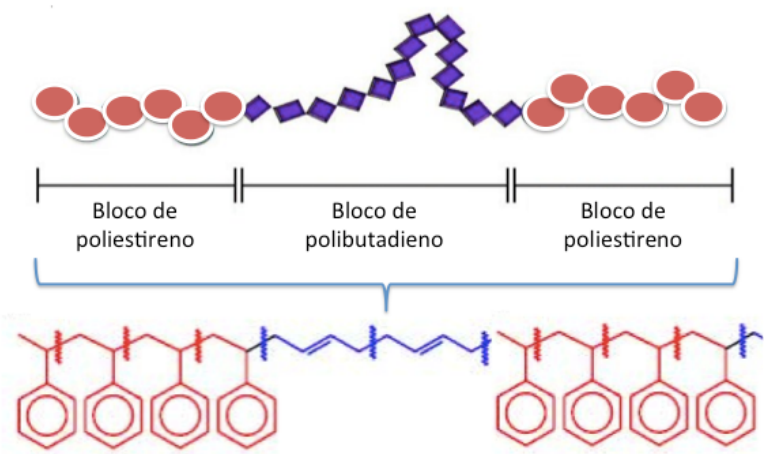

Figura 12. Estrutura química do SBS.

Dentre os diversos polímeros utilizados para a modificação de asfaltos, o copolímero em bloco de estireno-butadieno (SBS) vem se destacando. Este copolímero é denominado termoplático e apresenta uma morfologia de duas fases, uma vítrea, formada pelos blocos terminais de poliestireno, e outra elastomérica, formada pelo bloco central de polibutadieno. Estes materiais apresentam duas temperaturas de transição vítrea (T_g), correspondentes as duas fases, butadiênica e estirênica, de modo que a temperatura normal de serviço dos pavimentos encontra-se entre as duas T_g, em torno de 80°C e 100°C. As propriedades que a incorporação de SBS conferem ao cimento asfáltico estão relacionadas a forças de natureza física e não química, e por isto são reversíveis, mesmo com a aplicação de vários ciclos de aquecimento e resfriamento, (POLACCO *et. al.*, 2004).

Desde o início dos anos 70 vem sendo feita a adição de polímeros no asfalto, na Europa e Estados Unidos, com o objetivo de prevenir a ruptura prematura do pavimento, e assim estender sua vida útil e reduzir o custo de conservação e restauração. Estes benefícios são alcançados devido à redução da suscetibilidade térmica do material e do aumento de sua flexibilidade, com a adição do material polimérico. Existem diversas razões para modificar o asfalto com polímero, dentre elas destacam-se: o endurecimento do ligante e misturas a altas temperaturas de forma a minimizar a deformação plástica; a flexibilização do ligante a baixas temperaturas minimizando a formação de fissuras por efeito térmico; a melhoria da resistência à fadiga; melhoria da coesão entre asfalto-agregado, reduzindo o descolamento de agregado (melhor adesividade); melhoria da resistência a abrasão; melhoria da resistência ao envelhecimento; formação de filmes mais espessos sobre os agregados; redução da espessura dos pavimentos flexíveis; redução da suscetibilidade da mistura à água (uma vez que o maior dano da água ocorre pelo deslocamento do filme de ligante da superfície do agregado); e, sobretudo, redução dos custos de conservação e restauração durante a vida útil do pavimento [SILVA, 2005].

4.2.3 RESÍDUO DO ÓLEO DE XISTO

O Xisto Betuminoso é uma rocha sedimentar de grão fino, rica em material orgânico, contendo querogênio (uma sólida mistura de compostos químicos orgânicos), a partir do qual hidrocarbonetos líquidos chamados de óleo de xisto podem ser produzidos. O óleo de xisto é um substituto para o petróleo convencional; contudo, a extração do óleo de xisto do xisto betuminoso é mais cara (tanto se referindo a termos econômicos quanto aos impactos ambientais). Depósitos de xisto betuminoso são frequentes em todo o mundo. As estimativas de depósitos globais vão de 2,8 a 3,3 trilhões de barris de óleo recuperável.

Aquecendo-se o xisto betuminoso à uma temperatura suficientemente alta ocorre o processo químico da pirólise para se obter um vapor. Com o resfriamento do vapor, o óleo de xisto – um óleo não-convencional – é separado do gás de xisto (o termo gás de xisto pode se referir também ao gás que podem ocorrer naturalmente em folhelhos). O xisto betuminoso pode ser também queimado diretamente em fornalhas para se tornar um combustível de baixo poder de geração de energia, servindo também para a calefação urbana ou como matéria-prima na indústria química e na construção de materiais de processamento.

O xisto betuminoso ganha uma atenção especial como uma potencial fonte abundante de óleo sempre que o preço do petróleo sobe. Só que ao mesmo tempo, a extração e o processamento do xisto betuminoso aumenta uma série de preocupações ambientais, tais como o uso da terra, o manejo do lixo, o uso da água, o tratamento da água, a emissão dos gases estufa e a poluição do ar. A Estônia e a China tem grandes indústrias no ramo, sendo que Brasil, Alemanha e Rússia também fazem uso do xisto betuminoso.

O xisto betuminoso, ou folhelho pirobetuminoso, é uma rocha sedimentar do tipo oleígena, normalmente argilosa, que contém betume e querogênio, um complexo orgânico que se decompõe termicamente e produz óleo e gás. A Petrobras produz óleo de xisto na Superintendência da Industrialização do Xisto (SIX), em São Mateus do Sul, no Paraná.

O resíduo do óleo de xisto foi estudado como óleo extensor com o intuito de verificar a sua capacidade de corrigir a composição química do ligante asfáltico, por meio da reconstituição das suas frações leves, o que facilita a incorporação da borracha moída e levando a viscosidade do asfalto-borracha[1] aos níveis aceitáveis para o uso em serviços de pavimentação. Porém foi constatado que algumas características dos ligantes asfálticos são prejudicadas pela adição do resíduo de óleo de xisto, tais como a resistência à deformação permanente e ao envelhecimento, mas estas foram beneficiadas pela adição de borracha moída, contrabalançando o efeito negativo do resíduo de óleo de xisto [FAXINA, 2006].

Segundo Pilati (2008), a adição de resíduo de óleo de xisto proporciona a redução linear da fluência. Esta mesma tendência é observada para a estabilidade, módulo de resiliência e a resistência à tração. Já a tendência do resíduo de óleo de xisto é aumentar a recuperação retardada, apresentando pouco efeito em altas concentrações.

Martignoni *et al* (2000) reportaram que o resíduo do óleo de xisto melhora a estabilidade a estocagem de asfalto borracha1 e amplia a faixa de plasticidade do ligante alcançando PG 70-22.

[1] Asfalto-borracha é um asfalto modificado por borracha moída de pneus com o teor mínimo de borracha de 15% em massa. Além de ser uma forma nobre de dar destino aos pneus inservíveis, resolvendo um grande problema ecológico, o uso de borracha moída de pneus no asfalto melhora as propriedades e o desempenho do revestimento asfáltico [DER/PR, 2005].

Foram estudados os efeitos da variação das proporções de borracha moída e de resíduo de óleo de xisto sobre o parâmetro de fadiga G*senδ da especificação Superpave. As amostras foram submetidas a ensaios em regime oscilatório de cisalhamento, em diferentes temperaturas no intervalo de 10°C a 31°C. Os dados obtidos foram empregados no ajuste de modelos de regressão, com base nos quais foram gerados gráficos de efeitos dos componentes e superfícies de resposta. Concluiu-se com este estudo que a borracha e o resíduo do óleo reduzem o parâmetro G*senδ, o que pode contribuir para o aumento da resistência à fadiga. Porém, à medida que se diminuiu a temperatura de ensaio, a intensidade dos efeitos da borracha e do óleo sobre G*senδ aumentaram e o número de misturas que atenderam o limite de 5,0 MPa da especificação Superpave diminui [FAXINA *et. al.*, 2007].

4.3 MISTURAS ASFÁLTICAS

A mistura asfáltica é o produto da adição do ligante ao agregado, com eventual presença de modificadores, a fim de conferir propriedades diferenciadas ou superiores em relação à mistura convencional. As misturas asfálticas são usadas nas camadas de revestimento do pavimento. Podem ser fabricadas em usinas específicas, fixas ou móveis, sendo então denominadas de misturas usinadas, ou podem ser preparadas na própria pista, ou seja, tratamentos superficiais. A mistura de agregados e ligantes depois de preparada é lançada na pista e compactada até atingir um arranjo estrutural estável e resistente às deformações. As misturas podem ser classificadas pelo tipo de ligante e forma de homogeneização: a quente com o uso de CAP (cimento asfáltico de petróleo), ou a frio com o uso de EAP (emulsão asfáltica de petróleo) [CAVALCANTI, 2010 e IME, 2012].

As misturas asfálticas constituem sistemas plástico-elásticos cujos componentes têm características de fase sólida (agregados pétreos), com elevado módulo de elasticidade, de fase líquida (betume asfáltico), com viscosidade elevada, e de fase gasosa (ar incorporado durante a homogeneização), fluido de compressibilidade elevada [REBOUÇAS, 2011].

Alguns fatores influenciam nas propriedades das misturas asfálticas que se deseja obter, são eles: granulometria da mistura dos agregados; temperatura e viscosidade do asfalto; quantidade de asfalto usado; grau de compactação. A granulometria do agregado adotada e a quantidade de asfalto utilizado na mistura são os responsáveis por diversas propriedades do

revestimento asfáltico, tais como, estabilidade, flexibilidade, impermeabilização, durabilidade e distribuição das tensões no pavimento [BOEIRA, 2011].

As misturas podem ser classificadas como abertas e fechadas. As abertas são as que possuem granulometria com predomínio de agregados grossos de um mesmo tamanho (entre 1" e 1 ½", chamados de macadame). As misturas fechadas são aquelas que possuem uma granulometria contínua, logo os agregados finos preenchem os vazios deixados pelos agregados grossos [CASTRO, 2003].

O CBUQ (Concreto Betuminoso Usinado a Quente) é o mais empregado em pavimentos asfálticos no Brasil. É uma mistura contínua e densa, executada em usina apropriada, constituída de agregados minerais graduados (de graúdo a fino), material de enchimento (fíler) e cimento asfáltico. Os constituintes do CBUQ são espalhados e comprimidos a quente, em temperaturas previamente escolhidas, em função da característica viscosidade-temperatura do ligante [BARRETO *et.al*., 2006].

As misturas asfálticas usinadas a frio são mais econômicas e indicadas para revestimento de ruas e estradas de baixo volume de tráfego, ou ainda, como camada intermediária (com concreto asfáltico superposto) e em operações de conservação e manutenção. Neste caso, as soluções podem ser pré-misturadas e devem receber capa selante [NAKAMURA, 2012].

4.4 DEFEITOS NA PAVIMENTAÇÃO

Os defeitos na pavimentação são decorrentes de deficiências, tanto no projeto como na etapa de execução, podendo ser decorrentes também de uma falta de manutenção permanente ou operação inadequada. Os principais defeitos estruturais da pavimentação são a deformação permanente e o trincamento por fadiga. No Brasil, o trincamento por fadiga é o principal mecanismo de ruptura verificado nos revestimentos asfálticos, diferente do que ocorre em países de clima frio ou temperado [BASTOS, 2010]. Os defeitos nos pavimentos flexíveis e semi-rígidos foram codificados e classificados pelo DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES (DNIT) através da NORMA DNIT 005/2003 – TER, como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3. Quadro resumo dos defeitos – Codificação e Classificação

OUTROS DEFEITOS				CODIFICAÇÃO
Afundamento	**Plástico**	**Local**	Devido à fluência plástica de uma ou mais camadas do pavimento ou do subleito	ALP
		da Trilha	Devido à fluência plástica de uma ou mais camadas do pavimento ou do subleito	ATP
	De Consolidação	**Local**	Devido à consolidação diferencial ocorrente em camadas do pavimento ou do subleito	ALC
		da Trilha	Devido à consolidação diferencial ocorrente em camadas do pavimento ou do subleito	ATC
Ondulação/Corrugação - Ondulações transversais causadas por instabilidade da mistura betuminosa constituinte do revestimento ou da base				O
Escorregamento (do revestimento betuminoso)				E
Exsudação do ligante betuminoso no revestimento				EX
Desgaste acentuado na superfície do revestimento				D
"Panelas" ou buracos decorrentes da desagregação do revestimento e às vezes de camadas inferiores				P
Remendos			**Remendo Superficial**	RS
			Remendo Profundo	RP

FENDAS				CODIFICAÇÃO	CLASSE DAS FENDAS		
Fissuras				FI	-	-	-
Trincas no revestimento geradas por deformação permanente excessiva e/ou decorrentes do fenômeno de fadiga	**Trincas Isoladas**	Transversais	Curtas	TTC	FC-1	FC-2	FC-3
			Longas	TTL	FC-1	FC-2	FC-3
		Longitudinais	Curtas	TLC	FC-1	FC-2	FC-3
			Longas	TLL	FC-1	FC-2	FC-3
	Trincas Interligadas	"Jacaré"	Sem erosão acentuada nas bordas das trincas	J	-	FC-2	-
			Com erosão acentuada nas bordas das trincas	JE	-	-	FC-3
Trincas no revestimento não atribuídas ao fenômeno de fadiga	**Trincas Isoladas**	Devido à retração térmica ou dissecação da base (solo-cimento) ou do revestimento		TRR	FC-1	FC-2	FC-3
	Trincas Interligadas	"Bloco"	Sem erosão acentuada nas bordas das trincas	TB	-	FC-2	-
			Com erosão acentuada nas bordas das trincas	TBE	-		FC-3

Fonte: NORMA DNIT 005/2003 – TER

Classe das trincas isoladas

- ✓ FC-1: são trincas com abertura superior à das fissuras e menores que 1,0mm.
- ✓ FC-2: são trincas com abertura superior a 1,0mm e sem erosão nas bordas.
- ✓ FC-3: são trincas com abertura superior a 1,0mm e com erosão nas bordas.

- Classe das trincas interligadas
  - ✓ As trincas interligadas são classificadas como FC-3 e FC-2 caso apresentem ou não erosão nas bordas.

4.4.1 DEFORMAÇÃO PERMANENTE

O afundamento é classificado como a deformação permanente, segundo a norma do DNIT 005/2013 – TER. A deformação permanente é caracterizada pela depressão da superfície do pavimento, acompanhada ou não de solevamento, podendo se apresentar sob a forma de afundamento plástico ou de consolidação. Pode ocorrer nas camadas de revestimento ou nas outras camadas do pavimento e subleito. Quando o defeito ocorre nas camadas asfálticas, este pode ser denominado ainda como ondulação ou corrugação [DNIT, 2003].

4.4.1.1 AFUNDAMENTO PLÁSTICO E AFUNDAMENTO DE CONSOLIDAÇÃO

Dá-se o nome de afundamento plástico quando este é causado pela fluência plástica de uma ou mais camadas do pavimento ou do subleito, acompanhado de solevamento. Já o afundamento por consolidação é causado pela consolidação diferencial de uma ou mais camadas do pavimento ou subleito sem estar acompanhado de solevamento. Em ambos os casos, quando o afundamento ocorre em extensão de até 6 m é denominado de afundamento local; já quando a extensão for superior a 6m e estiver localizado ao longo da trilha de roda é denominado de afundamento da trilha de roda [DNIT, 2003].

4.4.1.2 ONDULAÇÃO OU CORRUGAÇÃO

Deformação caracterizada por ondulações ou corrugações transversais na superfície do pavimento. Um exemplo de ondulação pode ser visto na Figura 13 [DNIT, 2003].

Figura 13. Ondulação ou corrugações transversais na superfície do pavimento.
Fonte: DNIT 005/2003 – TER

A forma mais comum de deformação permanente é o afundamento de trilha de roda, que pode ter diversas causas, tendo como principais o enfraquecimento da camada de ligação e a repetição de tensões aplicadas ao subleito, sub-base ou base, com contribuição relativa de cada uma dessas camadas para a deformação total. O afundamento de trilha de roda (ATR) pode ser ainda o resultado da acumulação de deformação nas camadas asfálticas. Este tipo de afundamento é causado por misturas asfálticas que possuem baixa resistência ao cisalhamento, sendo insuficiente para resistir à passagem de cargas repetidas. A Figura 14 mostra um pavimento que apresenta este tipo de defeito [GRECA ASFALTO, 2008].

Figura 14- Afundamento de trilha de roda.
Fonte: DNIT 005/2003 – TER

4.4.2 FADIGA

Ao longo da vida útil da rodovia, as camadas do pavimento ficam sujeitas a um estado de tensões e de deformações repetidas ou oscilantes que resultam no surgimento de fissuras [PINTO e PREUSSLER, 2002]. As principais solicitações a que um pavimento está submetido durante a passagem das cargas de tráfego são representadas pelas deformações de tração nas camadas asfálticas e pela tensão de compressão na camada final de terraplenagem [Greca Asfalto, 2007]. Dependendo da magnitude e repetição dessas solicitações, com o passar do tempo é possível verificar a presença de defeitos na estrutura do pavimento, especialmente na camada de revestimento asfáltico [CASTRO, 2003].

O fenômeno de fadiga é descrito como um processo de deterioração estrutural de um material quando solicitado repetidamente por um carregamento, o que resulta no aparecimento de fissuras que evoluem para trincas ou ruptura completa após um número suficiente de repetições do carregamento [PINTO e PREUSSLER, 2002].

O processo de ruptura se inicia com o aparecimento de trincas longitudinais isoladas no sentido do tráfego, onde as deformações de tração transversais tendem a serem maiores que as longitudinais, conforme pode ser visto na Figura 15. Posteriormente, a união de trincas transversais e longitudinais sem direção preferencial forma um reticulado, conhecido como “couro de jacaré”, que pode ser visto na Figura 16. Com a contínua ação do tráfego na presença de água nas trincas, tem-se a erosão das bordas das placas, o que colabora para que as placas fiquem sem confinamento, sendo facilmente arrancadas originando os buracos e panelas (cavidades que se formam no revestimento), conforme pode ser visto na Figura 17 [GRECA ASFALTOS, 2007].

Figura 15- Trinca isolada – longitudinal

Fonte: DNIT 005/2003 – TER

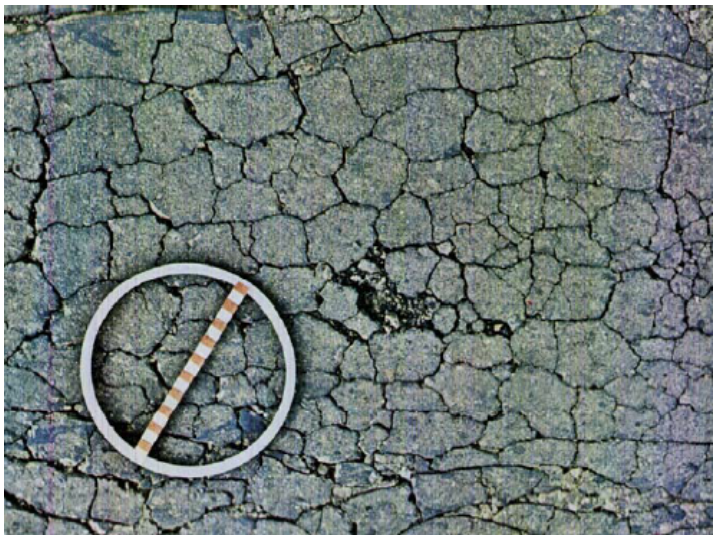

Figura 16- Trincas interligadas – tipo "couro jacaré"

Fonte: DNIT 005/2003 – TER

Figura 17- Buracos e panelas (cavidades que se formam no revestimento) originados pela erosão.
Fonte: DNIT 005/2003 – TER

4.5 ANÁLISE TÉRMICA

Análise térmica é um conjunto de técnicas capaz de medir as variações de uma propriedade física ou química de um material em função da temperatura ou do tempo, enquanto o material é submetido a um programa controlado de temperatura [MOTHÉ e AZEVEDO, 2009].

Dentre as técnicas existentes, as mais difundidas e utilizadas são Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise termomecânica (TMA). Estas técnicas permitem obter diversas informações, tais como, variação de massa, estabilidade térmica; água livre; pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, entre outras [IONASHIRO, 2005].

4.5.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A termogravimetria, também chamada de análise termogravimétrica, baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou da temperatura [MOTHÉ e AZEVEDO, 2009].

As curvas de variação de massa (em geral perda e raramente ganho de massa) em função da temperatura permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, a composição e estabilidade dos compostos intermediários e a composição dos resíduos [IONASHIRO, 2005]. A estabilidade térmica é a capacidade da substância manter suas propriedades, durante o processo térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais. A estabilidade térmica precisa ser considerada em termos do ambiente que o material é submetido e das funções que o material deve executar [MOTHÉ e AZEVEDO, 2009].

A análise termogravimétrica pode ser feita em diferentes atmosferas, que podem influenciar no resultado obtido para a amostra analisada. Uma amostra quando submetida à atmosfera oxidativa pode sofrer reações de oxidação ao ser aquecida, por exemplo, por isso quando se deseja estudar a pirólise ou a volatilização de uma amostra utiliza-se atmosfera inerte [CASTELLÓ, 2009].

4.5.2 TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

Na termogravimetria derivada (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo. Neste método são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG, nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra, facilitando assim a visualização e esclarecendo o ocorrido nas curvas TG [IONASHIRO, 2005; MOTHÉ e AZEVEDO, 2009].

4.5.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

É uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte. A diferença de temperatura é medida quando ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura (aquecimento ou resfriamento). As mudanças da temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas (endotérmica ou exotérmica) decorrentes de variações físicas ou químicas na amostra [IONASHIRO, 2005; MOTHÉ e AZEVEDO, 2009].

4.5.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Nesta técnica mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material referência (inerte termicamente), em função da temperatura, enquanto a substância e a referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. O DSC mede as temperaturas e o fluxo de calor associados com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Essas medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre as mudanças físicas e químicas que envolvem os processo de absorção de calor (endotérmicos) e de evolução de calor (exotérmicos), ou mudanças na capacidade calorífica do material [MOTHÉ e AZEVEDO, 2009].

O DSC pode proporcionar informações sobre caracterização e medidas específicas, tais como, transição vítrea (Tg), temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, grau de velocidade de cura, cinética de reação e outros.

A temperatura de transição vítrea é a temperatura acima da qual as cadeias adquirem mobilidade; é uma transição de segunda ordem e acompanhada de uma mudança na capacidade calorífica a pressão constante (Cp).

4.5.5 APLICAÇÕES DE ANÁLISE TÉRMICA

Estudos de ligantes asfáltico realizados com a utilização das técnicas de análise térmica mostram a importância desta ferramenta para a avaliação de propriedades físicas do CAP, assim como de polímeros e de outros modificadores. A termogravimetria permite o acompanhamento de diversas reações, tais como, desidratação, combustão, decomposição e oxidação de polímeros e CAP. A TG tem sido uma ferramenta útil por possibilitar simular separadamente os efeitos resultantes do envelhecimento, pois os testes podem ser executados em dois ensaios separados, com o auxílio de oxigênio e gás inerte [RIBEIRO, 2011].

Bringel *et al.* (2009) mostraram que a incorporação de polímeros nas misturas asfálticas gerou melhoria nas propriedades físicas dos CAPs. Neste trabalho o copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA), proveniente da indústria calçadista, foi avaliado por termogravimetria, indicando uma melhora na estabilidade térmica até 300 °C.

Liu *et al.* (2010) estudaram a influência de dois tipos de Montmorilonitas Organomodificadas (OMMT) como agentes modificadores de ligante asfáltico. Os resultados obtidos pela análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) das duas amostras mostraram que uma apresentava apenas o cátion do sal de amônio quaternário (OMMT-1), enquanto a outra possui, além do cátion do amônio quaternário, um cátion de uma amina ou nitrila (OMMT-2). As curvas de TG e DTG das amostras mostraram que até 200°C não havia diferença entre as amostras, ocorrendo apenas a saída de água livre em ambas, porém entre 200 – 500°C a OMMT-1 apresentou apenas um estágio de decomposição, já a OMMT-2 apresentou dois estágios de decomposição de matéria orgânica.

Godoi (2011) mostrou que as análises termogravimétricas realizadas com seis amostras de ligantes asfálticos diferentes, em três tempos de cura distintos, na faixa de temperatura de 25°C a 800°C, apresentam uma perda de massa até 100°C atribuída principalmente à evaporação dos compostos voláteis (água e hidrocarbonetos leves e médios). Observou-se também uma perda de massa até 400°C que pode ser atribuída à decomposição das frações de maltenos e asfaltenos. A partir de 400°C, Godoi atribuiu a perda de massa a frações mais pesadas do asfalto e a perda relativa à água de cristalização. Acima de 600°C verificou-se a formação de coque e o resíduo da reação, que no caso era um material inorgânico (sílica), proveniente do agregado rochoso e sais minerais.

Nassar *et. al.* (2012), estudaram a influência da adição do resíduo do poliestireno como modificador de ligante asfáltico em diversos teores (2, 3, 4, 5 e 6%). Os melhores resultados obtidos para as análises realizadas foram para a amostra contendo 5% do modificador, onde se observou um aumento na resistência à deformação permanente da mistura asfáltica. As curvas de análise térmica obtidas mostraram um único estágio de perda de massa na faixa de temperatura de 250-550°C de todas as amostras, que ocorre principalmente devido à volatilização das frações mais leves do asfalto, como os saturados, aromáticos e decomposição dos asfaltenos e resíduos do poliestireno.

Reena, *et al.* (2012), observaram que a amostra de ligante asfáltico sem modificador, assim como o ligante modificado com resíduo de plástico apresentaram estabilidade térmica acima de 200°C, o que garante a segurança na produção da mistura asfáltica durante a construção das rodovias, já que a temperatura usual de mistura utilizada é no máximo de 160°C.

Zhang *et al.* (2011), estudaram o efeito da adição de enxofre nas propriedades do asfalto modificado com SBS, antes e após o envelhecimento. Antes do envelhecimento a adição de enxofre no asfalto modificado com SBS promove a vulcanização, formando redes estruturadas no ligante modificado que aumentam significativamente a estabilidade térmica, assim como a viscosidade complexa.

4.6 REOLOGIA

Reologia é a ciência que estuda como a matéria se deforma quando submetida a esforços externos [MACHADO, 2002]. Em outras palavras, a reologia descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões. Corpos neste contexto podem ser sólidos, líquidos ou gases [SCHRAMM, 2006].

Ao serem submetidos a esforços mecânicos, determinados materiais exibem características físicas que permitem classificá-los como sólidos elásticos ou fluidos viscosos. Existem, entretanto, corpos que se comportam de um modo intermediário entre o elástico e o viscoso, sendo denominados materiais viscoelásticos [QUEIROZ, 2006].

Um corpo elástico ideal é definido como um material que sofre uma deformação reversível quando uma força é aplicada, e que recupera seu volume e forma original imediatamente após cessar a aplicação da força. Os fluidos viscosos ideais se deformam contínua e irreversivelmente sob a aplicação de esforços, resultando em uma deformação conhecida por escoamento. Os corpos considerados viscosos ideais exibem escoamento onde a taxa de deformação é função apenas da tensão aplicada [MACHADO, 2002].

A maioria dos corpos reais é classificada como fluido viscoelástico, que apresentam o comportamento misto – viscoso e elástico. Nestes corpos a tensão aplicada é parcialmente acumulada e parcialmente dissipada sob a forma de energia calorífica durante o escoamento.

O asfalto é classificado como um material viscoelástico, pois exibe simultaneamente características elásticas e viscosas quando submetidos a esforços mecânicos. A resistência a deformação permanente desse material viscoelástico depende da temperatura e do tempo de aplicação de carga. Quando a deformação é conduzida a uma taxa de cisalhamento infinitamente pequena, a componente viscosa pode, às vezes, ser desprezada, uma vez que as

características elásticas predominam. Porém, em condições extremas de baixa temperatura e pequeno tempo de carregamento os CAP se comportam como sólidos elásticos [LEITE, 1999; CÁRDENAS, 2009 e MACHADO, 2002].

O reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR – dynamic shear rheometer) é utilizado para realizar ensaios capazes de medir dois parâmetros reológicos importantes para a caracterização de ligantes asfálticos, o G* (módulo complexo) e o δ (ângulo de fase). O módulo complexo é formado por dois componentes, o G' (recuperável) e o G" (não-recuperável) chamados, respectivamente, de módulo de armazenamento e módulo de perda. O G' está associado a uma tensão aplicada à amostra em fase com a deformação resultante, ou seja, está associado ao comportamento elástico observado em cada ciclo do ensaio. Já o G" está associado a uma tensão fora de fase com a deformação resultante, que representa a contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo [LUCENA *et al.*, 2004 e BRETAS & D'AVILA, 2005].

A razão ente G" e G' é denominada tangente do ângulo de fase (tan δ), que pode ser descrita pela equação seguinte:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Esta razão também é conhecida como coeficiente de amortecimento [BRETAS & D'AVILA, 2005].

O DSR é utilizado no método Superpave para medir as propriedades viscoelásticas do ligante asfáltico a temperaturas elevadas e intermediárias. As temperaturas nas quais o ensaio é realizado, de fato, são baseadas na temperatura de serviço onde o CAP será utilizado. O ligante asfáltico é submetido a tensões de cisalhamento oscilatórias, entre duas placas paralelas, em rêometros de cisalhamento dinâmico, onde serão avaliados o módulo complexo (G*) e o ângulo de fase (δ). Quando se tem o módulo complexo grande (G*) e um pequeno ângulo de fase (δ), ou seja, um módulo de armazenamento grande (G'), isto indica uma maior rigidez e resposta elástica do material [LUCENA *et al.*, 2004 e BRINGEL, 2007].

A avaliação do comportamento reológico em uma ampla faixa de frequência é fundamental para simular as diferentes condições de esforços aos quais os pavimentos são submetidos. No entanto, frequências muito baixas, devida a própria sensibilidade dos

equipamentos, e muito altas, agora por conta do consumo excessivo de tempo para realização dos ensaios, não são viáveis experimentalmente. No caso de alguns materiais, com propriedades de viscoelasticidade linear, este problema pode ser resolvido através da aplicação do método da superposição tempo-temperatura, na qual curvas obtidas a várias temperaturas, utilizando uma faixa reduzida de frequências, são deslocadas no eixo de frequência em relação à curva de referência, geralmente a 25^{o}C. A curva gerada neste procedimento é chamada de curva mestre do material. O deslocamento horizontal das curvas é obtido através da determinação de um parâmetro chamado de fator de deslocamento, α_t, de modo que na curva de referência $\alpha_t = 1$ [TÓTH, 2010 e FRANCK, 2014].

Bringel *et al.* (2006) avaliaram a variação do módulo complexo e ângulo de fase em função da temperatura a uma frequência de 1,6Hz, em um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR). No estudo foi observado que o ligante asfáltico puro sofre uma redução do módulo complexo e um aumento do ângulo de fase com a elevação da temperatura. As amostras modificadas por SBS, com e sem diluente aromático na mistura, apresentaram um aumento no módulo complexo (G*) e diminuição do ângulo de fase (δ), ou seja, um maior módulo de armazenamento (G') mostrando que o ligante asfáltico modificado possui uma maior rigidez e elasticidade, ou seja, um melhor comportamento reológico, o que indica que o asfalto modificado pelo copolímero SBS mostra-se mais resistente à deformação permanente.

Lucena *et al.* (2004) mostraram que diferentes CAP´s apresentam o comportamento do G*/senδ em função da temperatura semelhante, com a diminuição do módulo complexo e o aumento do ângulo de fase com o acréscimo da temperatura. Os CAP´s modificados por SBS aumentam o módulo complexo e diminuem o ângulo de fase, ou seja, um maior G' que confere maior rigidez e elasticidade ao ligante asfáltico.

Jahromi & Khodaii (2009), estudaram o comportamento reológico do ligante asfáltico puro e com a adição de 7% de dois tipos de nano argilas montmorilonitas (Cloisite 15A e Nanofil 15). O estudo mostrou que o módulo complexo aumenta com o decréscimo da temperatura e o aumento da frequência, e que o ângulo de fase aumenta com o aumento da temperatura e decréscimo da frequência, concluindo que a modificação do CAP com nano argilas aumenta o módulo de armazenamento (G'), conferindo um aumento da rigidez do asfalto, o que pode reduzir o efeito do envelhecimento.

Liu *et al.* (2010) investigaram o comportamento reológico do ligante asfáltico com 4% de montmorilonita organo-modificada, observando que esta modificação melhora as propriedades reológicas do ligante, sugerindo sua utilização a fim de aumentar a vida útil da pavimentação.

4.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A atividade estatística mais importante não é a análise de dados, e sim o planejamento dos experimentos em que esses dados devem ser obtidos. Quando isso não é feito da forma apropriada, o resultado não produz números com conclusões cabíveis. Um bom planejamento experimental é aquele que projeta experimentos capazes de fornecer exatamente o tipo de informação procurada.

A técnica de planejamento de experimentos (em inglês Design of Experiments, DOE) é uma das ferramentas estatísticas utilizadas para se planejar experimentos, que vem sendo aplicada na análise de processos. Tem-se como objetivo determinar quais variáveis exercem maior influência no desempenho dos sistemas ou processos e como os níveis dessas variáveis interferem nos processos [CALADO E MONTGOMERY, 2003].

A análise de dados multivariados tem se tornado, de modo crescente, uma importante área da química e de outras ciências, sugerindo que a tendência atual do pensamento científico envolve um raciocínio multivariado, principalmente devido ao desenvolvimento tecnológico atingido neste último século [TEÓFILO, 2013].

A diferença entre dados univariados e multivariados é que nos primeiros, a análise dos resultados é feita pela observação do comportamento de uma única variável de cada vez, por exemplo, a concentração de uma espécie de interesse ou uma propriedade físico-química (densidade, viscosidade, ponto de fusão, ponto de ebulição). Nos dados multivariados, é possível analisar mais de uma variável simultaneamente, e assim identificar a correlação entre elas. Este tipo de análise permite um entendimento mais completo e sistematizado dos resultados analíticos [RIBEIRO *et al*, 2007]

Considerando os diversos métodos de análise multivariados, os mais utilizados em planejamento de experimentos na área da química são: análise fatorial, metodologia de

superfície de resposta (RSM) e modelagem de misturas de componentes. A análise fatorial é a técnica que inclui a análise de componentes principais e análise dos fatores comuns. Sua utilização supõe que as variáveis podem ser agrupadas de acordo com suas correlações. Assim, obtém-se como resultado grupos com todas as variáveis altamente correlacionadas entre si, mas com baixas correlações com variáveis de um grupo diferente [BAKKE, 2008; ELIAS, 2010].

O planejamento fatorial com 3 níveis e k fatores é denominado planejamento fatorial 3^k. Os níveis podem ser quantitativos ou qualitativos e são representados por: (- 1) mínimo, (0) intermediário e (+1) máximo [BARROS *et al*, 2001].

A partir da técnica de planejamento de experimentos é possível determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo como resultados: (i) redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos; (ii) redução do tempo do processo; (iii) redução do custo operacional e (iv) melhoria no rendimento do processo [CALADO E MONTGOMERY, 2003].

CAPÍTULO 5

MATERIAIS E MÉTODOS

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

5.1.1 LIGANTE ASFÁLTICO

Neste estudo foi utilizada amostra de ligante asfáltico proveniente da Refinaria Henrique Lage (REVAP), localizada em São José dos Campos, no Estado de São Paulo. O ligante possui um índice de penetração na faixa de 50-60. Esta amostra foi denominada 'CAP 50-60'. A Tabela 4 mostra a caracterização da amostra de CAP 50-60.

Tabela 4. Caracterização da amostra de CAP 50-60

	CAP 50-60
Penetração, 100g, 5s, 25°C, 1/10 mm	55
Ponto de Amolecimento, PA, Anel e Bola, ºC	52,2
Viscosidade rotacional a 135°C, cP	392,6
Estabilidade a estocagem, °C	3171
Retorno elástico	< 5
Cisalhamento dinâmico -DSR	64 (2,16)
RTFOT	
Perda de massa m/m%	(-) 0,276
Ponto de Amolecimento, PA, Anel e Bola ºC	57,5
Penetração, 100g, 5s, 25°C, 1/10 mm	32
MSCR 3,2	
Jnr (kPa^{-1})	64 (4,5)
Cisalhamento dinâmico –DSR, ºC cujo G*/senδ ≥ 2,2 kPa (kPa)	64 (4,58)
RTFOT + PAV	
Cisalhamento dinâmico -DSR, ºC cujo G*senδ ≤ 5MPa (kPa)	25
Rigidez à Fluência, °C	(-6)
na flexão - BBRm	
PG	64-16

5.1.2 POLÍMERO

O copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) foi adicionado à amostra de ligante asfáltico em um teor de 4% (peso/peso). A amostra modificada com o material polimérico foi denominada 'CAP 4% SBS'. A Tabela 7 mostra a caracterização da amostra de CAP 4%SBS, onde se observa que a introdução do polímero aumenta a faixa PG de 64-16 do CAP 50-60 para PG 76-16, tornando o ligante mais resistente a deformação permanente.

Tabela 5. Caracterização da amostra CAP 4%SBS.

	CAP 4%SBS
Penetração, 100g, 5s, 25°C, 1/10 mm	30
Ponto de Amolecimento, PA, Anel e Bola ºC	63,5
Viscosidade rotacional a 135°C, cP	139,5
Estabilidade a estocagem, °C	13,3
Retorno elástico	90
Cisalhamento dinâmico -DSR	76 (2,1)
RTFOT	
Perda de massa m/m%	-0,13
Ponto de Amolecimento, PA, Anel e Bola ºC	68,6
Penetração, 100g, 5s, 25°C, 1/10 mm	21
MSCR 3,2	
Jnr (kPa^{-1})	64 (0,3)
Cisalhamento dinâmico - DSR, ºC cujo G*/senδ ≥ 2,2 kPa (kPa)	76 (3,0)
RTFOT + PAV	
Cisalhamento dinâmico –DSR, ºC cujo G*senδ ≤ 5MPa (kPa)	31
Rigidez à Fluência, °C	-6
na flexão - BBRm	
Grau de desempenho - PG	76-16

5.1.3 RESÍDUO DE ÓLEO DE XISTO

O resíduo do óleo de xisto utilizado neste trabalho foi obtido pelo processo de destilação molecular em 550^{+} (°C) A amostra de ligante asfáltico modificada com 4,8% (p/p) de xisto e 4% (p/p) de SBS foi denominada 'CAP 4% SBS e xisto'. A Tabela 8 mostra a caracterização da amostra de CAP 4%SBS e xisto. A comparação da Tabela 7 com a Tabela 8 mostra a vantagem da adição do resíduo de óleo de xisto quanto a melhoria da estabilidade a estocagem passando de 13 para 4,3°C (limite 5°C Max).

Tabela 6. Caracterização da amostra CAP 4%SBS e xisto.

	CAP 4% SBS e xisto
Penetração, 100g, 5s, 25°C, 1/10 mm	41
Ponto de Amolecimento, PA, Anel e Bola, ºC	72,5
Viscosidade rotacional a 135°C, P	1220
Estabilidade a estocagem, °C	4,3
Retorno elástico	94
Cisalhamento dinâmico -DSR	76 (1,6)
RTFOT	
Perda de massa, m/m%	-0,306
Ponto de Amolecimento, PA, Anel e Bola ºC	75,8
Penetração, 100g, 5s, 25°C, 1/10 mm	29
MSCR 3,2	
Jnr (kPa^{-1})	64 (0,27)
Cisalhamento dinâmico –DSR, ºC cujo G*/senδ ≥ 2,2 kPa (kPa)	76 (4,1)
RTFOT + PAV	
Cisalhamento dinâmico -DSR, ºC cujo G*senδ ≤ 5MPa (kPa)	28
Rigidez à Fluência, °C	-6
na flexão - BBRm	
Grau de desempenho - PG	76-16

5.1.4 MONTMORILONITA DELLITE

A Montmorilonita Dellite® 67G utilizada é uma argila natural modificada com cloreto de amônio quaternário (di-metil e sebo hidrogenado), produzida pela empresa Laviosa Chimica Mineraria. A Tabela 7 apresenta as propriedades físico-químicas da Montmorilonita Dellite G67 fornecidas pelo fabricante.

Tabela 7. Propriedades Físico-químicas da argila Montmorilonita Dellite® G67

Propriedades Físico-químicas	
Cor	Esbranquiçado
Umidade	< 3%
Perda por calcinação	40-45
Granulometria (a seco)	7-9µm
Densidade	1,7g/cm³

A Montmorilonita Dellite® G67 (MMT Dellite) foi utilizada em teores de 2 e 4% nas amostras de ligante asfáltico, que foram denominados ‘CAP 2% MMT Dellite’ e ‘CAP 4% MMT Dellite’ após a modificação.

5.1.5 MONTMORILONITA CLOISITE

A Montmorilonita Cloisite® 15, produzida e comercializada pela empresa BYK Additives (antiga Rockwood Additives), também é uma argila natural modificada com sal de amônio quartenário. A Tabela 8 apresenta as propriedades físico-químicas da Montmorilonita Cloisite fornecidas pelo fabricante.

Tabela 8. Propriedades Físico-químicas da argila Montmorilonita Cloisite® 15A

Propriedades Físico-químicas	
Cor	Esbranquiçado
Umidade	< 2%
Perda por calcinação	43%
Granulometria (a seco)	2-13µm
Densidade	1,66g/cm³

A Montmorilonita Cloisite® 15A (MMT Cloisite) foi utilizada em teores de 2 e 4% nas amostras de ligante asfáltico (‘CAP 2% MMT Cloisite’ e ‘CAP 4% MMT Cloisite’).

A Tabela 9 mostra a caracterização da amostra de CAP 50-60 e CAP modificado com montmorilonita Dellite e Cloisite.

Tabela 9. Caracterização da amostra CAP 50-60 e modificados com MMT.

	CAP 50-60	**CAP 2%MMT Dellite**	**CAP 4%MMT Dellite**	**CAP 2%MMT Cloisite**	**CAP 4%MMT Cloisite**
Penetração, 100g, 5s, 25°C, 1/10mm	50	54	53	52	50
IST	-1	-0,6	-0,5	-0,9	-0,7
Ponto de Amolecimento, PA, Anel e Bola, °C	50,7	47,2	54,1	50,9	52
Viscosidade dinâmica a 60°C, P	2616,4	1290	4082,4	3099	3699
Viscosidade rotacional a 135°C, cP	1220	362,5	335,4	863,9	482,5
Estabilidade a estocagem, delta ponto de amolecimento, °C	0	0,2	1,6	1,1	1,3
Viscosidade rotacional a 150°C, cP	179,3	168,8	410	223,3	250,4
Cisalhamento dinâmico -DSR	64 (1,63)	58 (1,78)	70 (1,05)	64 (1,7)	64 (2,2)
RTFOT					
Perda de massa, m/m%	-0,0004	-0,0605	0,1735	-0,144	-0,149
Relação viscosidade	2,8	1,7	2,3	2,3	2
Viscosidade dinâmica a 60°C, P	6988	2185	9437	7022	7548
Ponto de Amolecimento, PA, Anel e Bola, °C	56,5	49,7	57,6	55,5	57,1
Penetração, 100g, 5s, 25°C, 1/10mm	31	62	32	32	32
MSCR 3,2					
Jnr (kPa^{-1})	2,4 (64)	7,5 (64)	2,2 (64)	3,2 (64)	2,5 (64)
Cisalhamento dinâmico -DSR, ºC cujo $G^*/sen\delta \geq 2,2$ kPa (kPa)	64 (4,2)	58 (2,68)	70 (2,2)	64 (3,2)	64 (4,1)
RTFOT + PAV					
Cisalhamento dinâmico -DSR, ºC cujo $G^*sen\delta \leq 5$MPa (kPa)	25 (4360)	22 (3130)	25 (3450)	25 (3580)	25 (3470)
Rigidez à Fluência, °C	-6	-12	-12	-12	-12
na flexão - BBRm	126; 0,405	191; 0,374	297; 0,302	242; 0,315	283; 0,353
Grau de desempenho - PG	64-16	58-22	70-22	64-22	64-22

As amostras dos modificadores montmorilonita Cloisite[2] e Dellite[2] utilizados neste trabalho podem ser vistos na Figura 18. Amostras de CAP 50-60 modificados com MMT Cloisite e Dellite; com SBS; SBS e xisto podem ser vistas na Figura 19.

Figura 18. Amostras de montmorilonita Cloisite e Dellite.

Figura 19. Amostras de CAP 50-60 modificados com MMT Cloisite e Dellite; com SBS; SBS e xisto.

5.1.6 EQUIPAMENTOS

Além dos equipamentos e vidrarias comuns de laboratório, foram usados na caracterização das amostras os seguintes equipamentos: Analisador Termogravimétrico,

[2] Autora expressa seus agradecimentos ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) – PETROBRAS pela doação das amostras de ligantes asfálticos e montmorilonita Cloisite e Dellite.

modelo SDT Q600 da TA Instruments, Reômetros modelo Bohlin DSR II, da Malvern Instruments e o reômetro AR da TA Instruments.[3].

5.2 MÉTODOS

5.2.1 ANÁLISE TÉRMICA

Para avaliar o comportamento das amostras de ligante asfáltico 50-60 e modificados foram utilizadas as técnicas de TG, DTG e DTA, em um equipamento simultâneo. As análises foram feitas em atmosfera de ar e nitrogênio (fluxo de 10 mL/min), em cadinhos de platina, no intervalo de temperatura de 25°C à 1000°C. O equipamento utilizado foi o modelo SDT Q600 da TA Instruments. Em atmosfera de oxigênio todas as amostras foram analisadas na razão de aquecimento de 10°C/min. Em atmosfera de nitrogênio todas as amostras foram analisadas nas razões de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min. As massas das amostras utilizadas nas análises térmicas foram em torno de 10mg.

5.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para as amostras de CAP REVAP 50-60 modificadas com MMT foi utilizado o planejamento fatorial 3^2, variando a razão de aquecimento e do teor de montmorilonita presente, a fim de avaliar as influências dessas variáveis na temperatura inicial de decomposição do estágio de maior perda de massa das amostras. Para este planejamento utilizou-se as razões de aquecimento 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min. O teor de montmorilonita utilizado foi de 0, 2 e 4%. O planejamento experimental foi utilizado para as nanoargilas: Montmorilonita Dellite e Montmorilonita Cloisite.

Para o planejamento fatorial foi definida como variável independente o teor das nanoargilas montmorilonitas e a razão de aquecimento e como variável dependente (resposta) a temperatura inicial de decomposição do estágio de maior perda de massa observado na curva de análise térmica pela técnica de termogravimetria. A Tabela 10 mostra os níveis para

[3] A autora expressa seus agradecimentos ao laboratório de análise térmica Prof. Ivo Giolito – RJ, da UFRJ, e ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) – PETROBRAS, pela realização das análises de reologia.

as variáveis e seus valores codificados. E a Tabela 11 mostra as variáveis (fatores) do planejamento fatorial 3^2 e os níveis que foram testados.

Tabela 10. Níveis para as variáveis independentes e os seus valores codificados para o CAP REVAP 50-60 modificado.

Variáveis	Nível -1	Nível 0	Nível +1
Razão de aquecimento	5°C/min	10°C/min	20°C/min
Teor MMT	0	2%	4%

Tabela 11. Tabela de planejamento fatorial com dois fatores e três níveis utilizado para verificar a influência na temperatura inicial de decomposição do estágio (resposta).

Experimento	**Teor de MMT**	**Razão de Aquecimento**
1	+	+
2	0	+
3	-	+
4	+	0
5	0	0
6	-	0
7	+	-
8	0	-
9	-	-

5.3.1 REOLOGIA

Os Reômetros modelos Bohlin DSR II, da Malvern Instruments, e AR, da TA Instruments, foram utilizados para determinar as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos 50-60 e modificado com 2 e 4% de MMT Cloisite e Dellite. Utilizou-se teste oscilatório de varredura de frequência na faixa de temperatura de 10 a 65°C, em geometria de placas paralelas com 8 mm e 25 mm de diâmetro e gap (espaço entre as placas paralelas durante a análise) de 2 mm e 1 mm para cada diâmetro respectivamente.

Para a realização das análises, as amostras foram aquecidas e colocadas em moldes de silicone de 8 e 25 mm de diâmetro. Após o resfriamento, os moldes foram removidos e as

amostras posicionadas na placa superior do reômetro DSR. A placa superior foi gradualmente abaixada de modo que o ligante fosse comprimido entre as placas, formando um excesso lateral de amostra que foi retirado por uma espátula aquecida. A seleção do diâmetro da geometria para o teste é baseada nas condições experimentais; para temperaturas de 5 a 40°C, onde a amostra apresenta maior viscosidade, o diâmetro utilizado foi o de 8 mm, enquanto para temperaturas de 40 a 80°C, o diâmetro utilizado foi o de 25 mm.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ANÁLISE TÉRMICA

6.1.1 ESTABILIDADE TÉRMICA

Para avaliar a estabilidade térmica das diferentes amostras utilizou-se a medida da temperatura inicial de decomposição ($T_{inicial}$), obtida a partir da curva de termogravimetria derivada (DTG). As curvas de TG/DTG foram utilizadas para avaliar os estágios de decomposição das amostras, enquanto a curva DTA foi utilizada para avaliar os eventos térmicos ocorridos na amostra (endotérmicos e exotérmicos). As curvas de análise térmica foram obtidas em três razões de aquecimento distintas (5, 10 e 20°C/min) que são as razões que podem ser utilizadas nas avaliações preliminares de diversas amostras.

6.1.2 LIGANTE ASFÁLTICO (CAP 50-60)

A Figura 20 apresenta as curvas de TG/DTG e DTA da amostra CAP 50-60, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 5°C/min. Nestas condições de análise observa-se pela curva DTG um grande estágio de perda de massa que teve início na temperatura de 238°C ($T_{inicial}$) e ocorreu até a temperatura de 531°C (T_{final}), com a velocidade máxima de decomposição na temperatura de 438°C ($T_{máx}$). O resíduo final observado na temperatura de 1000°C foi de 8,8%. A curva de DTA apresentou dois eventos endotérmicos suaves em torno de 80°C e 460°C.

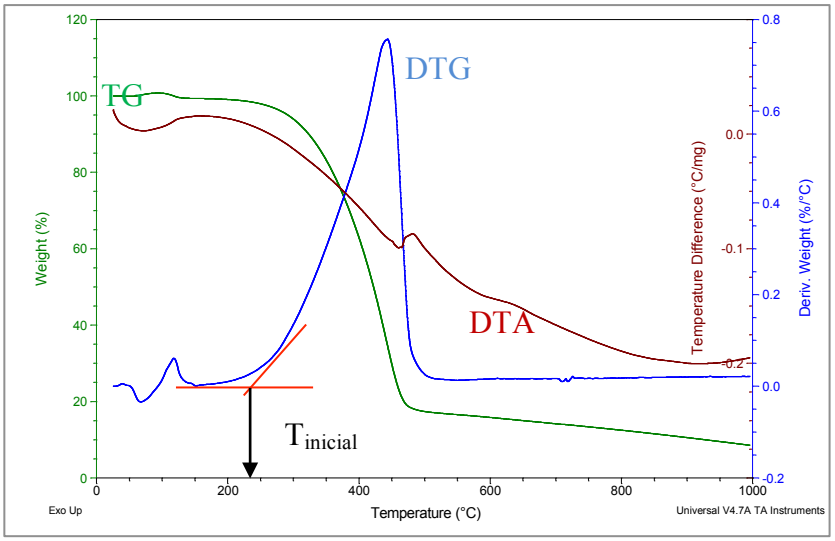

Figura 20. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 50-60 em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.

A Figura 21 refere-se às curvas de TG/DTG e DTA do CAP 50-60 em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 10°C/min. Observa-se pelas curvas de TG/DTG um grande estágio de perda de massa que teve início na temperatura de 271°C ($T_{inicial}$) e ocorreu até a temperatura de 545°C ($T_{máx}$), enquanto a velocidade máxima de decomposição ocorreu na temperatura de 460°C. Além disso, observou-se a presença de um resíduo de 8,0% a 1000°C. A curva de DTA apresentou dois eventos endotérmicos suaves em torno de 80°C e 460°C.

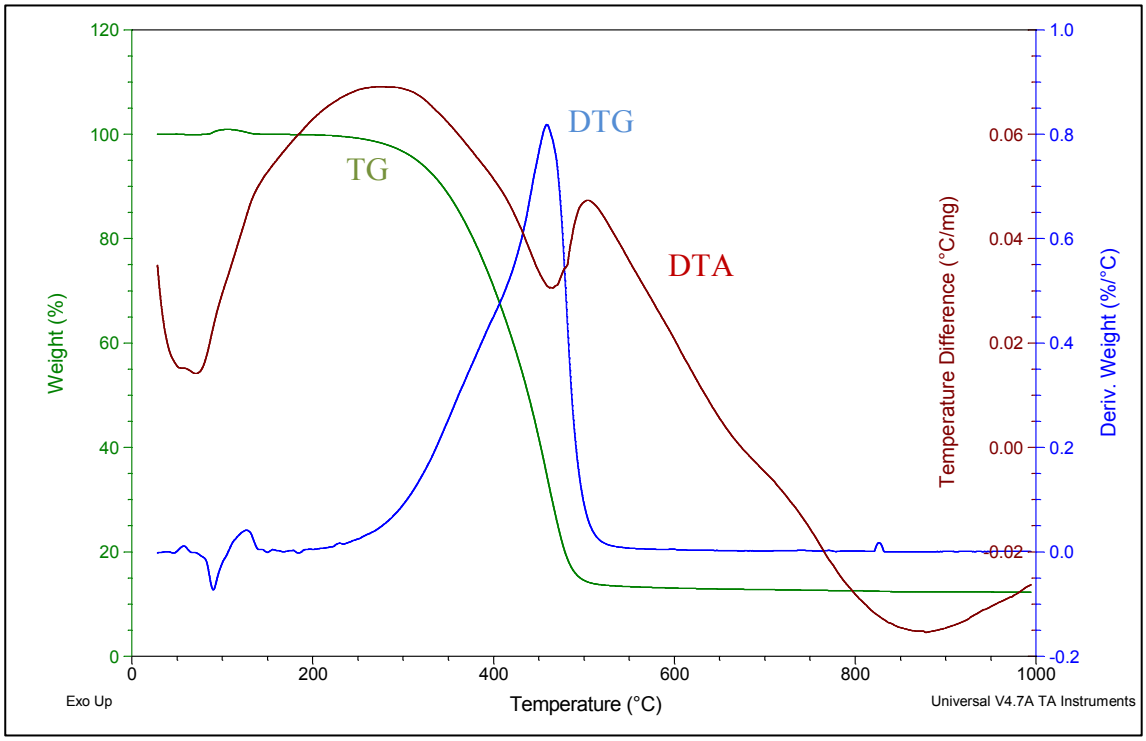

Figura 21. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 50-60 em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.

Na Figura 22 observam-se as curvas de TG/DTG e DTA do CAP 50-60, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 20°C/min. As curvas de TG/DTG apresentam um grande estágio de perda de massa, onde a temperatura inicial de decomposição ($T_{inicial}$) ocorreu em 292°C e a temperatura final em 593°C (T_{final}). A velocidade máxima de perda de massa ocorreu na temperatura de 476°C. A quantidade de resíduo formada a 1000º C observada pela curva TG do CAP 50-60 foi de 11,1%. A curva de DTA apresenta dois eventos endotérmicos suaves em torno de 80°C e 470°C.

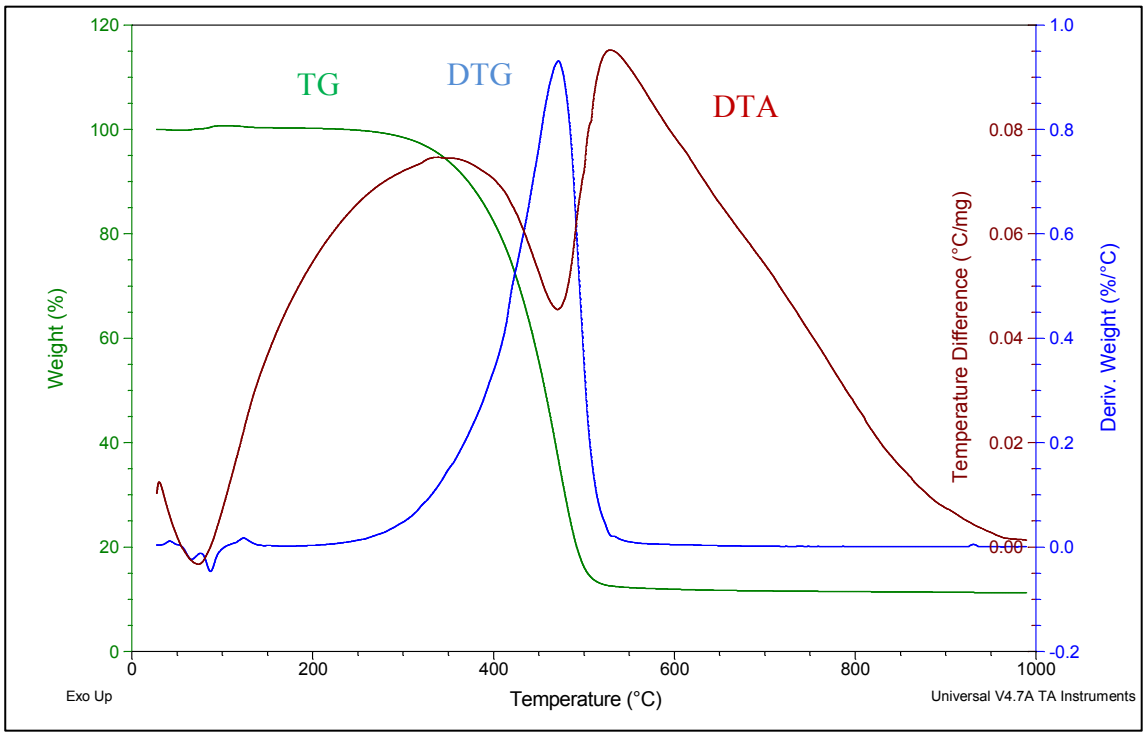

Figura 22. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 50-60 em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.

O CAP 50-60 sem aditivos, em atmosfera de nitrogênio, nas diferentes razões de aquecimento analisadas (5, 10 e 20ºC/min) exibiu nas curvas termograviméticas um grande estágio de decomposição na faixa de 235-295°C, que pode ser relacionado à decomposição dos maltenos e asfaltenos presentes no ligante asfáltico, conforme relatado por Bringel (2007).

A Figura 23 compara graficamente os valores de temperatura inicial de decomposição (Tinicial), temperatura final de decomposição (Tfinal) e temperatura onde ocorre a velocidade máxima de decomposição (Tmáx), em atmosfera inerte, nas diferentes razões de aquecimento na qual o CAP 50-60 foi submetido. Nota-se que à medida que se aumenta a razão de aquecimento há um deslocamento das temperaturas inicial ($T_{inicial}$), final de decomposição (T_{final}) e temperatuta onde ocorre a máxima perda de massa ($T_{máx}$).

Observou-se nas curvas de análise térmica que com o aumento da razão de aquecimento, menos informações foram obtidas e como o asfalto durante sua aplicação e serviço não está sujeito a bruscas variações de temperatura. Quando aplicado em serviço em 4 horas a temperatura se eleva de 20°C para 60°C na pavimentação o que equivale a uma razão de 0,2°C/min e durante a aplicação a variação de temperatura é de 120°C, visto que a temperatura de usinagem é de 160°C e a temperatura na pista é de 40°C no intervalo de tempo de 2 horas, o que equivale a uma razão de 1°C/min, por isso o emprego de razões de aquecimento menores seria favorável.

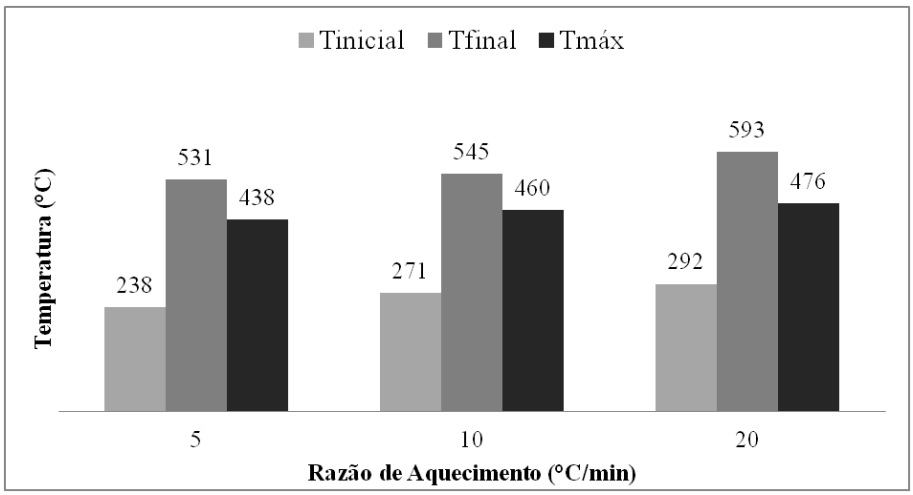

Figura 23. Temperatura inicial de decomposição ($T_{inicial}$), temperatura final de decomposição (T_{final}) e velocidade máxima de decomposição ($T_{máx}$) em atmosfera inerte, nas razões de aquecimento 5, 10 e 20°C/min.

A Figura 24 mostra as curvas de análise térmica para o CAP 50-60 em atmosfera de ar. Na termogravimetria pode ser visto dois estágios de decomposição em torno de 240 e 500°C, porém a curva mostra ruídos possivelmente por erro do equipamento. A curva DTG ilustra vários estágios de decomposição em torno de 300, 360, 380, 430, 440, 460, 470 e 560°C, sendo que a máxima perda de massa foi na temperatura de 430°C e a análise de DTA confirma uma curva com muitos ruídos, sugerindo que a atmosfera de ar acelera o processo de oxidação da amostra de CAP 50-60. Assim essa análise deve ser repetida.

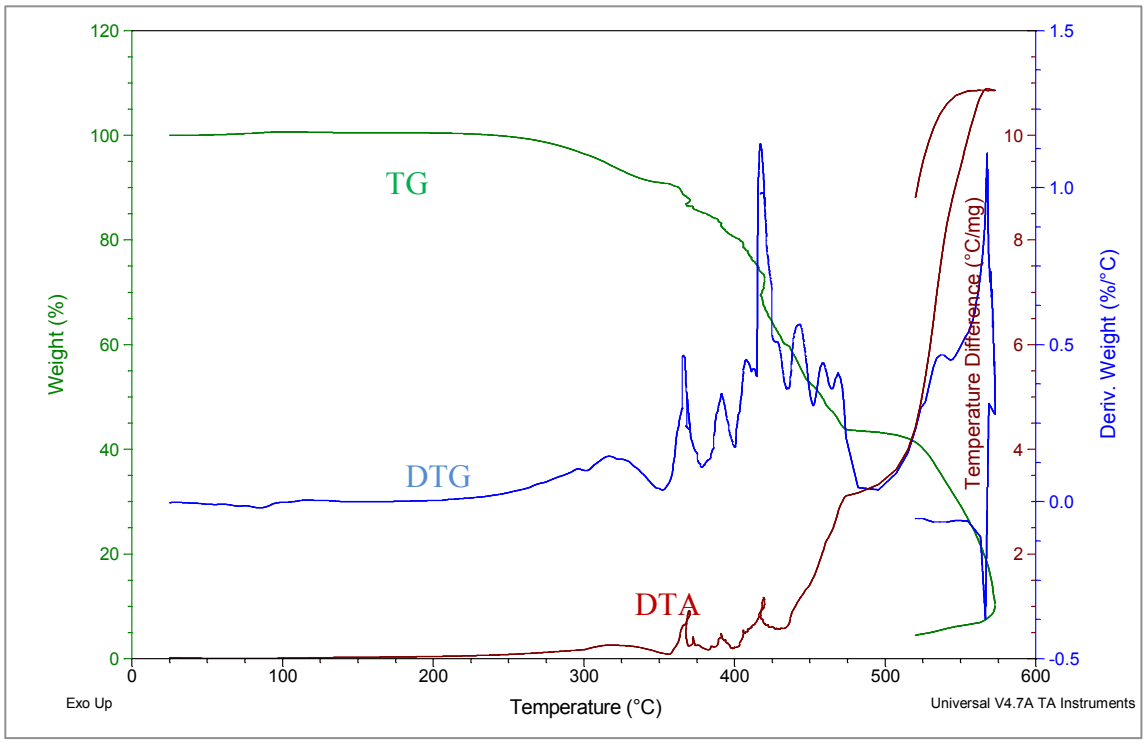

Figura 24. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 50-60, em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 25 mostra a comparação de alguns resultados obtidos por análise térmica para o CAP 50-60 em atmosfera inerte e oxidativa, na mesma razão de aquecimento (10°C/min). Pode-se perceber que o CAP 50-60 apresentou uma menor estabilidade térmica em atmosfera de ar ($T_{inicial}$ = 240°C) comparada ao CAP 50-60 em atmosfera de nitrogênio ($T_{inicial}$ 271°C). Este comportamento mostra que em atmosfera oxidativa ocorrem reações que levam à decomposição da amostra em temperaturas mais baixas.

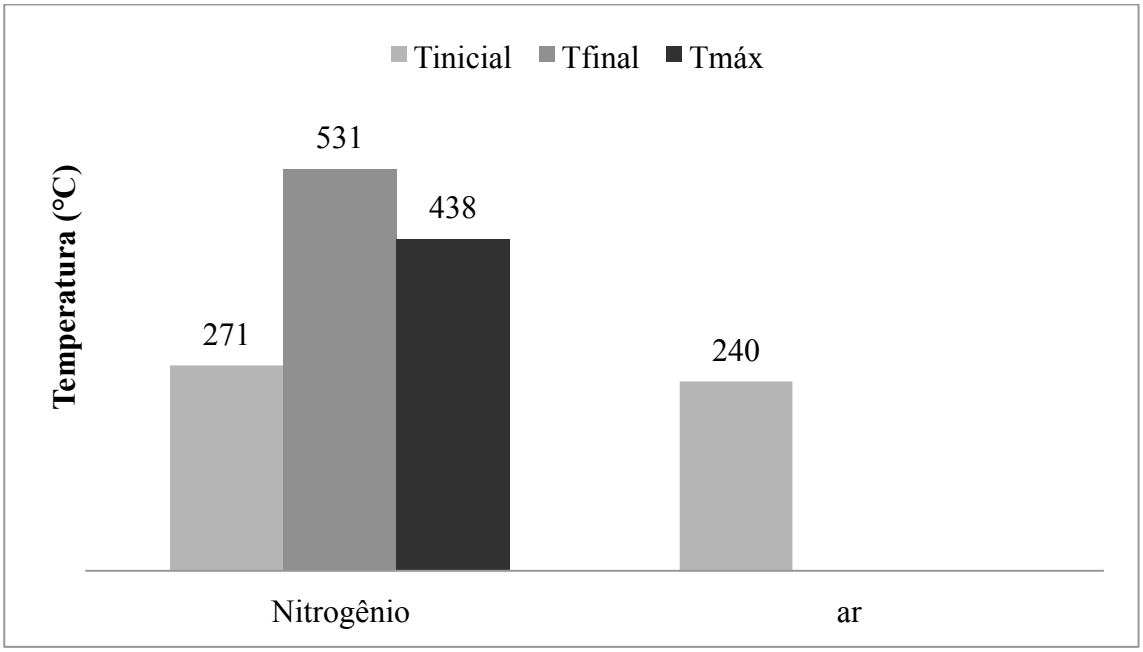

Figura 25. Temperatura inicial de decomposição (Tinicial), temperatura final de decomposição (Tfinal) e velocidade máxima de decomposição (Tmáx) em atmosfera inerte e oxidativa, na razão de aquecimento 10°C/min.

6.1.3 MONTMORILONITAS ORGANOMODIFICADAS

As montmorilonitas organomodificadas utilizadas na modificação do ligante asfáltico foram avaliadas pelas técnicas de análise térmica.

A Figura 26 apresenta as curvas de TG/DTG e DTA da montmorilonita organomodificada Cloisite realizada em atmosfera inerte (nitrogênio), na razão de aquecimento de 10°C/min. A curva TG mostra uma decomposição principal da Cloisite na temperatura de 240°C e que a quantidade de material (MMT) final na temperatura de 1000°C foi de 54,8% da massa inicial da amostra. A curva DTA da Cloisite mostra que ocorreram alguns eventos endotérmicos na faixa de temperatura de 50-600°C.

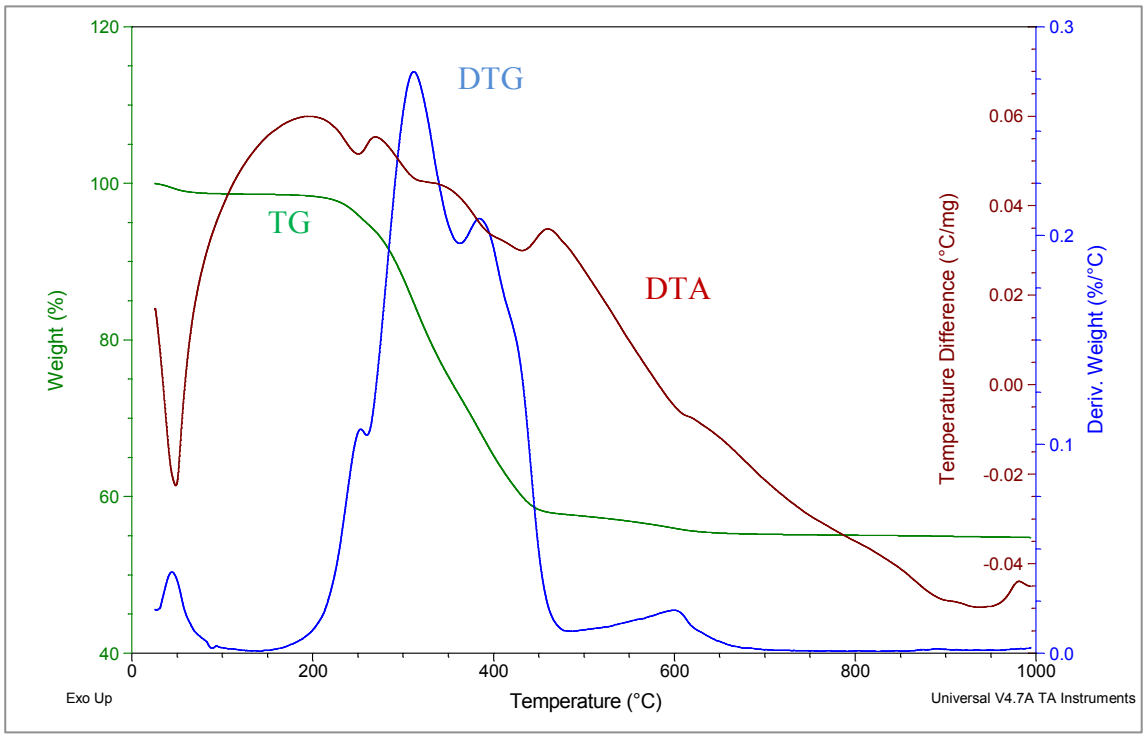

Figura 26. Curvas de TG/DTG e DTA da amostra montmorilonita Cloisite em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 27 apresenta as curvas de TG/DTG e DTA da montmorilonita organomodificada Dellite em atmosfera inerte, na razão de aquecimento de 10°C/min. Na curva TG pode-se observar também uma principal decomposição na temperatura em torno de 220°C, referente aos orgânicos e na temperatura de 1000°C o material (MMT) apresenta 55%, referente aos inorgânicos. A curva DTG apresenta dois estágios de decomposição e um ombro nas temperaturas de 250, 320 e 400°C. A análise de DTA ilustra dois eventos endotérmicos, referentes à decomposição.

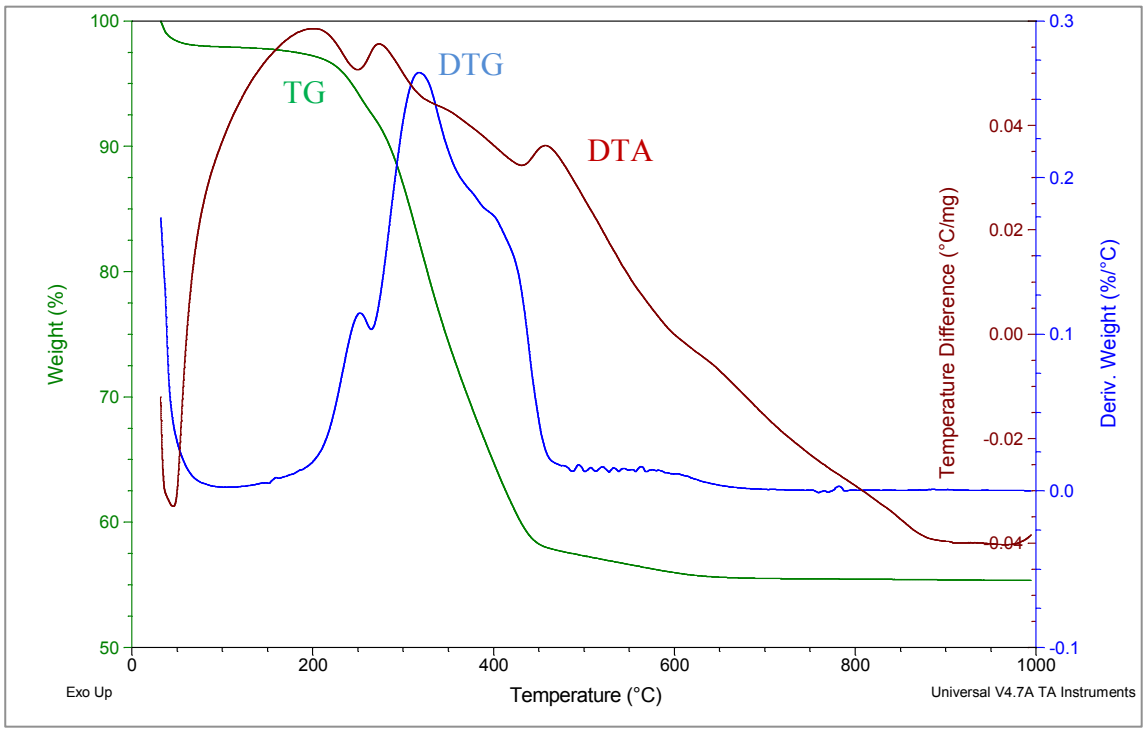

Figura 27. Curvas de TG/DTG e DTA da amostra montmorilonita Dellite em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 10°C/min.

Observa-se que a amostra de montmorilonita Cloisite é ligeiramente mais estável que a amostra de montmorilonita Dellite, visto que a $T_{inicial}$ da Cloisite ocorreu em 240°C, enquanto que na amostra Dellite ocorreu em 220°C.

6.1.4 LIGANTES ASFÁLTICOS (CAP) MODIFICADOS EM ATMOSFERA INERTE

Foram realizadas as análises de TG/DTG e DTA dos CAP´s modificados, em atmosfera de nitrogênio e razões de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min.

A Figura 28 apresenta as curvas TG/DTG e DTA do CAP 50-60 com 2% de MMT Cloisite em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 5°C/min. As curvas de TG/DTG apresentam um grande estágio de perda de decomposição, onde a temperatura inicial de decomposição ($T_{inicial}$) desta amostra ocorreu em 256°C e a temperatura final (T_{final}) em 570°C. A velocidade máxima de decomposição foi observada em 450°C. A quantidade de resíduo observado na temperatura de 1000°C foi de 14,6%. A curva DTA apresentou dois eventos endotérmicos nas temperaturas de 50 e 460°C.

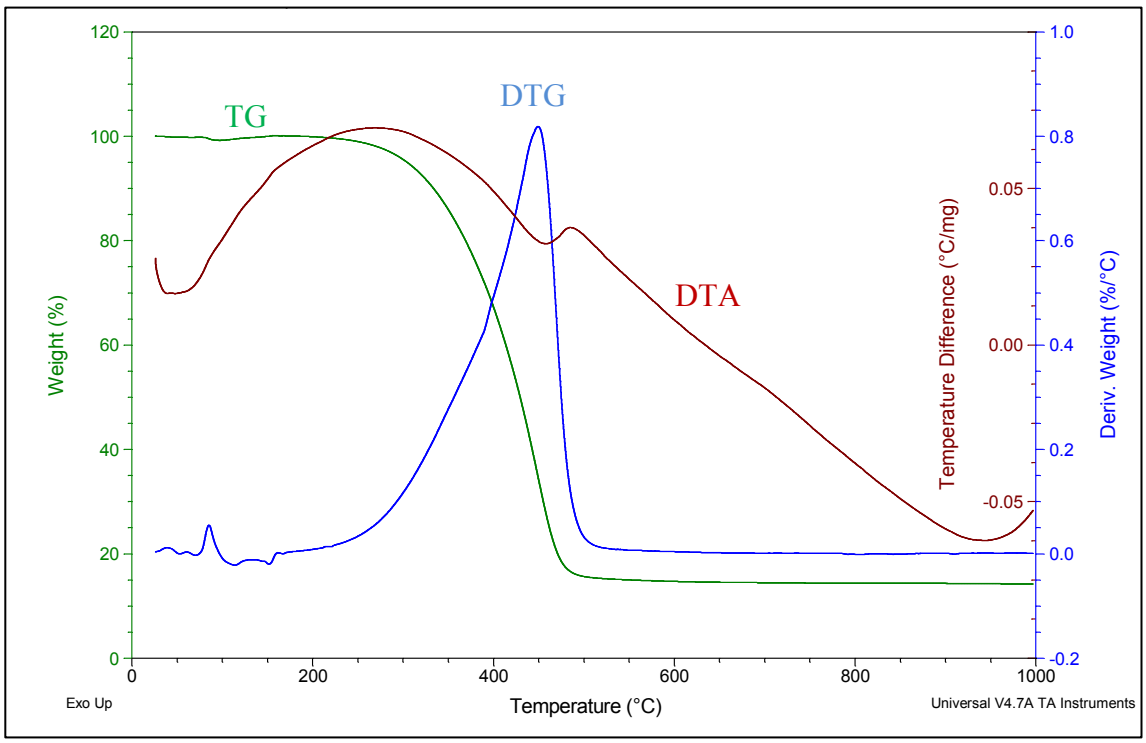

Figura 28. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 2% MMT Cloisite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.

A Figura 29 exibe as curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50-60 com 2% MMT Dellite, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 5°C/min. As curvas de TG/DTG exibem um grande estágio de perda de massa, onde a temperatura inicial de decomposição ocorreu em 266°C ($T_{inicial}$), enquanto a temperatura final foi observada em 535°C (T_{final}). A velocidade máxima de decomposição ocorreu na temperatura de 455°C ($T_{máx}$). A quantidade de resíduo formada a 1000ºC, observada pela curva TG do CAP com 2% MMT Dellite, foi de 10,2%. A curva DTA exibe dois eventos endotérmicos que ocorrem na amostra em torno de 50 e 460°C.

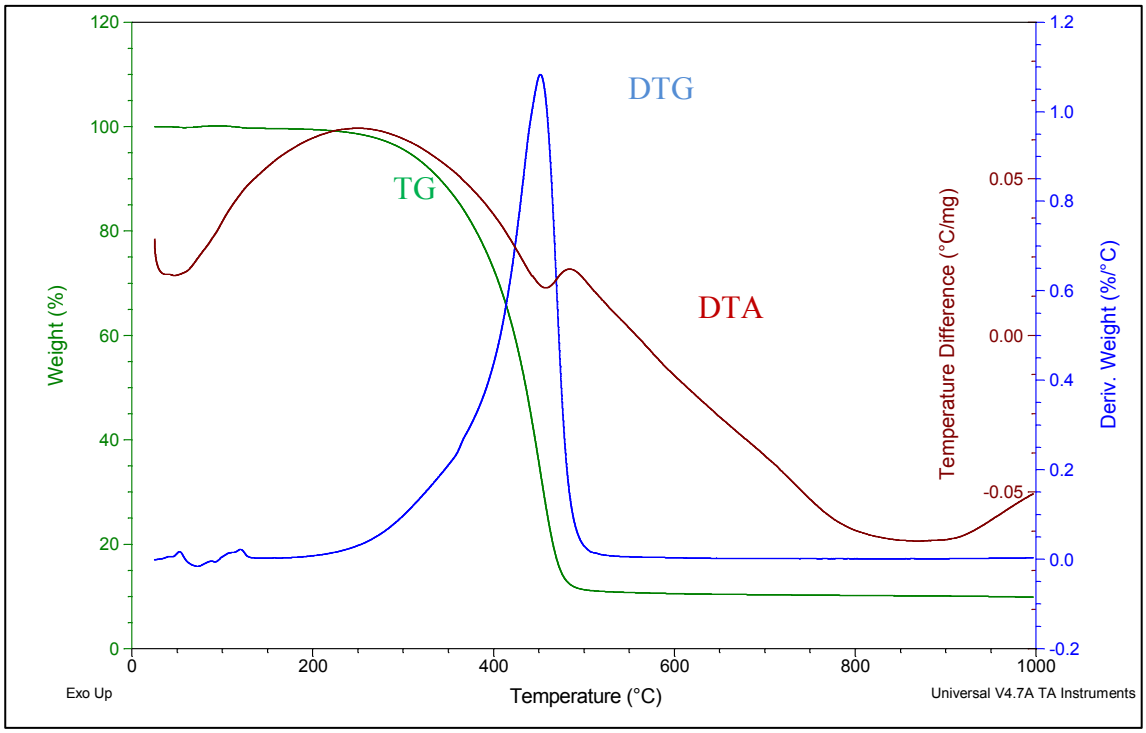

Figura 29. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 2% MMT Dellite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.

A Figura 30 exibe as curvas de TG/DTG e DTA para a amostra de CAP 50-60 com 4% de MMT Cloisite, realizada em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 5°C/min. Observa-se a presença de um grande estágio de perda de massa nesta amostra que se iniciou na temperatura de 263°C e ocorreu até a temperatura de 573°C. Além disso, pode-se verificar que a velocidade máxima de decomposição ocorreu na temperatura de 450°C, e que o resíduo presente na amostra na temperatura de 1000°C foi de 13,7%. A curva DTA do CAP 50-60 com 4% de MMT Cloisite exibe dois eventos endotérmicos nas temperaturas de 50 e 460°C.

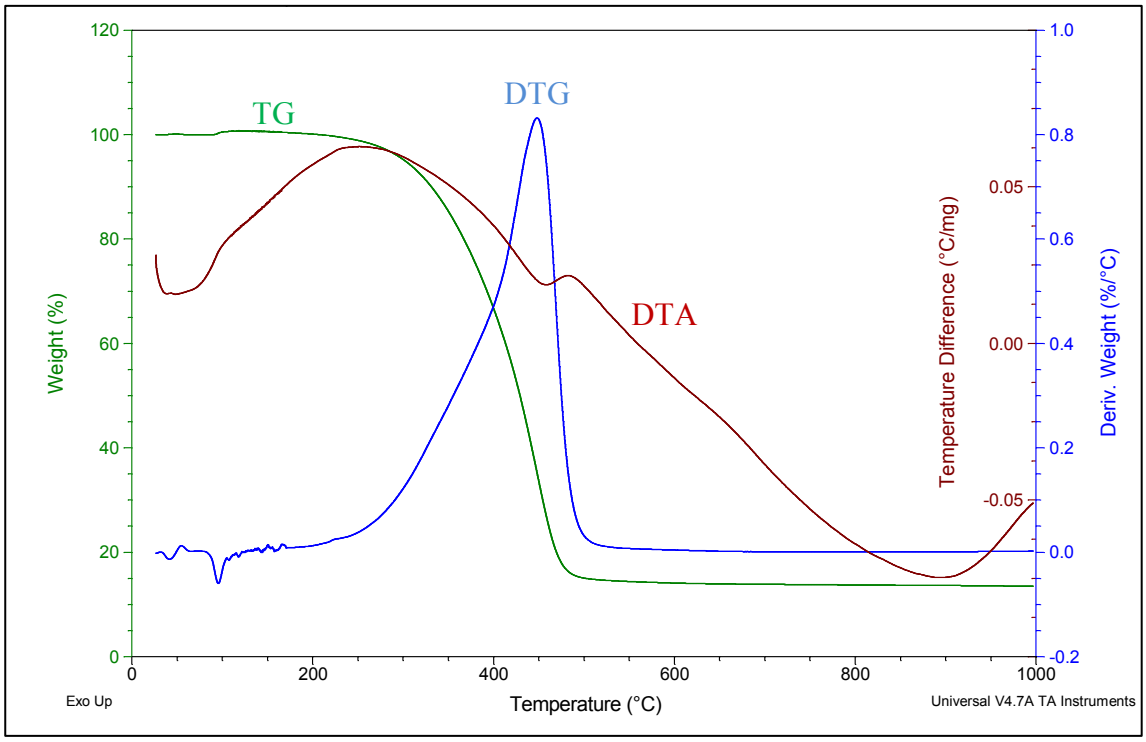

Figura 30. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% MMT Cloisite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.

A Figura 31 mostra as curvas de TG/DTG e DTA para a amostra de CAP 50-60 com 4% de MMT Dellite, na razão de aquecimento de 5°C/min. Observa-se pelas curvas de TG/DTG um grande estágio de decomposição da amostra que se iniciou em 261°C ($T_{inicial}$), e o processo ocorreu até a temperatura de 560°C (T_{final}). A velocidade máxima de decomposição foi observada em 450°C. Em 1000°C, observou-se pela curva de TG que a amostra apresentou um resíduo de 12,8% da massa inicial. A curva DTA da amostra revelou a presença de dois eventos endotérmicos que ocorreram em 50 e 450°C.

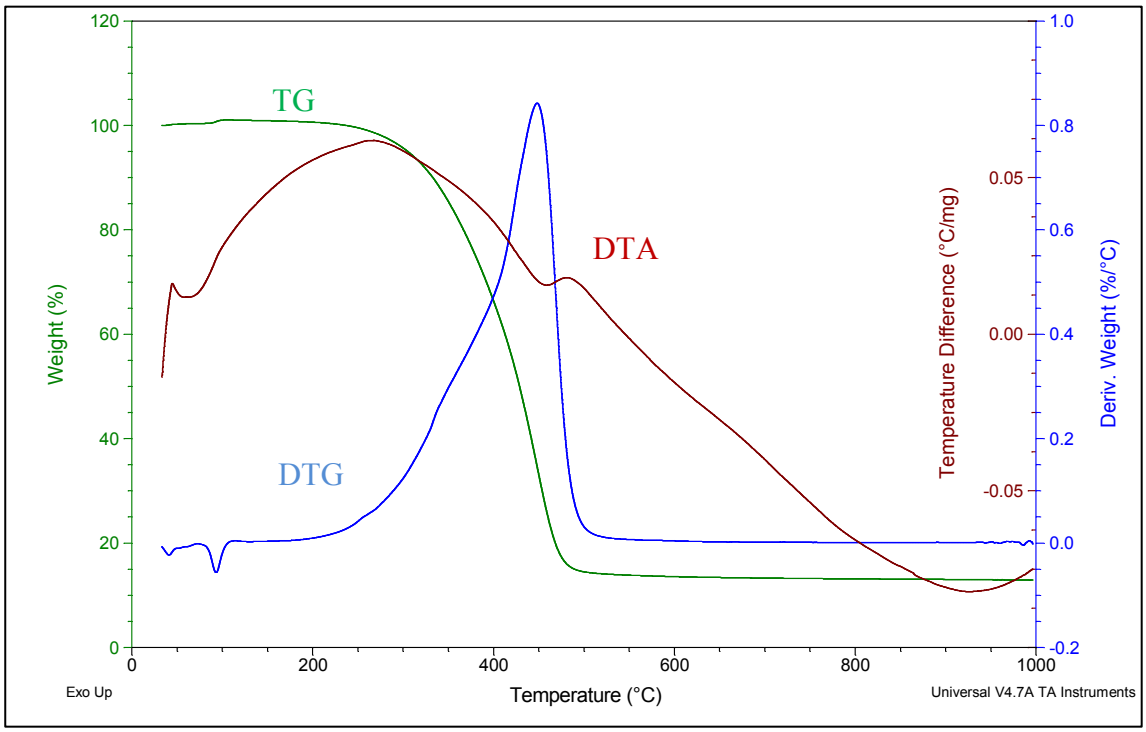

Figura 31. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% MMT Dellite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.

A Figura 32 mostra as curvas de TG/DTG e DTA para a amostra de CAP 50-60 com 4% de SBS, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 5°C/min. É possível observar na curva de TG/DTG um grande estágio de decomposição que se iniciou na temperatura de 258°C ($T_{inicial}$) e terminou em 575°C (T_{final}). Pela curva DTG verifica-se que a velocidade máxima de decomposição ocorreu em 455°C. Na curva de DTA observou-se a presença de um evento endotérmico em torno de 75°C e um segundo evento endotérmico a 450°C. O resíduo da amostra a 1000°C é de 11,5%.

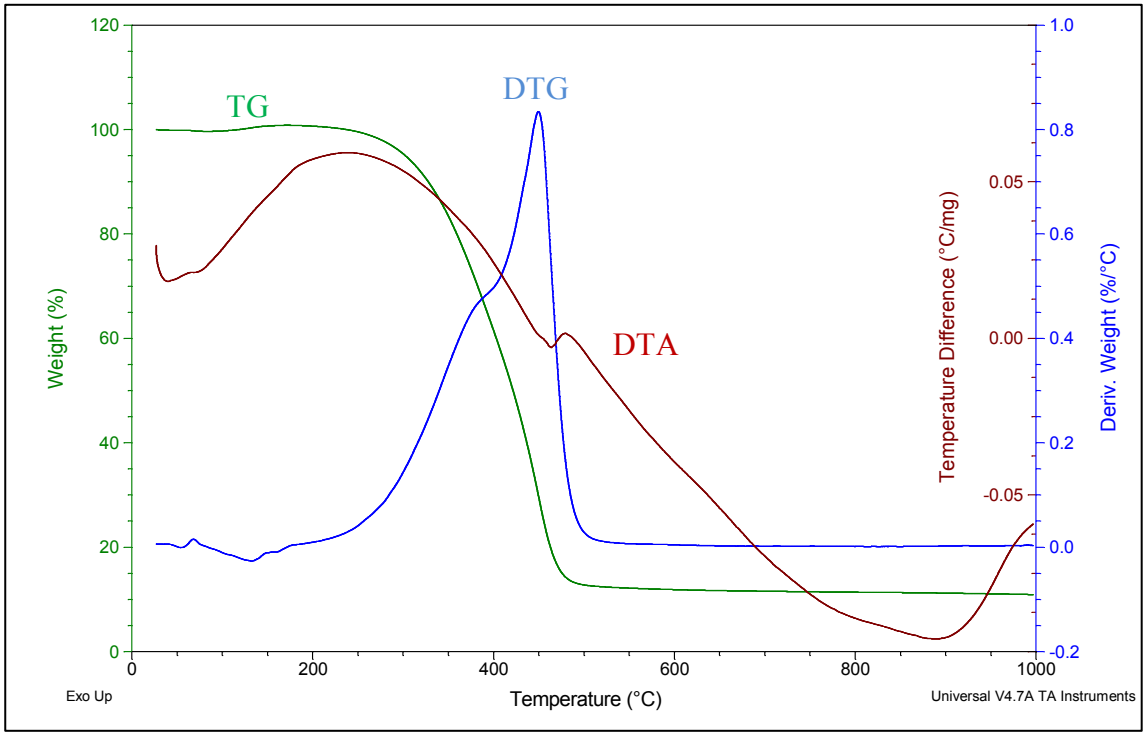

Figura 32. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% SBS em atmosfera de Nitrogênioio na razão de aquecimento de 5°C/min.

A Figura 33 apresenta as curvas de TG/DTG e DTA para a amostra de CAP 50-60 com 4% de SBS e xisto, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 5°C/min. Na curva de TG e DTG é possível observar uma grande perda de massa que se iniciou na temperatura de 263°C e ocorreu até 455°C. Na curva de DTG observou-se que a velocidade máxima de decomposição ocorreu em 470°C. O resíduo final na temperatura de 1000°C corresponde a 14,2% da massa inicial da amostra. Na curva de DTA observam-se dois eventos endotérmicos em torno de 75°C e 460°C.

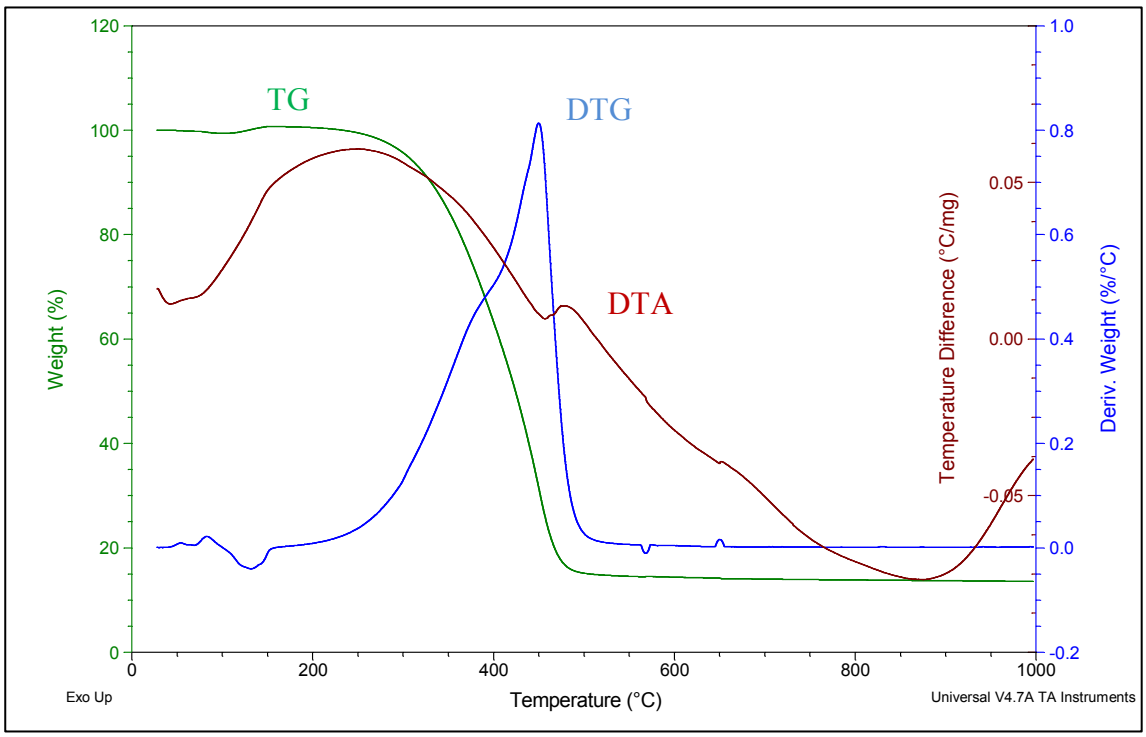

Figura 33. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% SBS e xisto em atmosfera de Nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.

A Tabela 12 apresenta, de forma resumida, os resultados obtidos pelas curvas de TG/DTG das amostras, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 5°C/min. Comparando os resultados das análises verificou-se um comportamento similar em todas as amostras, onde um grande estágio de perda de massa é observado na faixa de temperatura de 235 – 580°C, que sugere a decomposição das frações maltenos e asfaltenos. Nesta razão de aquecimento, nota-se que o CAP 50-60 sem modificador é o menos estável termicamente ($T_{inicial}$ = 238°C). A amostra que apresenta maior estabilidade térmica nessa razão de aquecimento é o CAP com 2% MMT Dellite ($T_{inicial}$ = 266 °C). Nota-se que adição de xisto na amostra com SBS (copolímero estireno-butadieno-estireno) promoveu um pequeno aumento da estabilidade térmica da mesma, onde o $T_{inicial}$ passa de 258°C (CAP com 4% SBS) para 263°C (CAP com 4% SBS e xisto).

Tabela 12. Resumo dos resultados das curvas de TG/DTG obtidos em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 5°C/min.

AMOSTRA	Tinicial (°C)	Tfinal (°C)	Tmáx (°C)	Resíduo em 1000°C (%)
CAP 50-60	238	531	438	8,8
CAP c/ 2% MMT Cloisite	256	570	450	14,6
CAP c/ 2% MMT Dellite	266	535	455	10,2
CAP c/ 4% MMT Cloisite	263	573	450	13,7
CAP c/ 4% MMT Dellite	261	560	450	12,8
CAP c/ 4% SBS	258	575	455	11,5
CAP c/ 4% SBS e xisto	263	578	455	14,2

A Figura 34 mostra a influência da adição de montmorilonita Cloisite e Dellite na estabilidade térmica do CAP, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 5°C/min. Comparando a estabilidade térmica das amostras com montmorilonita Cloisite e Dellite, com 2 e 4%, com a amostra de CAP 50-60 sem modificador, nota-se que o aumento do teor da MMT Cloisite promoveu o aumento da estabilidade térmica, ou seja, um aumento da temperatura inicial de decomposição ($T_{inicial}$). A MMT Dellite, por sua vez, promoveu o aumento da estabilidade térmica do CAP quando adicionada a 2%, porém ao aumentar para 4% uma redução da estabilidade térmica foi observada.

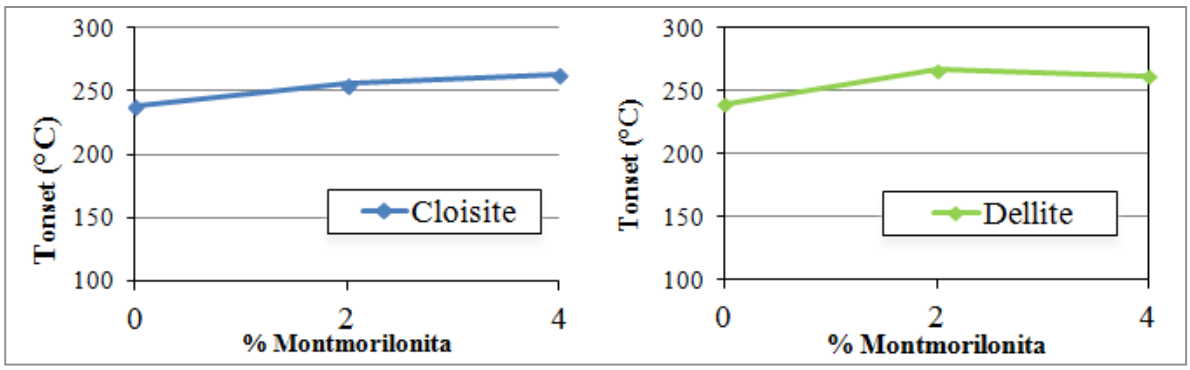

Figura 34. Influência da adição de montmorilonita Cloisite e Dellite na estabilidade térmica do CAP, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 5°C/min.

As curvas de análise térmica apresentadas na Figura 35 referem-se à amostra de CAP 50-60 com 2% de MMT Cloisite, em atmosfera de nitrogênio, agora na razão de aquecimento de 10°C/min. Pela curva de TG observa-se a presença de um grande estágio de decomposição que se iniciou em 276°C, e após uma perda de massa de cerca de 85% teve-se o fim da decomposição em 545°C. O resíduo final em 1000 ºC corresponde a 14,2% da massa inicial da amostra. Pela curva de DTG observa-se que a velocidade máxima de decomposição da amostra ocorreu em 460°C. A curva de DTA mostra a presença de dois eventos endotérmicos que ocorreram a 50°C e 450°C.

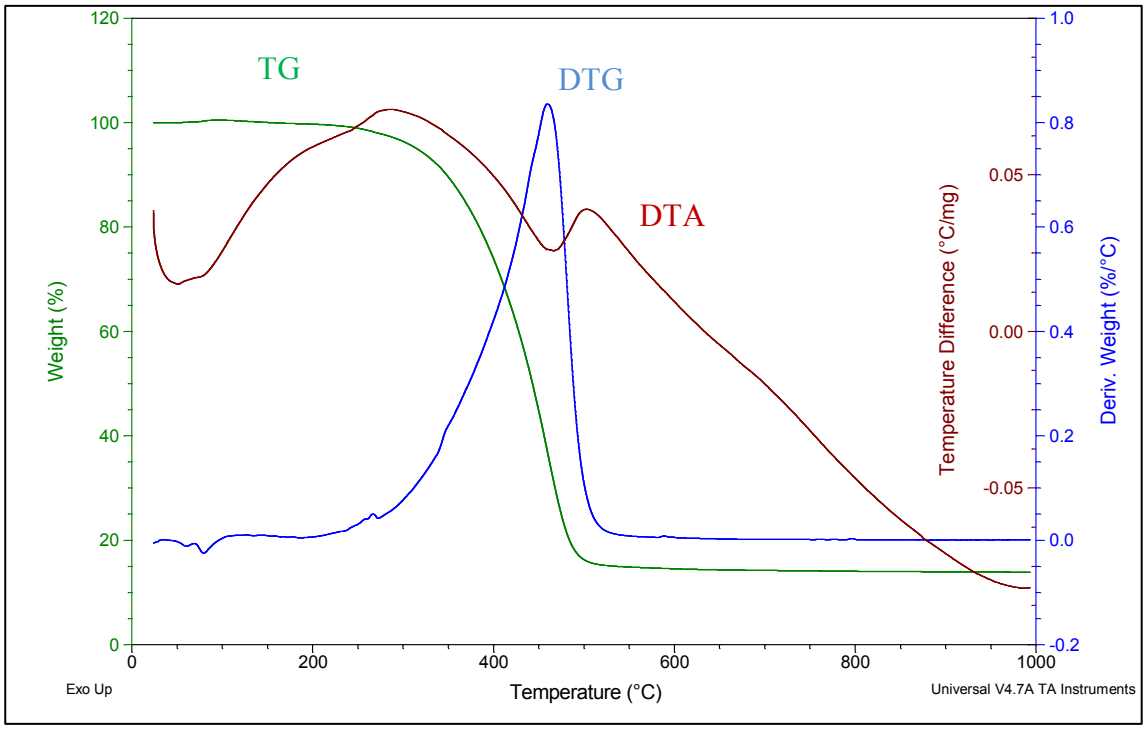

Figura 35. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 2% MMT Cloisite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.

As curvas referentes à amostra de CAP 50-60 com 2% de MMT Dellite estão representadas na Figura 36, onde pode ser observada a presença de um grande estágio de perda de massa pelas curvas de TG/DTG que se iniciou na temperatura de 276°C, com uma perda de massa em torno de 80%, e terminou em 558°C. O teor de resíduo presente na amostra na temperatura de 1000°C foi de 12%. Observa-se pela curva de DTG que a velocidade máxima de decomposição da amostra ocorreu em 460°C. Na curva de DTA observam-se dois eventos endotérmicos, o primeiro na temperatura de 50°C e o outro em 460°C.

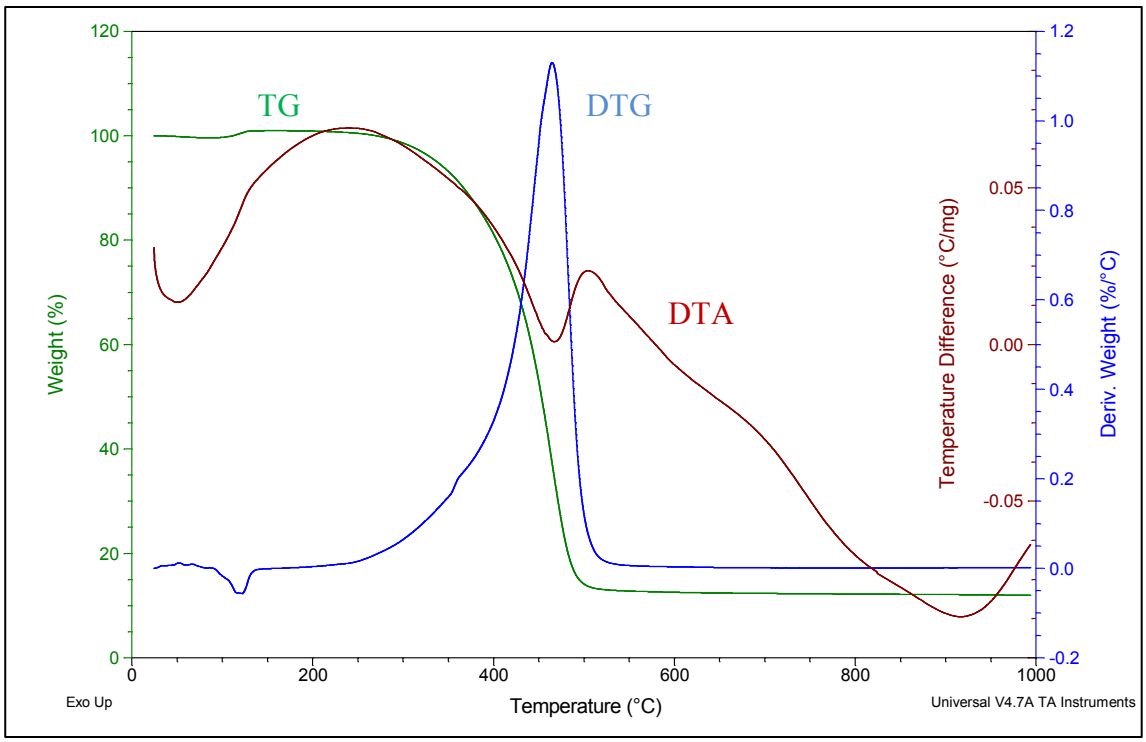

Figura 36. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 2% MMT Dellite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.

As curvas de TG, DTG e DTA apresentadas na Figura 37 referem-se à amostra CAP 50-60 com 4% de MMT Cloisite, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 10°C/min. Uma grande perda de massa, em torno de 85%, pode ser observada nas curvas TG/DTG, que se iniciou na temperatura de 279°C e ocorreu até 573°C. O resíduo na temperatura de 1000°C foi de 15,9% da massa inicial da amostra. A DTG mostra que a velocidade máxima de decomposição da amostra ocorreu em 463°C. Dois eventos endotérmicos podem ser observados na DTA, o primeiro evento em torno de 60°C e o segundo em 460°C.

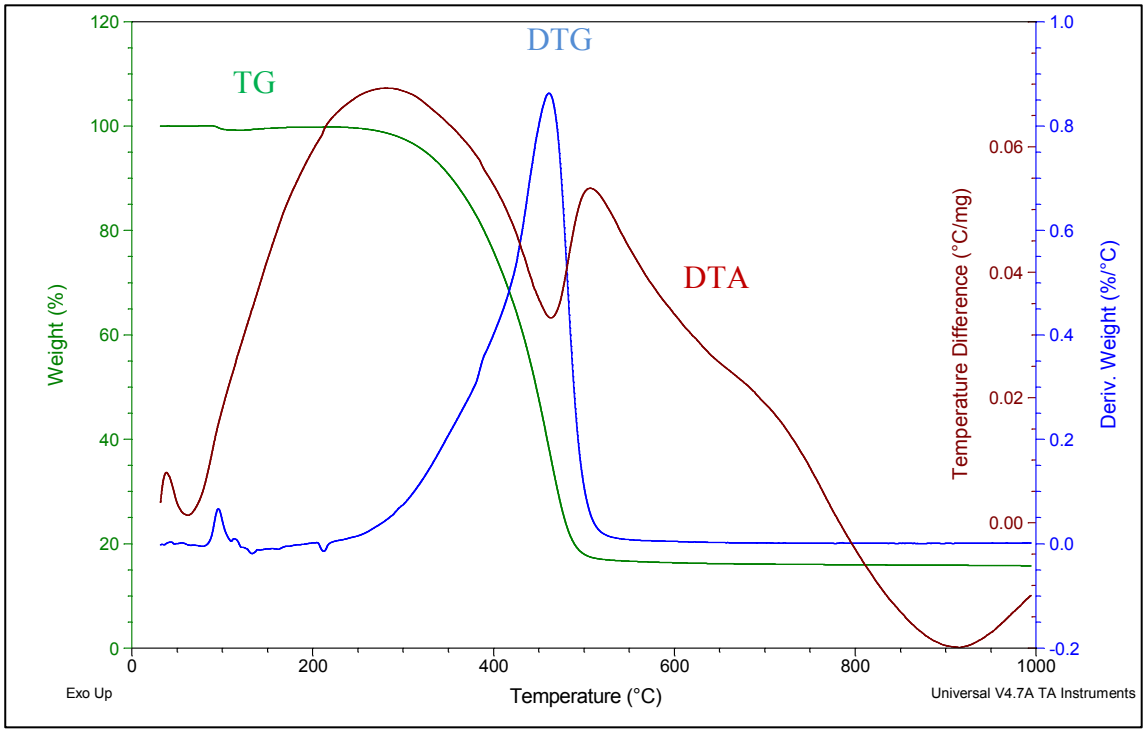

Figura 37. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% MMT Cloisite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 38 apresenta as curvas de TG/DTG e DTA para a amostra de CAP 50-60 com 4% de MMT Dellite, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 10°C/min. Pelas curvas de TG/DTG observa-se um grande estágio de decomposição que se iniciou em 274°C, com uma perda de massa de aproximadamente 85%, e foi até a temperatura de 555°C. Na curva de DTG observa-se que a velocidade máxima de decomposição ocorreu em 460°C. O resíduo final na temperatura de 1000°C foi de 14,6%. Pela curva de DTA observam-se dois eventos endotérmicos em torno de 50 e 460°C.

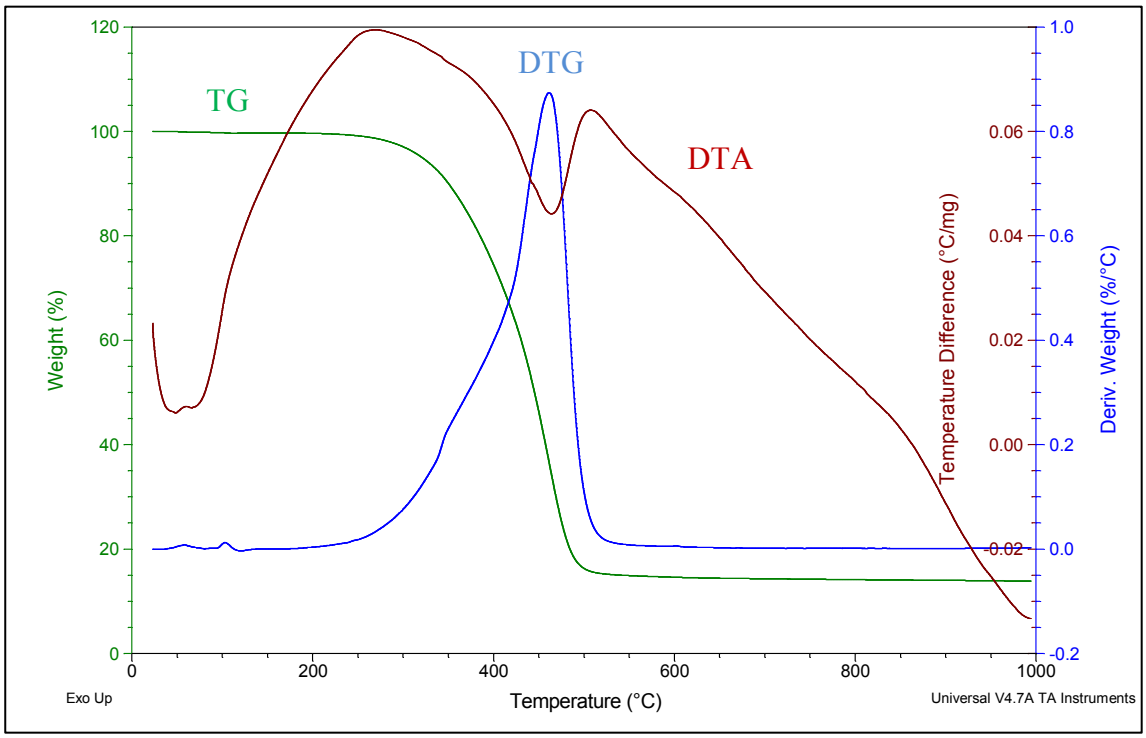

Figura 38. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% MMT Dellite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 39 apresenta as curvas TG/DTG e DTA para a amostra de CAP 50-60 com 4% de SBS, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 10°C/min. Pelas curvas de TG/DTG observa-se um grande estágio de decomposição que se iniciou na temperatura de 276°C e ocorreu até 563°C. A velocidade máxima de decomposição ocorreu em 460°C. Pela curva de DTA observam-se dois eventos endotérmicos em torno de 50 e 470°C. O resíduo final na temperatura de 1000°C corresponde a 12,8% da massa inicial da amostra.

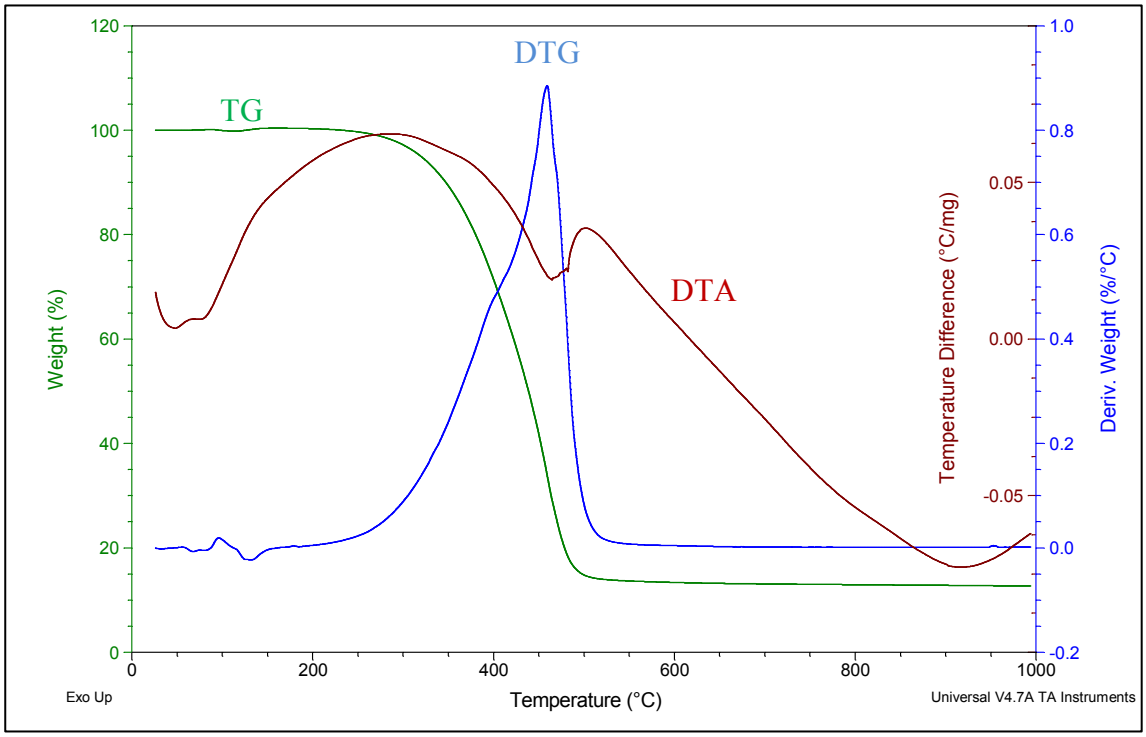

Figura 39. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% SBS em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.

As curvas de TG, DTG e DTA apresentadas na Figura 40 referem-se à amostra CAP 50-60 com 4% de SBS e xisto, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 10°C/min. Pelas curvas de TG/DTG observa-se um grande estágio de decomposição que se iniciou em 274°C, com uma perda de massa de aproximadamente 80%, e foi até a temperatura de 568°C. O resíduo na temperatura de 1000°C foi de 12,4% da massa inicial da amostra. A DTG mostra que a velocidade máxima de decomposição da amostra ocorreu em 460°C. Na curva DTA podem ser observados dois eventos endotérmicos suaves em torno de 60°C e 460°C e um evento principal, bastante acentuado, em 490°C.

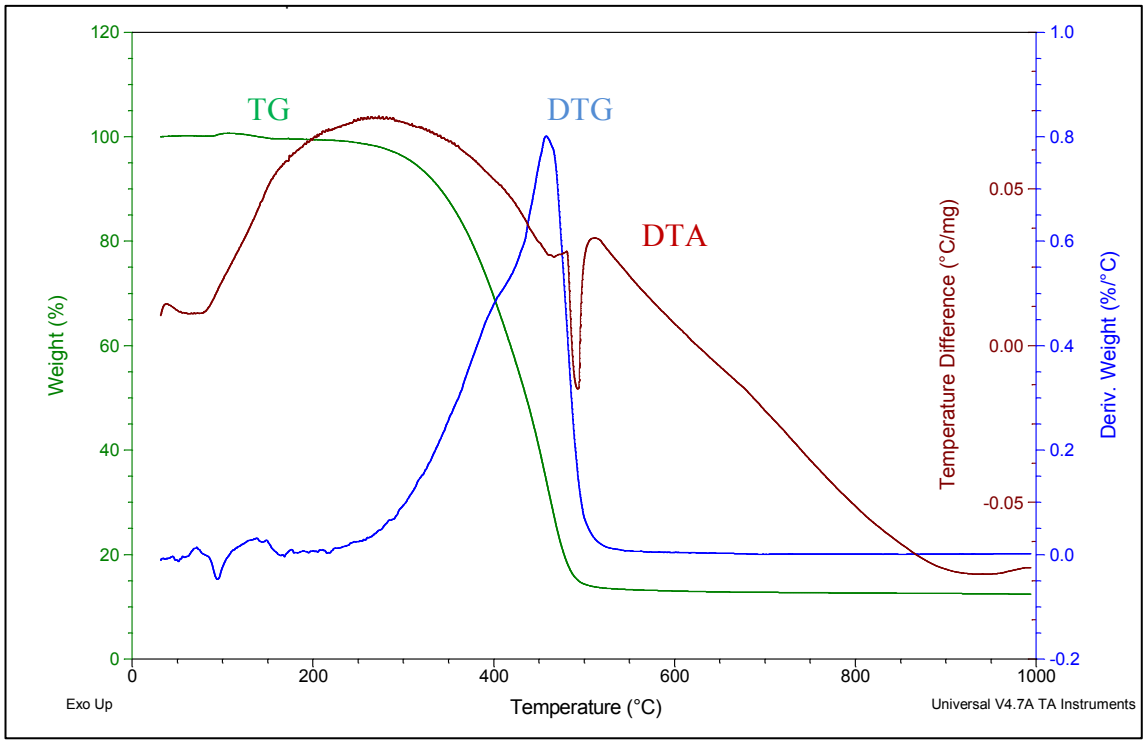

Figura 40. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% SBS e xisto em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.

A Tabela 13 apresenta de forma resumida os resultados obtidos pelas curvas de TG/DTG das amostras em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 10°C/min. Comparando esses resultados verificou-se um comportamento similar das amostras, onde um grande estágio de perda de massa é observado na faixa de temperatura de 270 – 580°C, que sugere a decomposição das frações de maltenos e asfaltenos presentes. Nesta razão de aquecimento, os valores de $T_{inicial}$ medidos revelam que todas as amostras modificadas são mais estáveis que a amostra de CAP 50-60 sem modificador ($T_{inicial}$= 271°C). A amostra que apresenta maior estabilidade térmica nessa razão de aquecimento é o CAP com 4% MMT Cloisite ($T_{inicial}$ = 279,0 °C). O teor de resíduo é menor para a amostra de CAP 50-60 sem modificador, onde se tem um valor de 8% da massa inicial da amostra na temperatura de 1000°C. Observa-se que o teor de resíduo da amostra contendo MMT Cloisite é sempre superior a amostra contendo o mesmo teor de MMT Dellite, indicando que a MMT Cloisite favorece a volatilização da amostra frente ao craqueamento.

Tabela 13. Resumo dos resultados obtidos pelas curvas de TG/DTG em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 10°C/min.

AMOSTRA	Tinicial (°C)	Tfinal (°C)	Tmáx (°C)	Resíduo em 1000°C (%)
CAP 50-60	271	545	460	8,0
CAP c/ 2% MMT Cloisite	276	570	460	14,2
CAP c/ 2% MMT Dellite	276	558	468	12,0
CAP c/ 4% MMT Cloisite	279	573	463	15,9
CAP c/ 4% MMT Dellite	274	555	460	14,2
CAP c/ 4% SBS	276	563	460	12,8
CAP c/ 4% SBS e xisto	274	568	460	12,4

Na Figura 41 observa-se a influência da adição de montmorilonita Cloisite e Dellite na estabilidade térmica do CAP, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 10°C/min. Ao comparar o $T_{inicial}$ das amostras modificadas com montmorilonita percebe-se que há um ligeiro aumento da estabilidade térmica da amostra com montmorilonita Cloisite quando se eleva o teor de nanomodificador, sendo mais estável com a adição de 4%. Para a amostra com MMT Dellite é observado um aumento da estabilidade térmica com a adição de 2% da nanoargila, mas conforme o teor é elevado para 4% há uma ligeira redução da estabilidade. Este mesmo comportamento foi observado para a razão de aquecimento de 5°C/min.

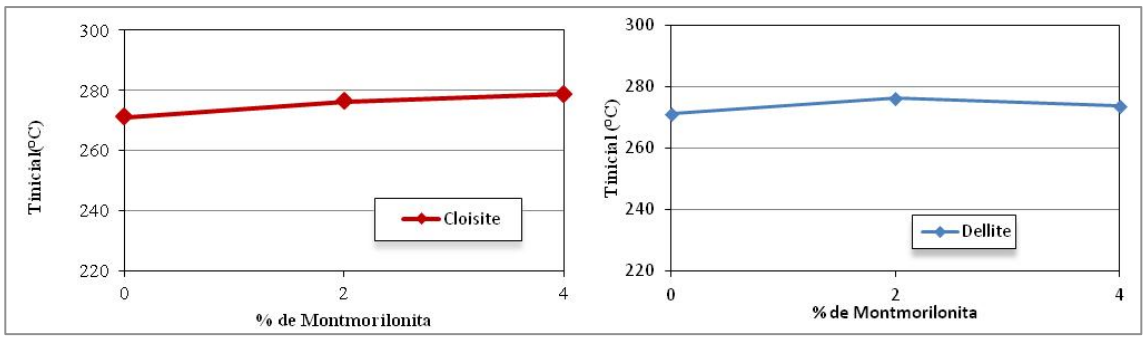

Figura 41. Influência da adição de montmorilonita Cloisite e Dellite na estabilidade térmica do CAP, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 42 referem-se as curvas de TG, DTG e DTA da amostra de CAP 50-60 com 2% de MMT Cloisite em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 20°C/min. As curvas TG/DTG exibem um grande estágio de decomposição da amostra, com cerca de 85% de perda de massa, que se iniciou em 292°C e foi até 601°C. A velocidade máxima de decomposição da amostra ocorre em 476°C, conforme pode ser observado na DTG. Na curva de DTA observam-se dois eventos endotérmicos que ocorreram nas temperaturas de 75°C e 475°C. O percentual de resíduo presente na temperatura de 1000°C foi de 14,2% da massa inicial.

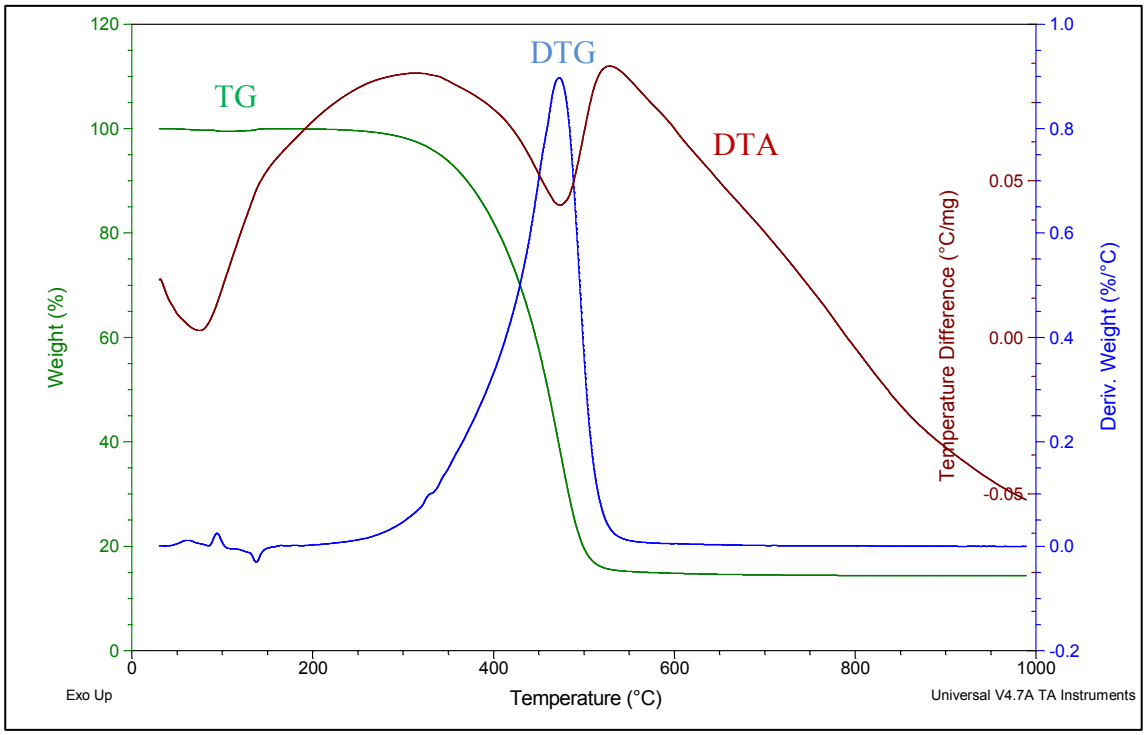

Figura 42. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 2% MMT Cloisite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.

A Figura 43 exibe as curvas de TG/DTG e DTA da amostra CAP 50-60 com 2% MMT de Dellite, realizadas em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 20°C/min. As curvas TG/DTG exibem um grande estágio de decomposição, que se iniciou em 294°C e terminou em 596°C, com perda de massa em torno de 90%. A velocidade máxima de decomposição pode ser observada pela DTG na temperatura de 478°C. O resíduo final na temperatura de 1000°C foi de 10,6% da massa inicial da amostra. A curva de DTA apresentou dois eventos endotérmicos em 75 e 470°C.

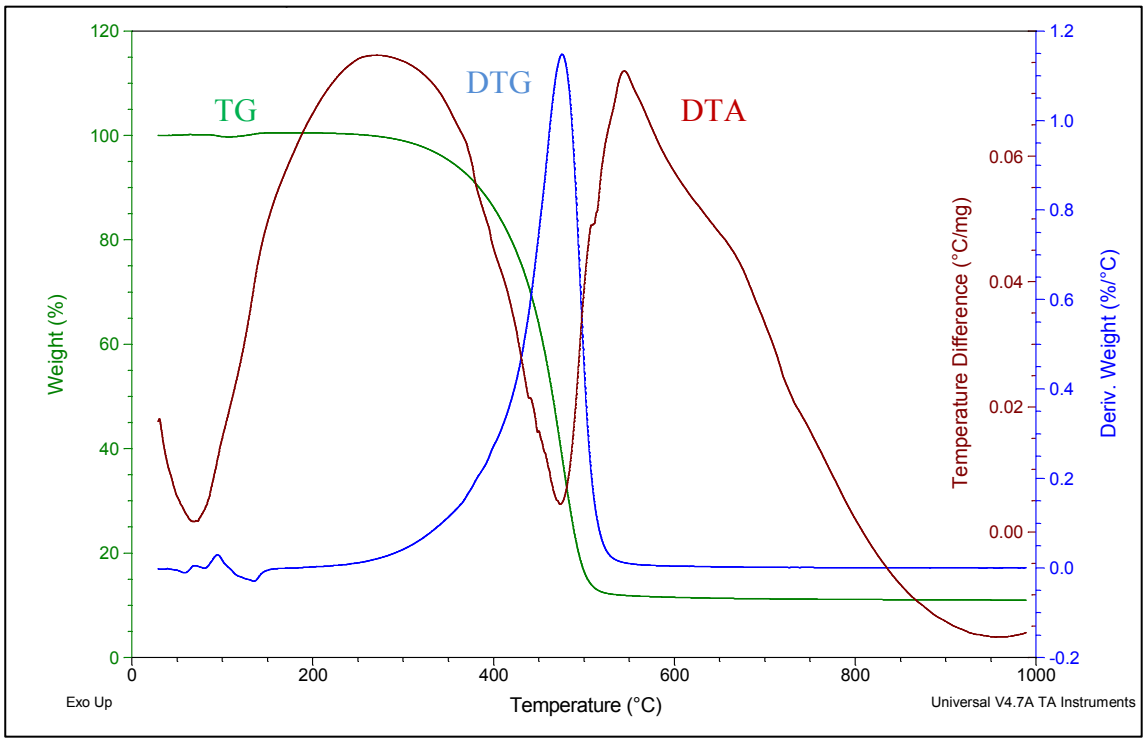

Figura 43. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 2% MMT Dellite em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.

A Figura 44 apresenta as curvas de TG, DTG e DTA para a amostra de CAP 50-60 com 4% de MMT Cloisite, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 20°C/min. As curvas TG/DTG mostram um grande estágio de perda de massa da amostra que se iniciou na temperatura de 292°C e foi até 578°C, com cerca de 85% de perda de massa. A velocidade máxima de decomposição da amostra ocorre em 476°C, como pode ser visto na DTG. A DTA exibe dois eventos endotérmicos nas temperaturas de 100 e 465°C. Na temperatura de 1000°C é possível observar um resíduo final de 15,1% da massa inicial da amostra.

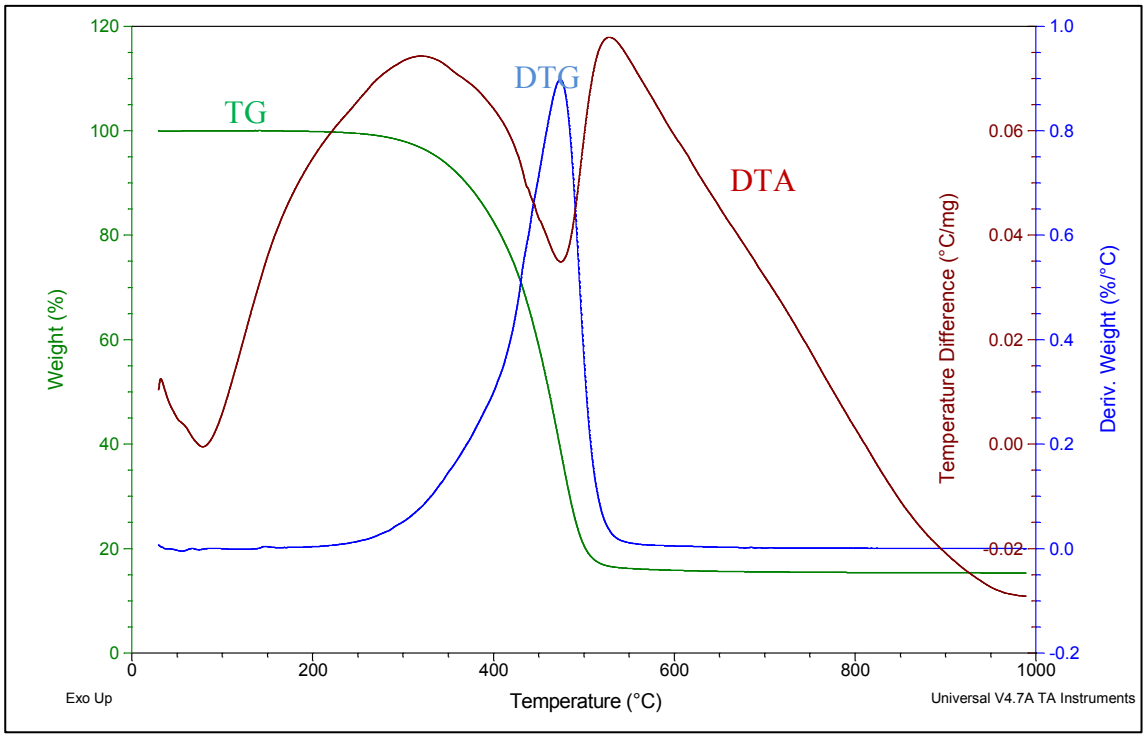

Figura 44. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% MMT Cloisite em atmosfera de Nitrogênioio na razão de aquecimento de 20°C/min.

A Figura 45 apresenta a curva de TG, DTG e DTA da amostra de CAP 50-60 com 4% de MMT Dellite, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 20°C/min. Pelas curvas de TG/DTG observa-se a presença de um grande estágio, com perda de massa de aproximadamente 85%, que se iniciou em 292°C e foi até 581°C. A DTG mostra que a velocidade máxima de decomposição ocorreu em 476°C. A DTA exibe dois eventos endotérmicos nas temperaturas de 100°C e 470°. O resíduo observado na temperatura de 1000°C foi de 14,6% da massa inicial da amostra.

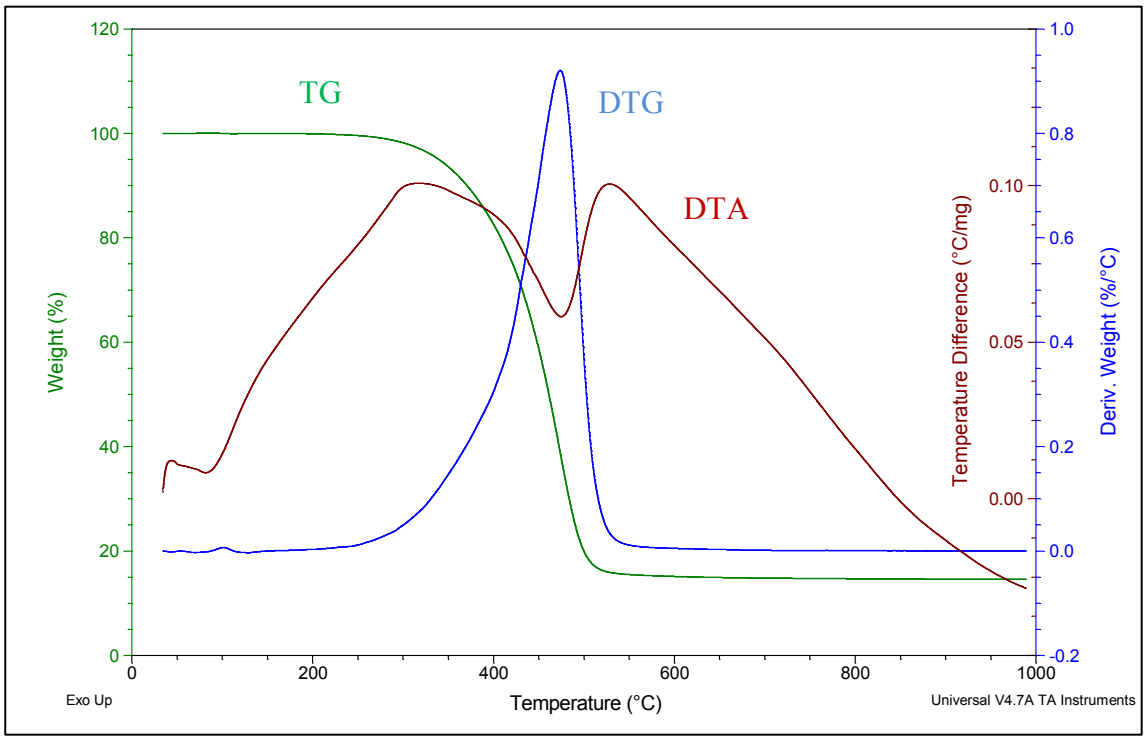

Figura 45. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% MMT Dellite em atmosfera de Nitrogênioio na razão de aquecimento de 20°C/min.

Na Figura 46 são apresentadas as curvas de TG, DTG e DTA da amostra de CAP 50-60 com 4% de SBS, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 20°C/min. A TG/DTG mostram um grande estágio de decomposição que se iniciou em 281°C, com uma perda de massa de 85%, e terminou em 565°C. O resíduo final da amostra na temperatura de 1000°C é de 15,1% da massa inicial. A DTA apresenta três eventos endotérmicos, o primeiro em 80°C, o segundo em 470°C e o terceiro em 500°C.

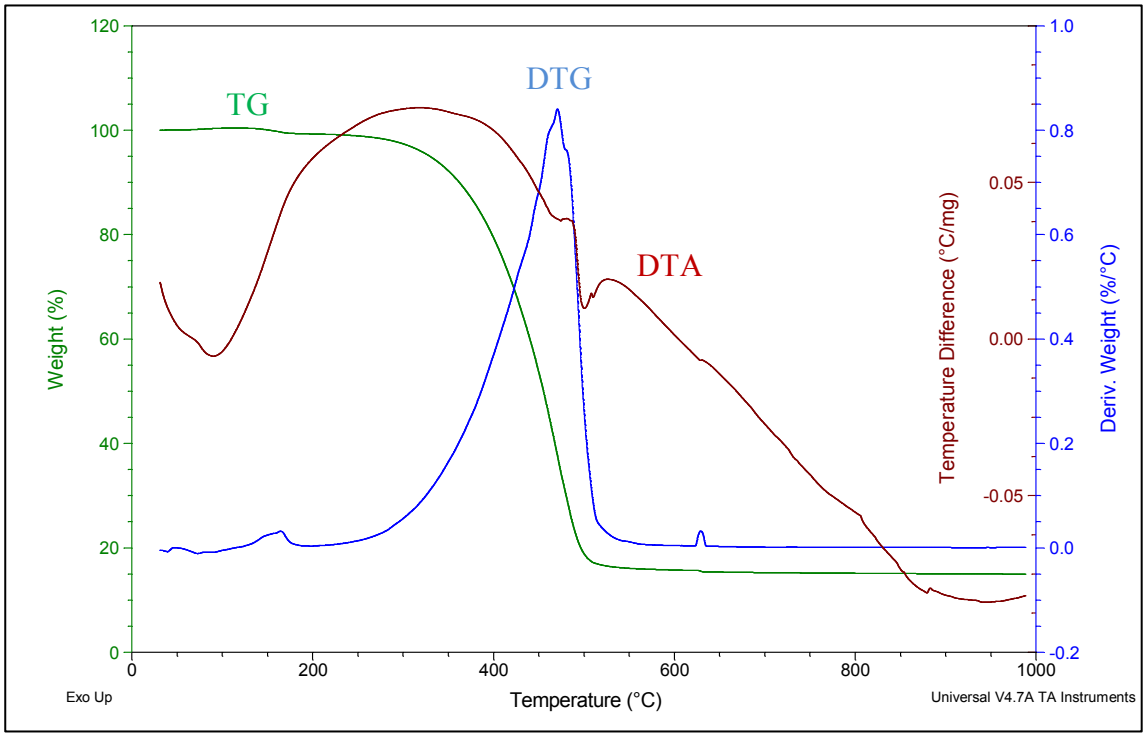

Figura 46. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% SBS em atmosfera de Nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.

As curvas de TG/DTG e DTA da amostra de CAP 50-60 com 4% SBS e xisto, em atmosfera de nitrogênio, e razão de aquecimento de 20°C/min, estão apresentadas na Figura 47. A TG/DTG mostram um grande estágio de decomposição da amostra que se iniciou na temperatura de 281°C, com perda de massa de 85%, terminando em 570°C. A massa residual de amostra na temperatura de 1000°C foi de 14,6%. A velocidade máxima de decomposição pode ser vista na curva de DTG na temperatura de 471°C. A DTA mostra que ocorrem três eventos endotérmicos nas temperaturas de 90°C, 460°C e 495°C.

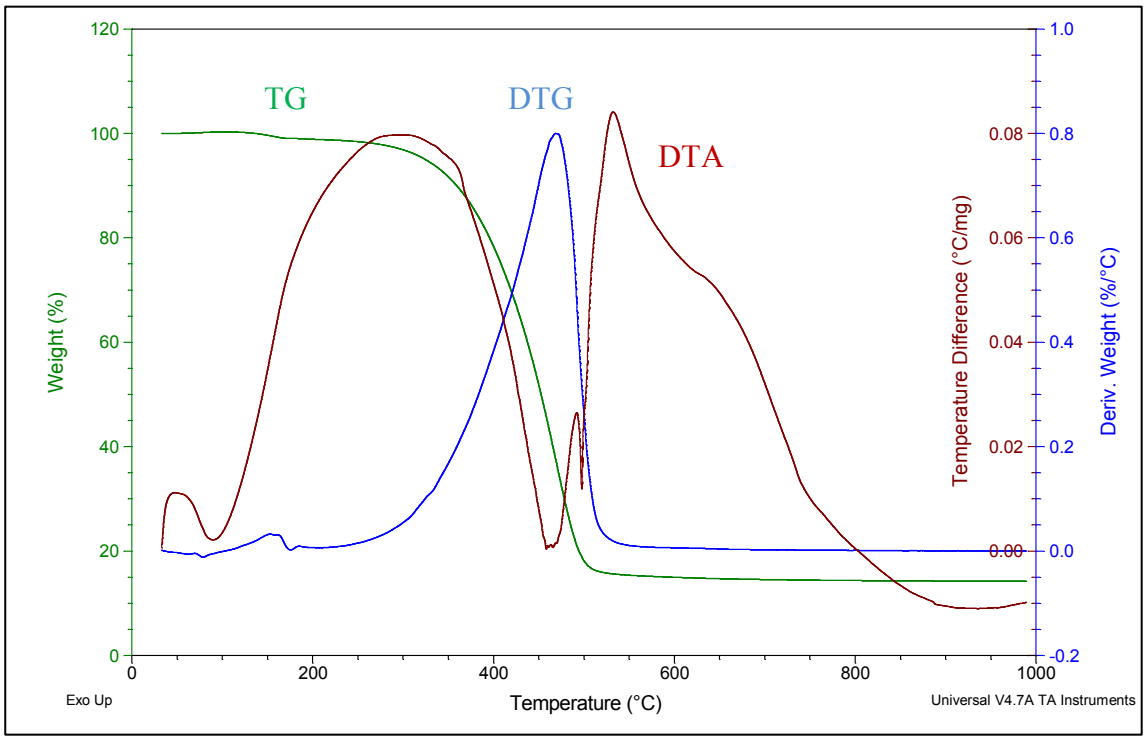

Figura 47. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP 4% SBS e xisto em atmosfera de Nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.

A Tabela 14 apresenta de forma resumida os resultados obtidos pelas curvas de TG/DTG das amostras, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 20°C/min. Comparando esses resultados verificou-se um comportamento similar de todas as amostras, onde um grande estágio de perda de massa é observado na faixa de temperatura 280-600°C. Nota-se que a estabilidade térmica das amostras com SBS (copolímero de estireno-butadieno-estireno) são inferiores às demais, com um $T_{inicial}$ de 281°C.

Tabela 14.Resumo dos resultados obtidos pelas curvas de TG/DTG obtidas em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 20°C/min.

AMOSTRA	Tinicial (°C)	Tfinal (°C)	Tmáx (°C)	Resíduo em 1000°C (%)
CAP 50-60	292	593	476	11,1
CAP c/ 2% MMT Cloisite	292	601	476	14,2
CAP c/ 2% MMT Dellite	294	596	478	10,6
CAP c/ 4% MMT Cloisite	292	578	476	15,1
CAP c/ 4% MMT Dellite	292	581	476	14,6
CAP c/ 4% SBS	281	565	471	15,1
CAP c/ 4% SBS e xisto	281	570	471	14,6

Na Figura 48 pode ser vista a influência da adição de montmorilonita Cloisite e Dellite na estabilidade térmica. Nota-se que o aumento do teor da MMT Cloisite não alterou a estabilidade térmica do CAP, nesta razão de aquecimento (20°C/min). Já a adição de 2% de MMT Dellite promove um leve aumento da estabilidade térmica ($T_{inicial}$=294°C) da amostra, porém esta estabilização não é mais observada quando o teor de MMT Dellite é elevado para 4%.

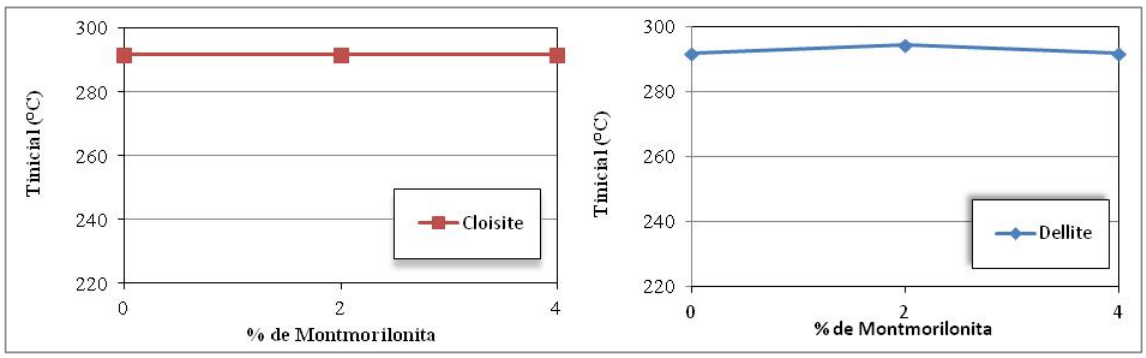

Figura 48. Influência da adição de montmorilonita Cloisite e Dellite na estabilidade térmica do CAP, em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 20°C/min.

6.1.5 LIGANTES ASFÁLTICOS (CAP) MODIFICADOS EM ATMOSFERA OXIDATIVA.

A Figura 49 apresenta as curvas de TG, DTG e DTA da amostra de CAP 50-60 com 2% de MMT Cloisite, realizada em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min. A curva de TG apresenta três estágios principais de decomposição nas temperaturas de 253°C ($T_{inicial}$), 400°C e 520°C. Além disto, verifica-se que a velocidade máxima de decomposição ocorreu em 580°C. O resíduo final da amostra na temperatura de 1000°C foi de 1,8%. A curva de DTA apresenta diversos eventos exotérmicos que ocorreram no intervalo de temperatura de 350°C a 550°C, devido à oxidação dos materiais orgânicos presentes na amostra analisada.

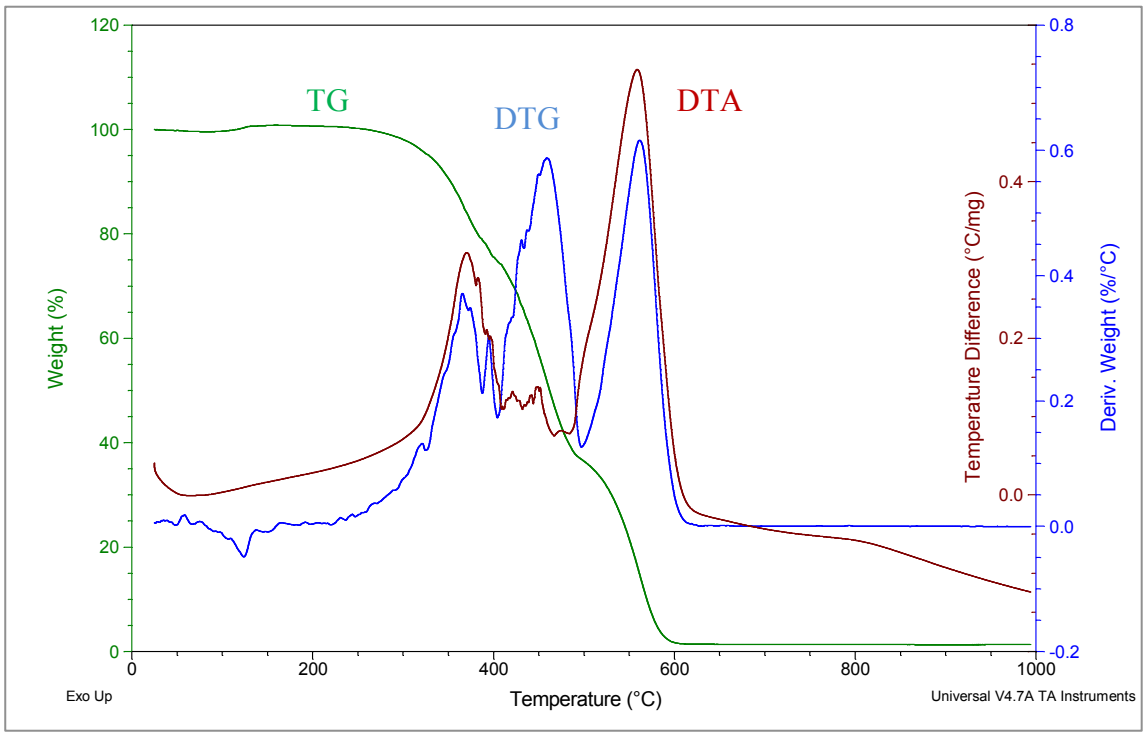

Figura 49. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP com 2%MMT Cloisite em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 50 apresenta as curvas da amostra CAP 50-60 com 2% de MMT Dellite, em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min, onde é possível observar nas curvas de TG/DTG diversos estágios de decomposição. Os principais estágios de decomposição ocorreram em 251°C ($T_{inicial}$), 400°C, 450°C e 520°C. O resíduo final da amostra na temperatura de 1000°C foi de 0,9%. A curva DTG mostra que a velocidade máxima de decomposição ocorreu em 465°C. A curva de DTA apresenta vários eventos exotérmicos nas temperaturas de 340°C, 420°C e 560°C, além de outros eventos pequenos.

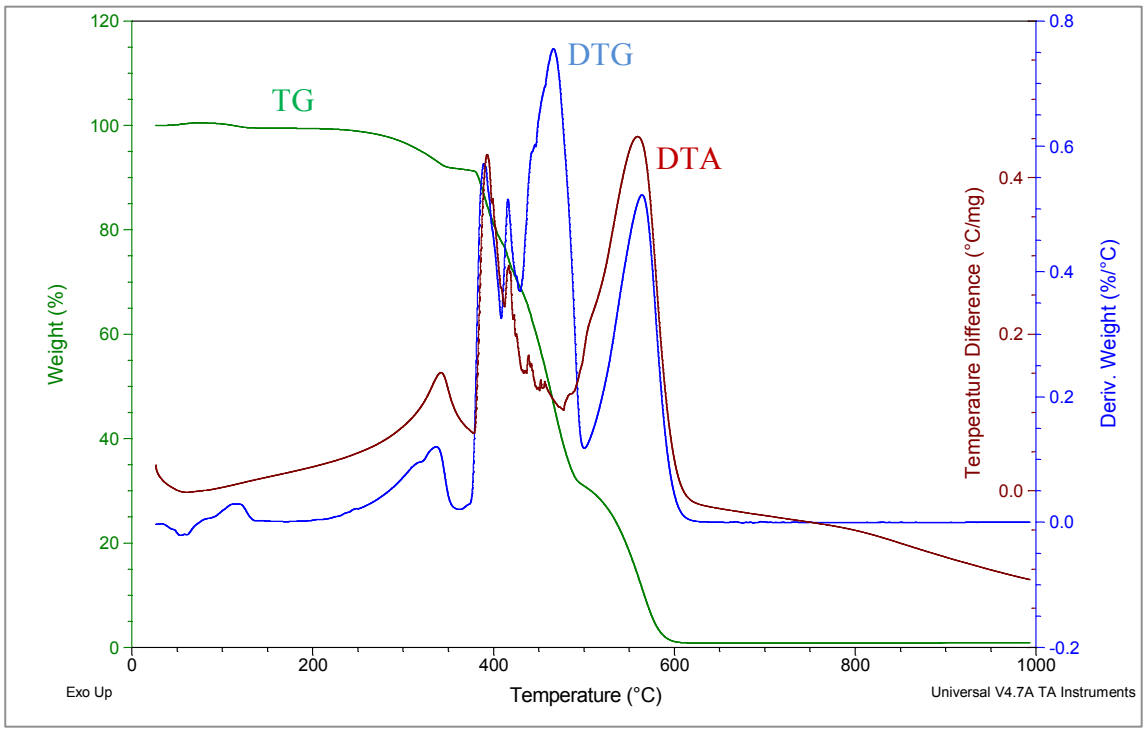

Figura 50. Curvas de TG/DTG e DTA para amostra CAP com 2%MMT Dellite em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 51 apresenta as curvas TG/DTG e DTA da amostra de CAP 50-60 com 4% de MMT Cloisite, em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min, onde é possível observar nas curvas de TG/DTG diversos estágios de decomposição. Os principais estágios de decomposição ocorreram em 263°C ($T_{inicial}$), 380°C e 520°C. O resíduo final da amostra na temperatura de 1000°C foi de 0,9%. A curva DTG mostra que a velocidade máxima de decomposição ocorreu em 466°C. A curva de DTA apresenta cinco eventos exotérmicos nas temperaturas de 330°C, 390°C, 420°C, 450°C e 570°, que ocorreram devido à oxidação dos materiais orgânicos que estão presentes na amostra analisada.

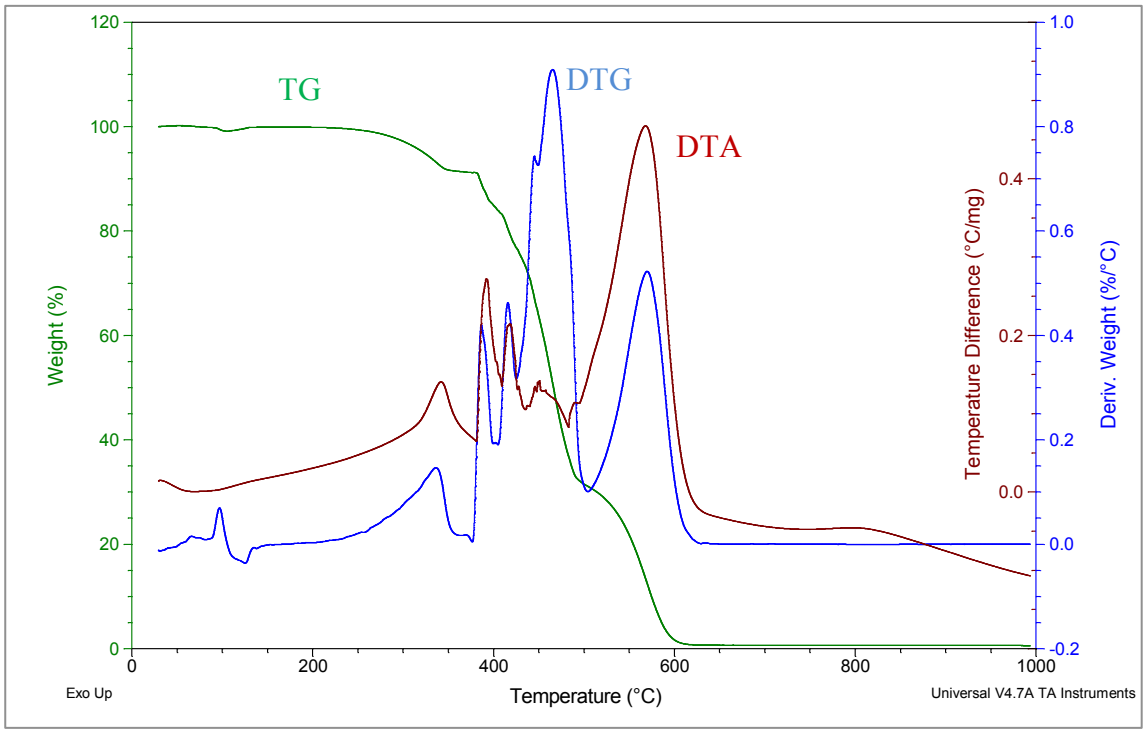

Figura 51. Curvas de TG/DTG e DTA da amostra CAP 4% MMT em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 52 refere-se à amostra de CAP 50-60 com 4% de MMT Dellite, em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min. Nas curvas TG/DTG foram observados três estágios de decomposição, o primeiro com início na temperatura de 263°C ($T_{inicial}$), o segundo em 370°C e o terceiro em 520°C. A quantidade de resíduo na temperatura de 1000°C foi de 1,8%. A velocidade máxima de decomposição ocorreu em 471°C, conforme pode ser visto na curva DTG. Na análise térmica diferencial observaram-se quatro eventos exotérmicos, em 350°C, 420°C, 480°C e 600°C.

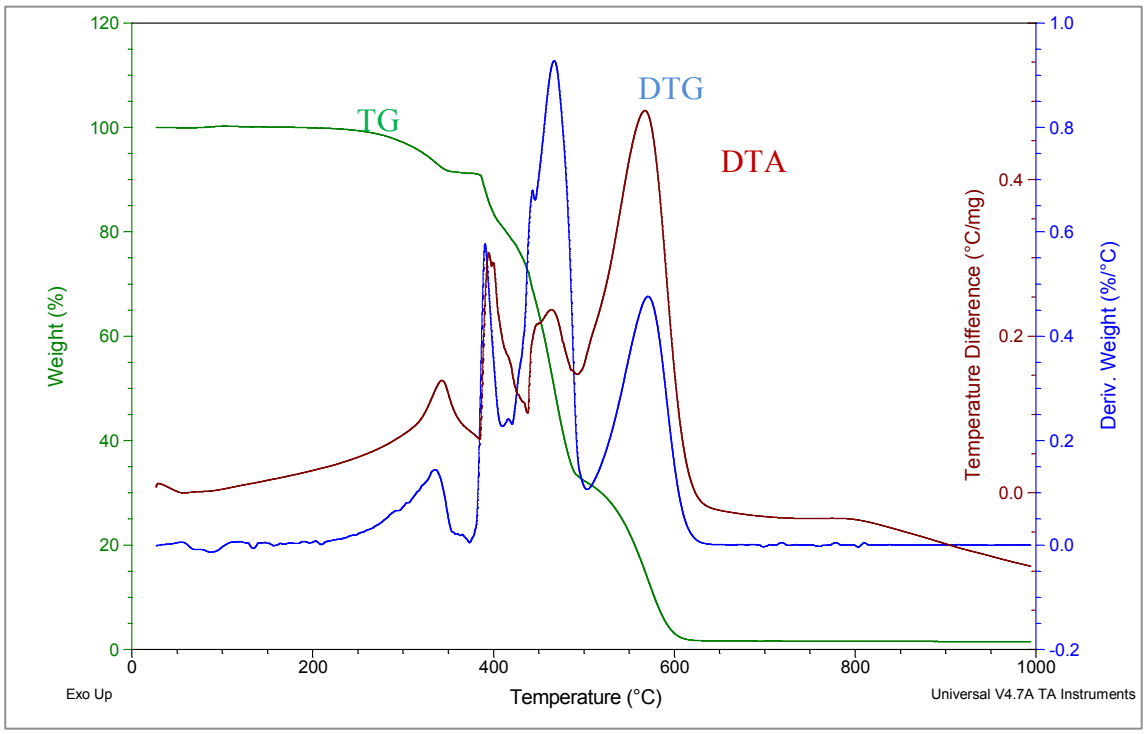

Figura 52. Curvas de TG/DTG e DTA da amostra CAP 4% MMT Dellite em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 53 exibe as curvas de TG/DTG da amostra de CAP 50-60 com 4% de SBS, em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min. As curvas de TG/DTG exibem a presença de três estágios principais de decomposição do material orgânico presente na amostra. A temperatura inicial de decomposição ocorreu em 243°C, enquanto os demais estágios ocorreram nas temperaturas de 380° e 500°. Na curva DTG observa-se que a velocidade máxima de decomposição ocorreu em 552°C. A análise térmica diferencial apresentou vários eventos exotérmicos que ocorreram devido à oxidação dos compostos orgânicos na presença de ar, o primeiro em 350°C e o último em 550°C. Não foi possível detectar a presença de resíduo na temperatura de 1000°C pela termogravimetria.

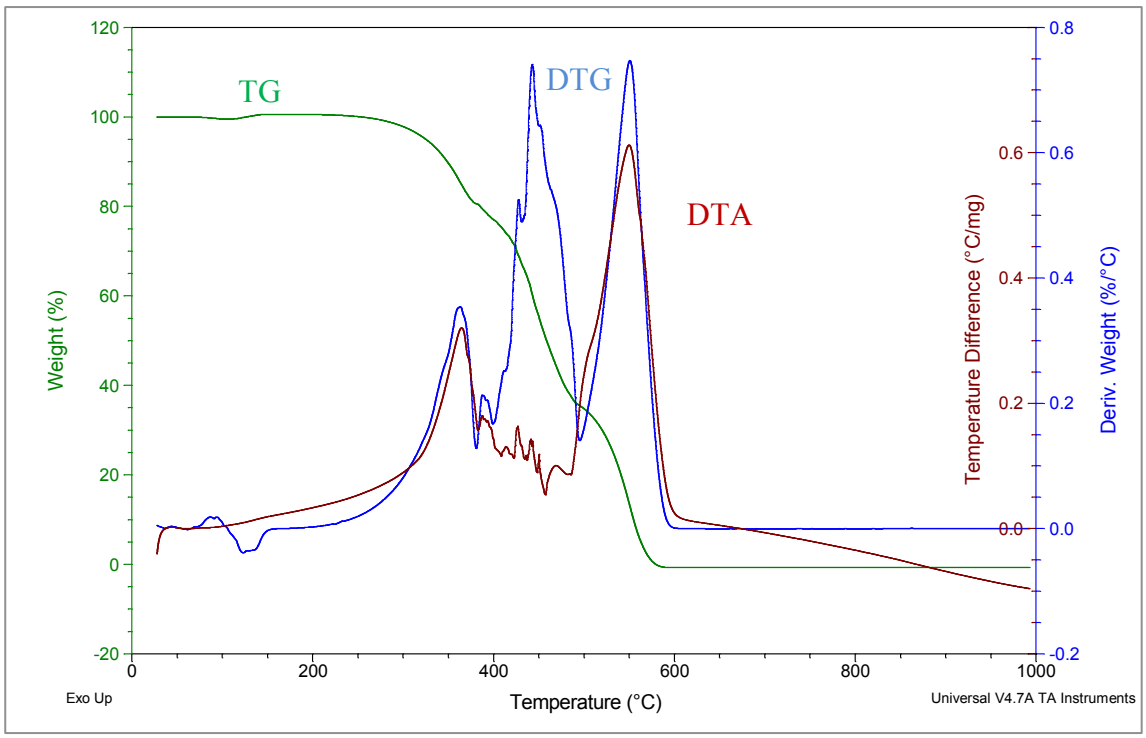

Figura 53. Curvas de TG/DTG e DTA da amostra CAP 4% SBS em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 54, referente à amostra de CAP 50-60 com 4% de SBS e xisto, em atmosfera de ar, mostra três estágios principais de decomposição na curva TG. O primeiro estágio de decomposição teve início em torno de 246°C ($T_{inicial}$), o segundo estágio em 380°C e o terceiro estágio em 500°C. A curva de DTG mostra que a velocidade máxima de decomposição ocorreu em 550°C. Pela curva DTA observaram-se diversos eventos exotérmicos, o primeiro evento em 380°C e o último em 550°C, decorrentes da oxidação do material orgânico. Não foi possível detectar a presença de resíduo na temperatura de 1000°C pela análise térmica.

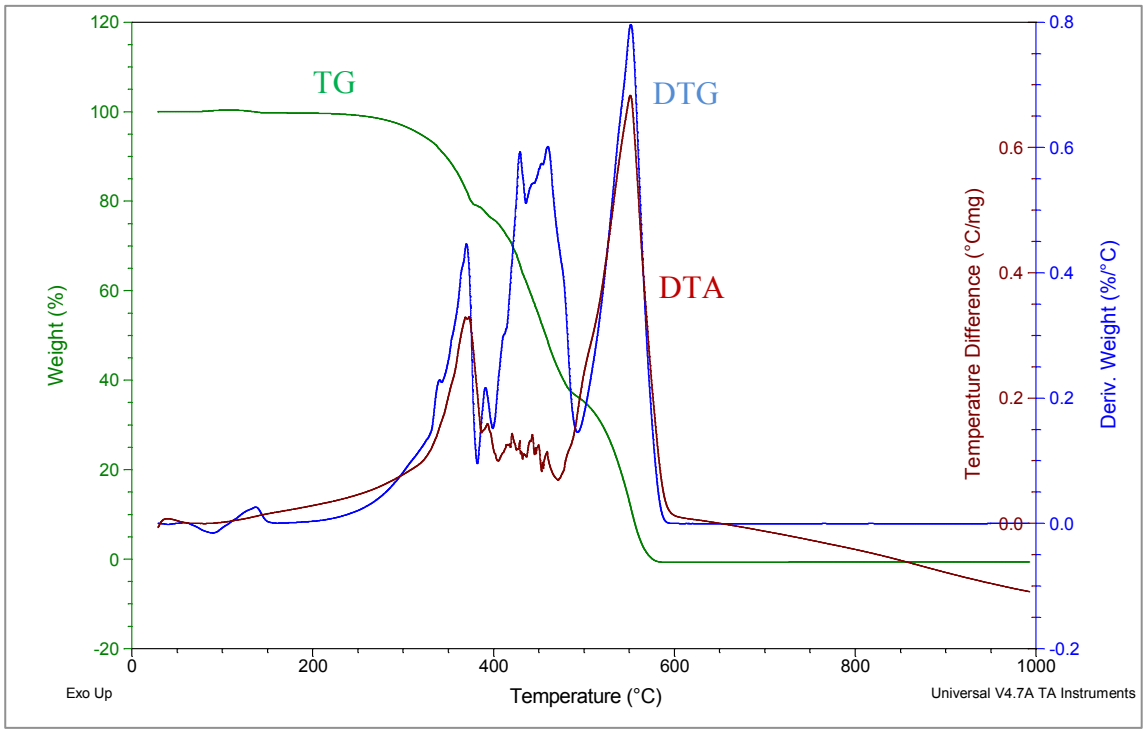

Figura 54. Curvas de TG/DTG e DTA da amostra CAP 4% SBS e xisto em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min.

A Tabela 15 apresenta de forma resumida os resultados obtidos pelas curvas de TG/DTG das amostras em atmosfera oxidativa, na razão de aquecimento de 10°C/min. As curvas apresentaram diversos estágios de decomposição, diferentemente do observado nas análises feitas em atmosfera inerte. Este comportamento pode ser explicado pela oxidação da amostra e decomposição mais rápida dos produtos.

Em atmosfera oxidativa e razão de aquecimento de 10°C/min, a termogravimetria revela que todas as amostras modificadas são mais estáveis que a amostra CAP 50-60 sem modificador ($T_{inicial}$= 240°C). Dentre as amostras avaliadas em atmosfera oxidativa, a amostra com 4% de MMT Cloisite e Dellite são as que apresentam maior estabilidade, com $T_{inicial}$ em 263°C.

As amostras com montmorilonita organomodificadas apresentaram resíduos na temperatura de 1000°C, devido à presença do material inorgânico (silicatos) adicionado ao CAP.

Tabela 15. Resumo dos resultados obtidos pelas curvas de TG/DTG, em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min.

AMOSTRA	Tinicial (°C)	Tfinal (°C)	Tmáx (°C)	Resíduo em 1000°C (%)
CAP 50-60	240	N.D.	N.D.	N.D.
CAP c/ 2% MMT Cloisite	253	624	563	1,8
CAP c/ 2% MMT Dellite	251	621	568	0,9
CAP c/ 4% MMT Cloisite	263	627	465	0,9
CAP c/ 4% MMT Dellite	263	634	471	1,8
CAP c/ 4% SBS	243	598	552	N.D.
CAP c/ 4% SBS e xisto	246	552	598	N.D.

N.D. – Não detectado

A Figura 55 mostra a influência da adição de montmorilonita Cloisite e Dellite na estabilidade térmica do CAP 50-60, em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min. Comparando a estabilidade térmica das amostras com montmorilonita Cloisite e Dellite com um teor de 0% (CAP 50-60 sem modificador), 2% e 4%, nota-se que o aumento do teor das MMT Cloisite e Dellite promoveu o aumento da estabilidade térmica, ou seja, um aumento da temperatura inicial de decomposição ($T_{inicial}$). Em atmosfera oxidativa, portanto, quanto maior o teor de MMT adicionado, maior a estabilidade térmica.

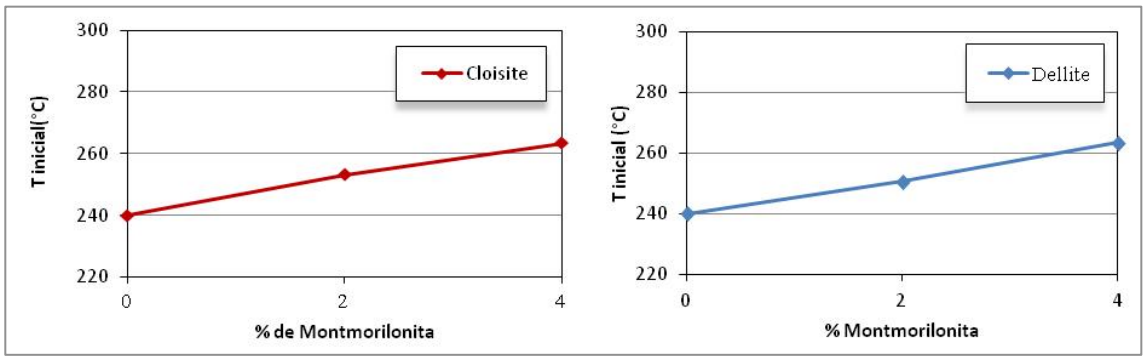

Figura 55. Influência da adição de montmorilonita Cloisite e Dellite na estabilidade térmica do CAP, em atmosfera de ar, na razão de aquecimento de 10°C/min.

6.1.6 ANÁLISE COMPARATIVA DOS RESÍDUOS FINAIS OBSERVADOS PELAS CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA EM ATMOSFERA INERTE E OXIDATIVA.

A comparação das curvas de TG das amostras na atmosfera de nitrogênio e ar, na razão de aquecimento de 10°C/min foi realizada a fim de se avaliar a quantidade de resíduo carbonoso observado em 1000°C.

A Figura 56 apresenta a comparação das curvas de TG da amostra CAP 50-60 com 2% de MMT Cloisite em atmosfera de ar e nitrogênio. As curvas mostram que os resíduos finais em atmosferas de nitrogênio e ar foram de 14,6% e 1,8%, respectivamente, em relação a massa inicial das amostras. Esta grande diferença na quantidade de resíduo final pode ser atribuída à pirólise da amostra em atmosfera inerte, que leva à decomposição e/ou volatização com formação de resíduo carbonoso. Na atmosfera oxidativa de ar todo material orgânico decomposto sofre oxidação e se volatiliza. O resíduo final observado na curva de TG em ar está associado apenas a montmorilonita organomodificada, que possui compostos inorgânicos que não se decompõem até a temperatura de 1000°C. A quantidade de resíduo carbonoso formado na atmosfera inerte pode, portanto, ser calculado a partir da diferença entre a quantidade de resíduo final da amostra em atmosfera inerte e oxidativa. Deste modo, a quantidade de resíduo carbonoso da amostra de CAP 50-60 com 2% de montmorilonita Cloisite, a 1000°C, foi igual a 12,8%.

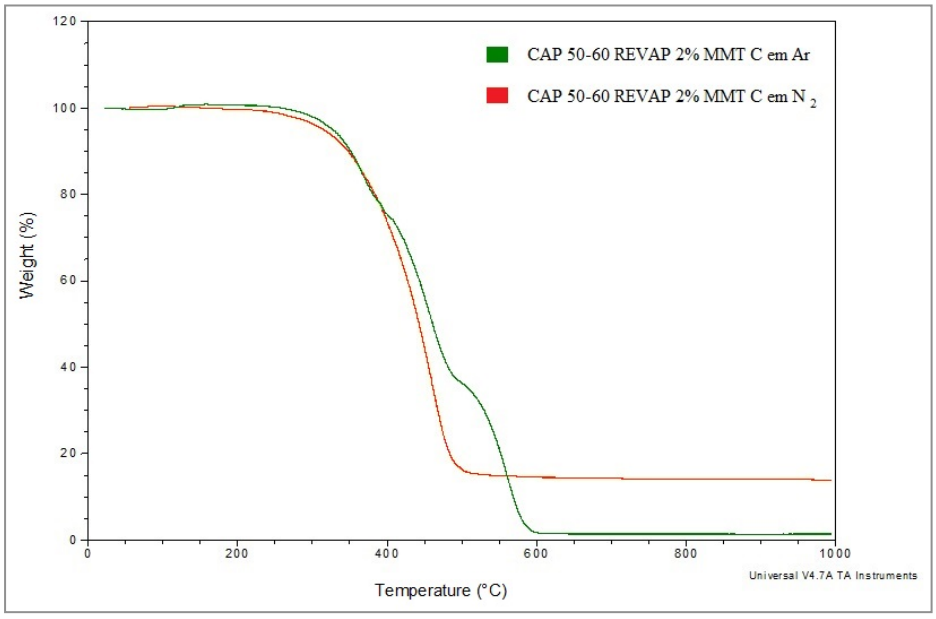

Figura 56. Comparação das curvas de TG da amostra CAP 2% MMT Cloisite na atmosfera de ar e nitrogênio.

A Figura 57 apresenta a comparação das curvas de TG da amostra CAP com 2% de montmorilonita Dellite em atmosfera de ar e nitrogênio. Estas curvas mostram que o resíduo final em atmosfera de nitrogênio foi de 12,0%, enquanto que em atmosfera de ar apenas 0,9% da massa inicial da amostra resultou em resíduo a 1000°C. Como o resíduo observado na curva de TG em ar está associado à montmorilonita organomodificada, podemos inferir que a quantidade de resíduo carbonoso em atmosfera inerte desta amostra de CAP com 2% de montmorilonita Dellite foi igual a 11,1%.

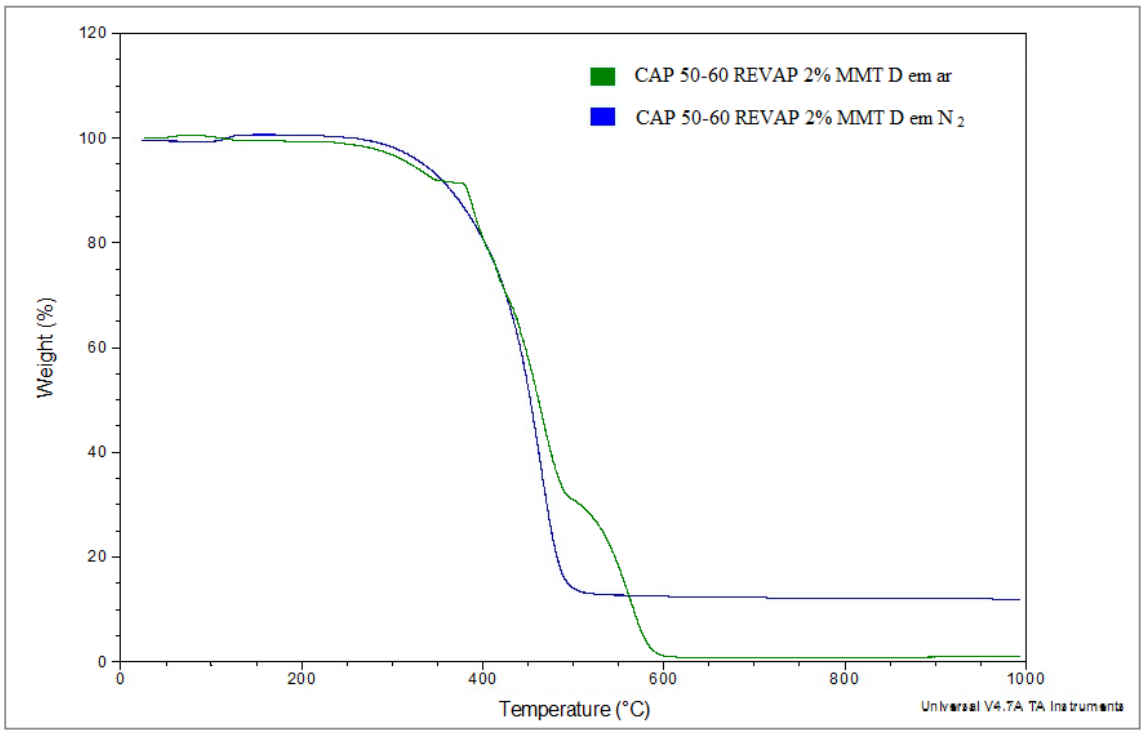

Figura 57. Comparação das curvas de TG da amostra CAP 2% MMT Dellite na atmosfera de ar e Nitrogênio.

A Figura 58 exibe a comparação das curvas de TG da amostra CAP com 4% de montmorilonita Cloisite em atmosfera de ar e nitrogênio. Estas curvas mostram que os resíduos finais em atmosferas de nitrogênio e ar foram de 15,9% e 0,9%, respectivamente, em relação à massa inicial das amostras. A quantidade de resíduo carbonoso desta amostra formado em atmosfera inerte, calculado a partir da diferença entre a quantidade de resíduo final da amostra em atmosfera inerte e oxidativa, foi igual a 15,0% da massa inicial.

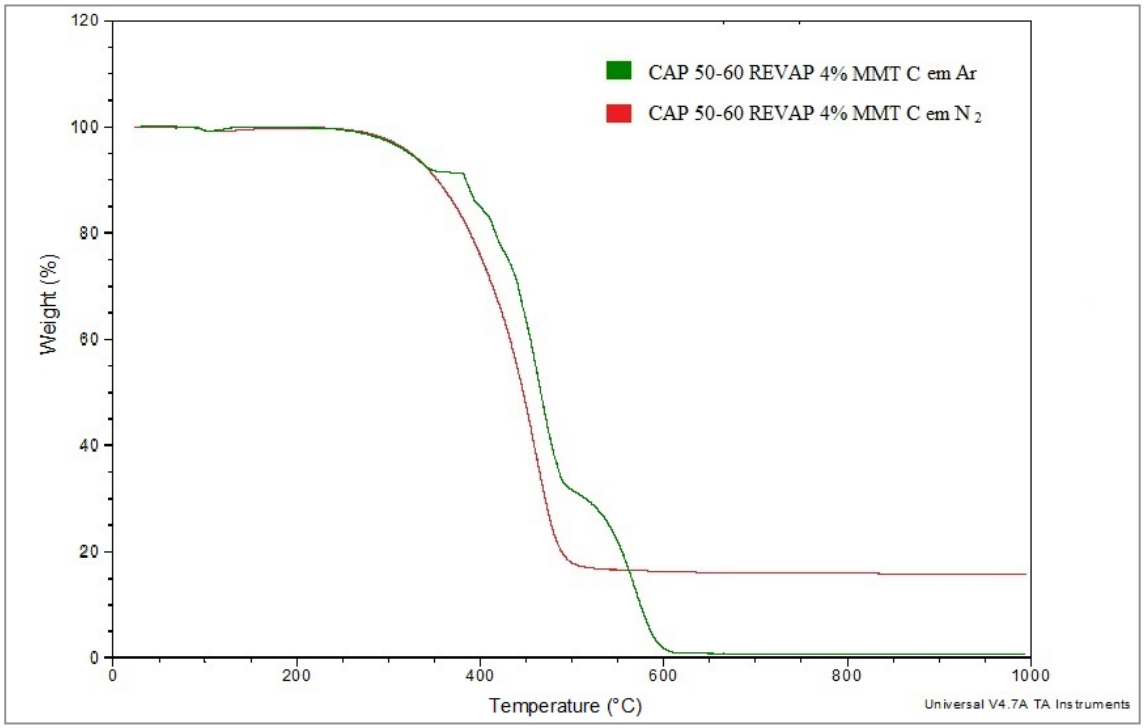

Figura 58. Comparação das curvas de TG da amostra CAP 4% MMT Cloisite na atmosfera de ar e Nitrogênio.

A Figura 59 apresenta a comparação das curvas de TG da amostra CAP com 4% de montmorilonita Dellite em atmosfera de ar e nitrogênio. Estas curvas mostram que o resíduo final em atmosfera de nitrogênio foi de 14,2%, enquanto que atmosfera oxidativa 1,8% da massa inicial resultou em resíduo a 1000°C. A quantidade de resíduo carbonoso desta amostra de CAP 50-60, desconsiderando a massa residual de montmorilonita organomodificada, foi igual a 12,4%

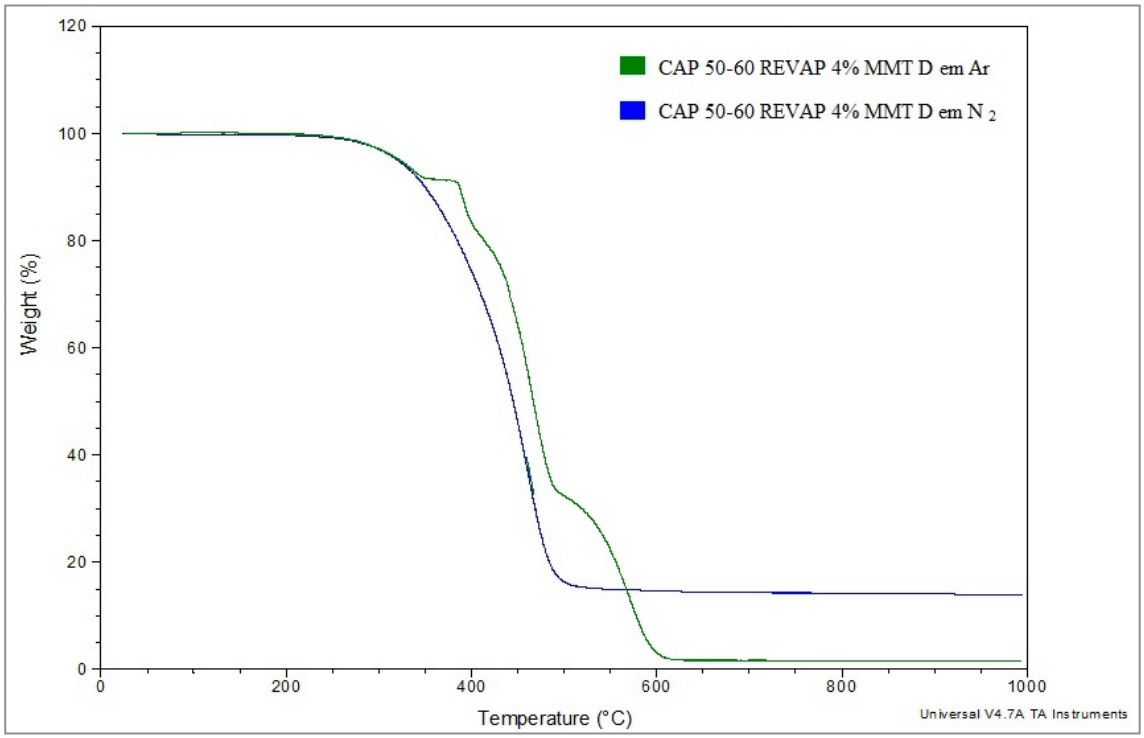

Figura 59. Comparação das curvas de TG da amostra CAP 4% MMT Dellite, em atmosfera de ar e Nitrogênio.

Como relatado anteriormente, não foi possível fazer a comparação do resíduo formado a partir da amostra de CAP 50-60 sem modificador, pois a análise em atmosfera de ar apresentou diversos ruídos.

A Tabela 16 mostra o resumo dos resíduos observados de todas as amostras, obtidos em nitrogênio e ar, assim como o resíduo carbonoso calculado a partir da diferença ente o resíduo em atmosfera de nitrogênio (Res. em N_2) e o resíduo em atmosfera de ar (Res. em ar). Nota-se que a menor quantidade de resíduo carbonoso observado foi de 11,1%, referente à amostra de CAP 50-60 com 2% MMT Dellite. Um maior teor de resíduo carbonoso é observado para a amostra de CAP 50-60 com 4% de MMT Cloisite, 15,1%. Uma possível explicação para a maior quantidade de resíduo carbonoso é o favorecimento do craqueamento frente à volatilização da amostra, promovido pela presença da montmorilonita Cloisite a 4%.

As amostras modificadas com SBS (copolímero estireno-butadieno-estireno) não apresentaram resíduo detectável por esta técnica na temperatura de 1000°C, em atmosfera oxidativa. Esta ausência de resíduo final pode ser explicada pelo fato do modificador ser formado por material orgânico, que se decompõe, oxida e volatiliza totalmente. Logo, a quantidade de resíduo detectado por TG em atmosfera inerte corresponde à quantidade de resíduo carbonoso presente nestas amostras.

Tabela 16. Resumo dos resíduos observados pela curva de TG das amostras de CAP, e atmosfera de nitrogênio e ar, na razão de aquecimento de 10°C/min

Amostra	**% Resíduo**		**Resíduo Carbonoso (Res. em N_2 - Res. em ar)**
	N_2	**ar**	
50-60	8,0	N.D.[1]	N.D.[1]
2% MMT Cloisite	14,2	1,8	12,4
2% MMT Dellite	12,0	0,9	11,1
4% MMT Cloisite	15,9	0,9	15,1
4% MMT Dellite	14,2	1,8	12,4
4% SBS	12,8	0,0	12,8
4% SBS + Xisto	12,4	0,0	12,4

[1] N.D.: Não definido.

6.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A análise do planejamento experimental estatístico foi realizado através do software *Statistica 7.0* para determinar qual variável, percentual de montmorilonita ou razão de aquecimento, exerceu maior influência sobre a temperatura inicial de decomposição ($T_{inicial}$). O planejamento experimental foi realizado para as amostras contendo Montmorilonita Cloisite e para as amostras com Montmorilonita Dellite. As Tabela 17 e Tabela 18 mostram, respectivamente, os dados obtidospara o CAP 50-60 com MMT Cloisite e MMT Dellite e os resultados de temperatura inicial de decomposição obtidos para os níveis e fatores avaliados, pela curva de DTG.

Tabela 17. Dados para o CAP 50-60 com MMT Cloisite e os resultados de temperatura inicial de decomposição obtidos para os níveis e fatores avaliados, pela curva de DTG.

Experimento	Teor de MMT Cloisite no CAP	Razão de Aquecimento	Temperatura inicial de decomposição (°C)
1	**4%**	**20°C/min**	**292**
2	**2%**	**20°C/min**	**292**
3	**0%**	**20°C/min**	**292**
4	**4%**	**10°C/min**	**279**
5	**2%**	**10°C/min**	**276**
6	**0%**	**10°C/min**	**271**
7	**4%**	**5°C/min**	**263**
8	**2%**	**5°C/min**	**256**
9	**0%**	**5°C/min**	**238**

Tabela 18. Dados para o CAP 50-60 com MMT Dellite e os resultados de temperatura inicial de decomposição obtidos para os níveis e fatores avaliados, pela curva de DTG.

Experimento	Teor de MMT Dellite no CAP	Razão de Aquecimento	Temperatura inicial de decomposição (°C)
1	**4%**	**20°C/min**	**292**
2	**2%**	**20°C/min**	**294**
3	**0%**	**20°C/min**	**292**
4	**4%**	**10°C/min**	**274**
5	**2%**	**10°C/min**	**276**
6	**0%**	**10°C/min**	**271**
7	**4%**	**5°C/min**	**261**
8	**2%**	**5°C/min**	**266**
9	**0%**	**5°C/min**	**238**

A partir da aplicação da análise de variância (ANOVA) e probabilidade estatística (p=0,05) aos resultados obtidos com o planejamento de experimento foi construído o gráfico de Pareto para determinar a influência dos fatores e suas interações no sistema. Na Figura 60, observa-se que o teor de montmorilonita Cloisite no CAP 50-60 e a razão de aquecimento não apresentaram significância estatística na temperatura inicial de decomposição, assim como a interação entre esses fatores. A tabela ANOVA para a $T_{inicial}$ apresentou coeficiente de correlação igual a 0,9912, mostrando que 99% dos dados foram explicados pelo modelo proposto.

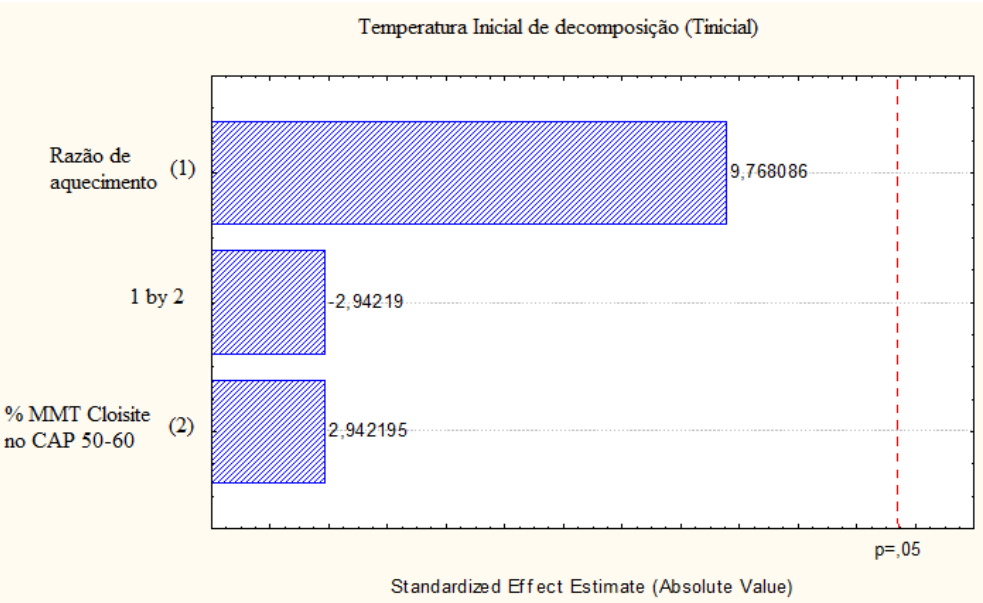

Figura 60. Gráfico de Pareto utilizado para determinar a influência dos fatores (razão de aquecimento e teor de MMT Cloisite) na resposta ($T_{inicial}$).

Na Figura 61, observa-se que o teor de montmorilonita Dellite no CAP 50-60 e a razão de aquecimento também não apresentaram significância estatística na temperatura inicial de decomposição, assim como a interação entre esses fatores.

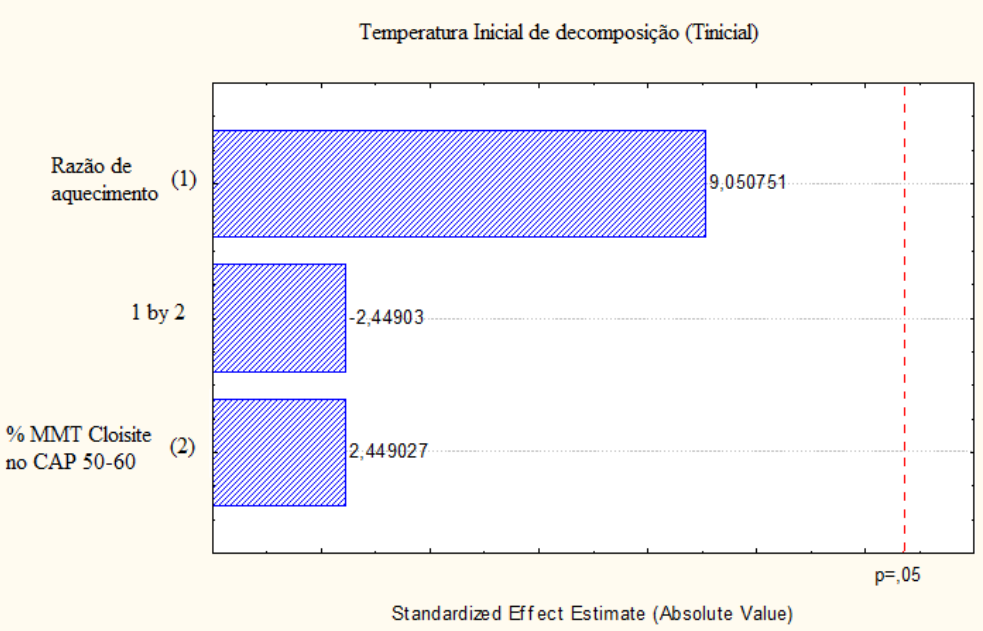

Figura 61. Gráfico de Pareto utilizado para determinar a influência dos fatores (razão de aquecimento e teor de MMT Dellite) na resposta ($T_{inicial}$).

6.3 REOLOGIA

O estudo reológico do ligante asfáltico foi realizado com o objetivo de investigar a influência da adição de nanoargilas (MMT Cloisite e Dellite) nas propriedades do ligante asfáltico CAP 50-60. Foram avaliados o módulo elástico (G'), o módulo viscoso (G"), o módulo complexo (G*) e o ângulo de fase (δ) em função da frequência.

A relação entre os módulos elástico (G') e viscoso (G") e a frequência foi obtida pelos de ensaios de varredura de frequência, de 0,1 – 40Hz, nas temperaturas de 10, 25 e 40°C, para o CAP 50-60 sem modificador e os modificados com nanoargilas. As curvas de G'e G" versus a frequência para amostra de CAP 50-60 sem modificador, Figura 62, mostra que na temperatura de 10°C, a baixas frequências, o ligante asfáltico apresentou um comportamento predominantemente viscoso, com maiores valores de G" em relação a G'. Em frequências superiores a 2 Hz, nota-se que o comportamento predominante do CAP 50-60 passa a ser o elástico (G' - módulo elástico), na temperatura de 10°C. Nas temperaturas de 25 e 40°C, o comportamento da amostra de CAP 50-60, em todo o intervalo de frequência avaliado, foi predominantemente viscoso (G" > G').

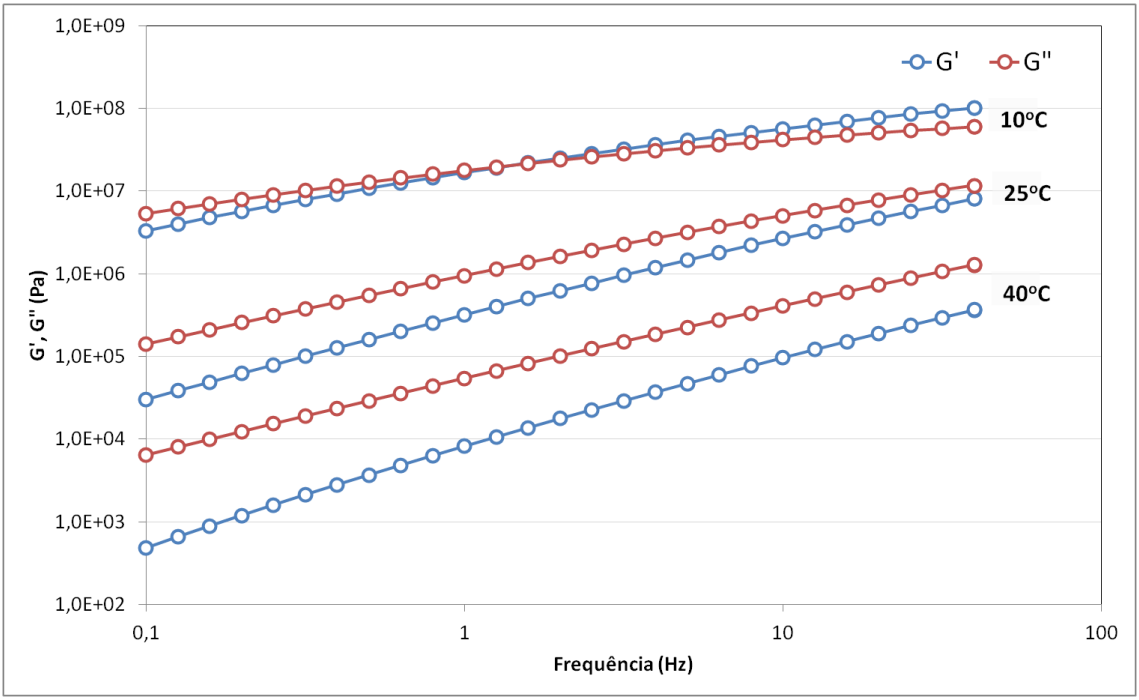

Figura 62. G' e G" versus frequência para a amostra de CAP 50-60 nas temperaturas de 10, 25 e 40ºC.

Na Figura 63, as curvas de reologia (G',G" *vs* f) da amostra de CAP 50-60 com 4% de montmorilonita Cloisite mostraram na temperatura de 10°C um comportamento predominantemente viscoso (G" > G'), que é alterado a partir da frequência de 2Hz, onde é possível observar uma mudança para um comportamento predominantemente elástico (G' > G"). No intervalo de frequência avaliado, nota-se que a amostra de CAP com 4% MMT Cloisite, nas temperaturas de 25 e 40°C, também apresentam um comportamento predominantemente viscoso. Este mesmo comportamento foi observado para o CAP 50-60 sem modificador.

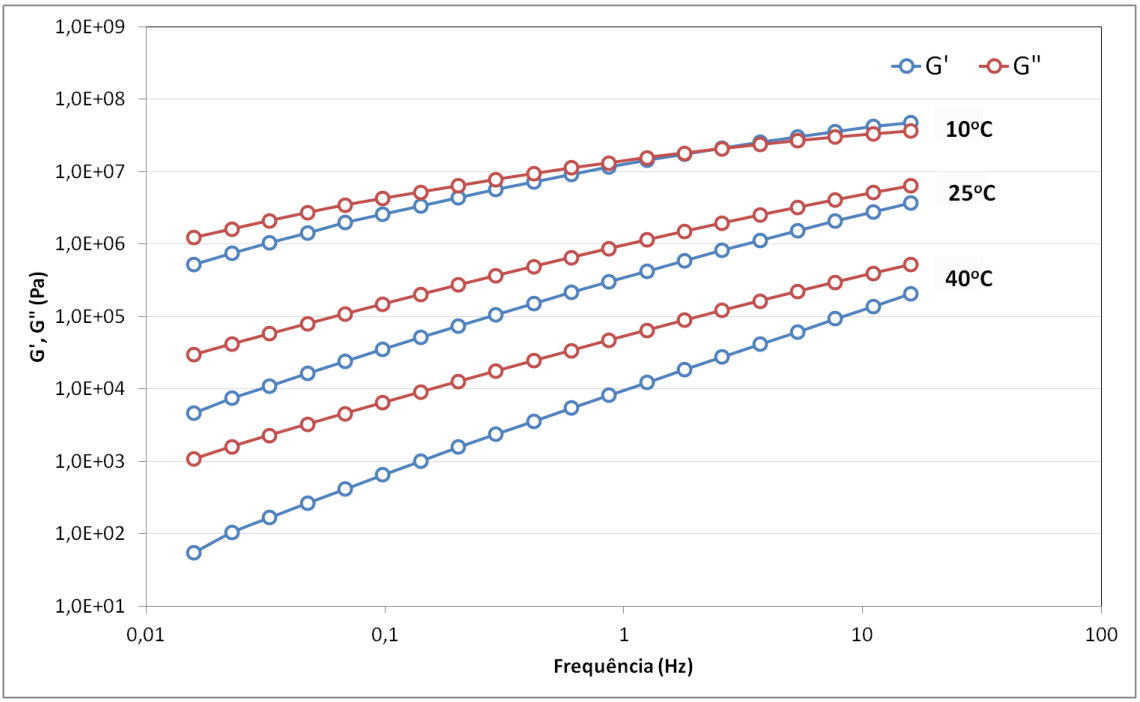

Figura 63. G' e G" versus frequência para a amostra de CAP com 4% de MMT Cloisite, nas temperaturas de 10, 25 e 40ºC.

Na Figura 64 as curvas de reologia (G',G" *vs* f) da amostra de CAP com 4% de montmorilonita Dellite, na temperatura de 10°C, revelaram que a amostra possui um comportamento predominantemente viscoso até a frequência de 0,4 Hz, porém acima desta frequência observou-se uma mudança no comportamento da amostra, que passou a ter um comportamento mais elástico do que viscoso. No intervalo de frequência avaliado, nota-se que a amostra de CAP com 4% MMT Cloisite, nas temperaturas de 25 e 40°C, apresentam um comportamento predominantemente viscoso (G" > G').

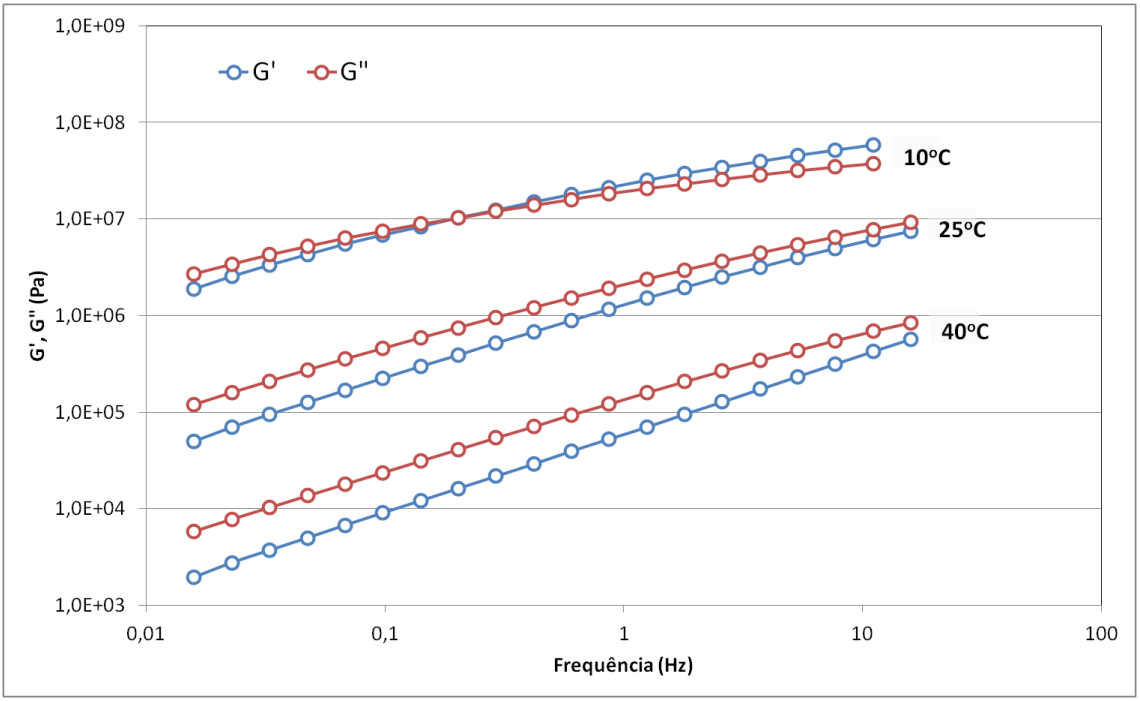

Figura 64. G' e G" versus frequência para a amostra de CAP com 4% de MMT Dellite, nas temperaturas de 10, 25 e 40ºC.

A Figura 65 mostra a sobreposição das curvas reológicas do CAP 50-60 e do CAP com 4% de MMT Cloisite (G' e G" versus frequência), nas temperaturas de 10, 25 e 40ºC, onde ambas as amostras apresentaram comportamentos reológicos muito semelhantes. Nas temperaturas de 25 e 40°C, o comportamento das amostras de CAP 50-60 e CAP com 4% de MMT Cloisite, em todo o intervalo de frequência avaliado, foi predominantemente viscoso (G" > G'). Porém na temperatura de 10°C, a baixas frequências, o CAP 50-60 e o CAP com 4% de MMT Cloisite apresentaram um comportamento predominantemente viscoso, com maiores valores de G" em relação a G' e passaram a ter um comportamento predominantemente elástico em frequências superiores a 2 Hz.

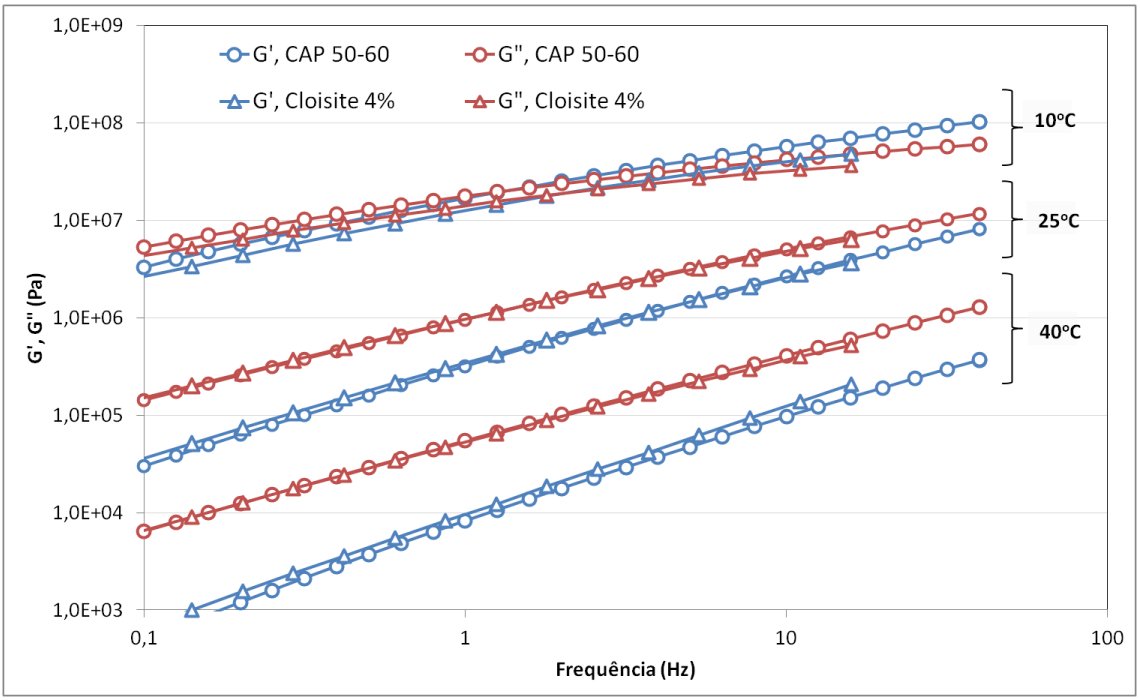

Figura 65. . G' e G" versus frequência nas temperaturas de 10, 25 e 40ºC , para as amostra de CAP 50-60 e com 4% de MMT Cloisite.

A Figura 66 apresenta a sobreposição das curvas de CAP 50-60 e CAP com 4% de MMT Dellite. Nota-se que o CAP 50-60, na temperatura de 10°C, apresenta uma transição do comportamento viscoso para o comportamento elástico em frequências superiores a 2 Hz, já o CAP com 4% MMT Dellite passa a ter um comportamento elástico em frequências superiores a 0,4 Hz. Pode-se também observar que nas temperaturas de 25°C e 40°C as amostras de ligante asfáltico com e sem modificador apresentam comportamento predominantemente viscoso, porém na presença de 4% MMT Dellite os valores de G' e G" são mais elevados do que a amostra de CAP 50-60 sem modificador.

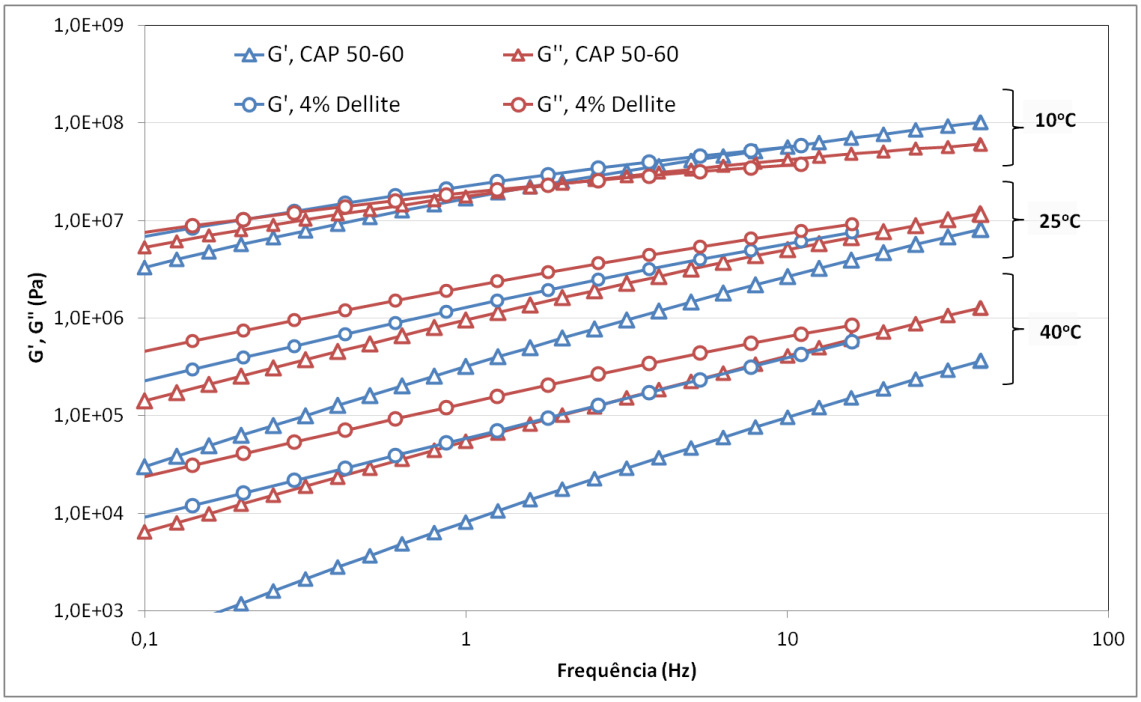

Figura 66. G' e G" versus frequência nas temperaturas de 10, 25 e 40ºC para as amostra de CAP 50-60 e com 4% de MMT Cloisite.

A Figura 67 expressa a relação entre o módulo complexo (G*) e a frequência (f), em diferentes temperaturas, da amostra de CAP 50-60 sem modificador. Nesta análise foi realizada uma varredura de frequência de 0,1 – 40 Hz no intervalo de temperatura de 10-60°C, com uma variação de 5°C entre as temperaturas de análise. Nota-se que o módulo complexo aumenta com a redução da temperatura.

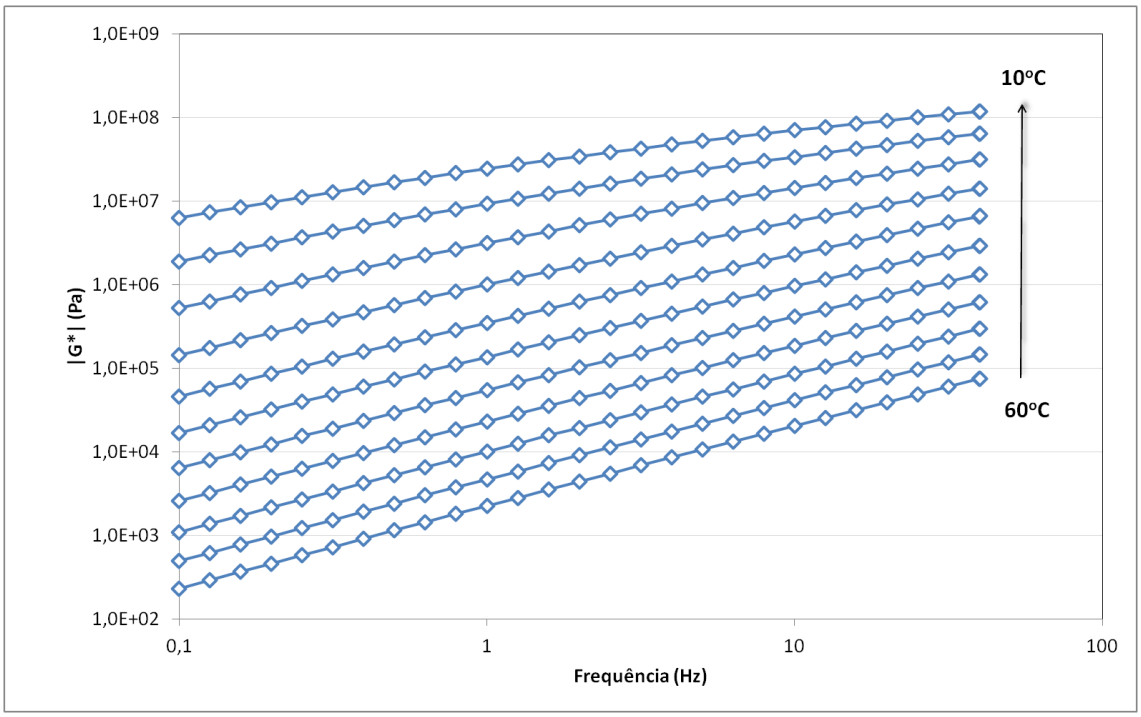

Figura 67. G* versus frequênca da amostra CAP 50-60 na faixa de temperatura de 10°C - 60°C.

A Figura 68 apresenta as curvas de ângulo de fase (δ) em função da frequência da amostra CAP 50-60 sem modificador, no intervalo de temperatura de 10-60°C, com uma variação de 5°C entre as temperaturas de análise. Observa-se que o ângulo de fase diminui com a redução da temperatura, mostrando um comportamento elástico mais acentuado na temperatura de 10°C do que a 60°C (faixa de temperatura que ocorre no pavimento no Brasil).

Um aumento do módulo complexo (G*) associado a diminuição do ângulo de fase (δ) mostra que ocorreu aumento do módulo de armazenamento (G') com a redução da temperatura indicando que o CAP 50-60 possui maior rigidez e elasticidade em temperaturas mais baixas, tornando-se mais resistente à deformação permanente.

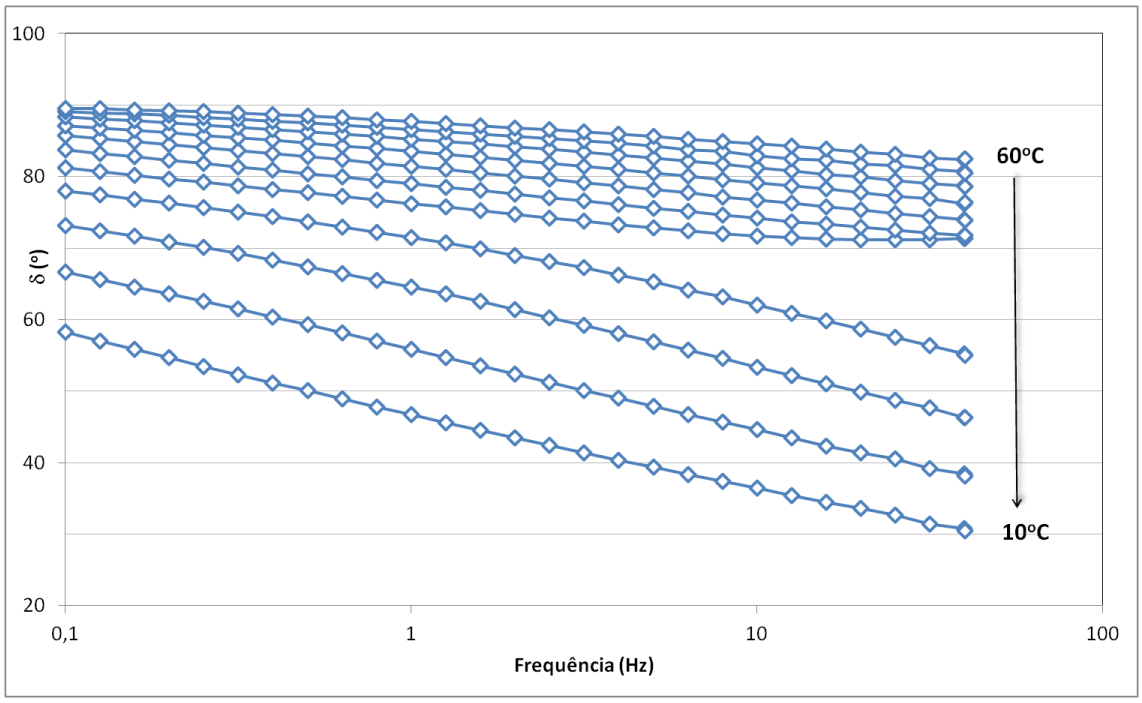

Figura 68. Ângulo de fase (δ) versus frequência da amostra CAP 50-60 na faixa de temperatura de 10°C - 60°C.

Na Figura 69 observam-se as curvas mestre de G* (Pa) versus f (Hz) das amostras de CAP 50-60 sem modificador, CAP 50-60 com 4% de MMT Cloisite e CAP 50-60 com 4% de MMT Dellite, utilizando-se 25°C como temperatura de referência. A curva mestre obtida para o CAP 50-60 sem modificador apresenta um comportamento muito semelhante à amostra de CAP com 4% de MMT Cloisite. A amostra com 4% de MMT Dellite, por outro lado, apresenta um aumento do módulo complexo em relação à amostra do CAP 50-60 sem modificador, na faixa de frequência de 10^{-5} - 10^{2}. Isto indica que a amostra com 4% de MMT Dellite possui uma maior resistência à deformação permanente que as amostras de CAP 50-60 sem modificador e CAP com 4% de MMT Cloisite até a frequência de 100 Hz.

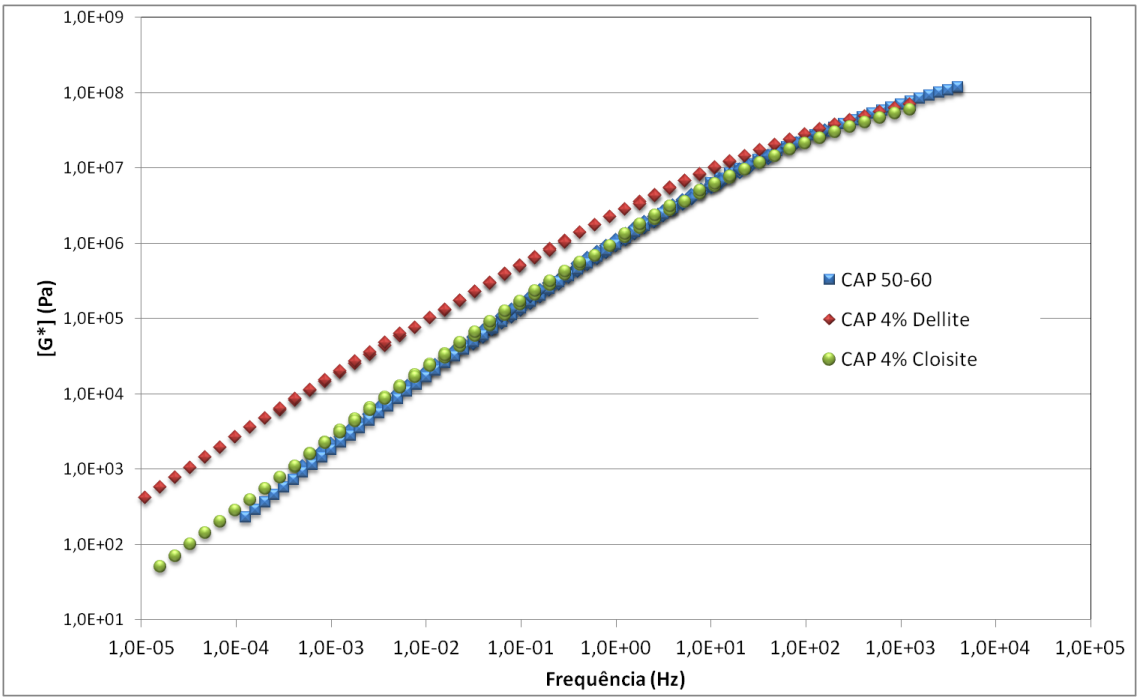

Figura 69. Curvas mestre de G* (Pa) versus f (Hz) das amostras de CAP 50-60, com 4% de MMT Cloisite e com 4% de MMT Dellite, utilizando-se como temperatura de referência 25°C.

Na Figura 70 observam-se as curvas mestre de δ (°) versus f (Hz) das amostras de CAP 50-60 sem modificador, CAP 50-60 com 4% de MMT Cloisite e CAP 50-60 com 4% de MMT Dellite, utilizando-se 25°C como temperatura de referência. A curva mestre de δ *vs* f do CAP com 4% de MMT Cloisite apresenta um comportamento muito similar ao CAP 50-60 sem modificador. Neste caso não se observa mudança no comportamento reológico do ligante asfáltico com a adição de 4% de MMT Cloisite. Porém a adição de 4% de MMT Dellite mostra uma significativa redução do ângulo de fase em toda faixa de frequência avaliada, indicando um aumento da elasticidade da amostra Dellite.

Os resultados de reologia mostram, portanto, que o CAP 50-60 modificado com 4% de MMT Dellite apresentou um aumento do módulo complexo associado a diminuição do ângulo de fase, mostrando que ocorreu um aumento do G' (módulo de armazenamento), revelando maior rigidez e elasticidade do ligante asfáltico modificado.

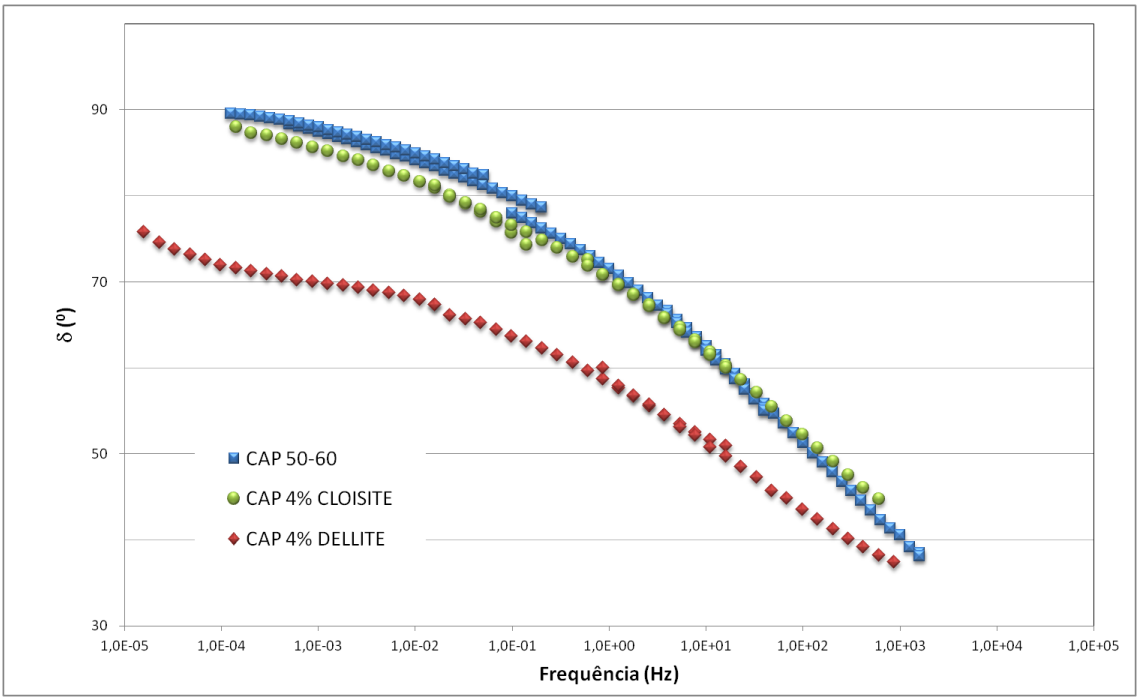

Figura 70. Curvas mestre de δ (°) versus f (Hz) das amostras de CAP 50-60, com 4% de MMT Cloisite e com 4% de MMT Dellite. Utilizando-se como temperatura de referência 25°C.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho, concluiu-se que a adição dos modificadores montmorilonita Cloisite e Dellite, SBS e xisto apresentam um pequeno aumento na estabilidade térmica do CAP 50-60 nas razões de aquecimento de 5°C/min e 10°C/min, observada pela temperatura inicial de decomposição das amostras. Entretanto, na razão de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera inerte, observou-se que o CAP modificado com SBS apresentou menor estabilidade térmica, dentre as amostras avaliadas.

Os resultados das análises de termogravimetria também mostraram que as amostras apresentaram uma estabilidade térmica maior em atmosfera de nitrogênio que em atmosfera de ar. Isto confirma que em atmosfera oxidativa ocorreram reações que levam à decomposição das amostras em temperaturas mais baixas.

A adição do resíduo de óleo de xisto ao CAP modificado com 4% de SBS apresentou melhoria na estabilidade a estocagem e o enquadramento da mesma dentro do limite máximo de 5°C, quando comparado ao CAP modificado apenas com 4% de SBS, apesar de não ter sido visualizado variações nas curvas de análise térmica.

Os resultados das curvas de TG/DTG em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min mostraram que para o CAP 50-60 sem modificador a temperatura inicial de decomposição ($T_{inicial}$) foi de 271°C e para os ligantes asfálticos com modificadores variam de 274-279°C apresentando pequena modificação na estabilidade térmica, porém cabe ressaltar que os maiores valores foram para as misturas com montmorilonitas.

Foi realizado um planejamento experimental fatorial 3^2, variando a razão de aquecimento e a quantidade de montmorilonita no ligante asfáltico para avaliar a influência dessas variáveis na temperatura inicial de decomposição fornecida pela termogravimetria. Os resultados não apresentaram significância estatística, ou seja, a influência significativa na estabilidade térmica, como mostrado nos resultados de análise térmica dessas amostras.

As análises de DTA em atmosfera de nitrogênio mostraram apenas eventos endotérmicos referentes a decomposição para todas as amostras. Em atmosfera de ar, apresentaram vários eventos exotérmicos, sugerindo à oxidação dos ligantes asfálticos.

Os resultados de reologia mostraram que nas temperaturas de 25 e 40°C, o comportamento das amostras de CAP, em todo o intervalo de frequência avaliado, foi predominantemente viscoso. Na temperatura de 10°C, as amostras mostraram uma inversão de comportamento em frequências mais elevadas, indicando um comportamento predominantemente elástico.

As curvas mestre de reologia mostraram um aumento na rigidez e na elasticidade do ligante asfáltico quando modificado com 4% de MMT Dellite. Este comportamento confere uma maior resistência à deformação permanente ao ligante asfáltico de petróleo.

CAPÍTULO 8

SUGESTÕES

8 SUGESTÕES

Estudar o comportamento térmico dos ligantes asfálticos pelas técnicas de análise térmica em razões de aquecimento inferiores a 5°C/min, tendo em vista que no pavimento a razão de aquecimento tem sido de 40°C por aproximadamente 4 horas, ou seja, 0,167°C/min.

Estudar a correlação entre o índice de susceptibilidade térmica e os resultados obtidos por reologia.

Estudar os parâmetros cinéticos para estimar o tempo de estocagem dos ligantes asfálticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP, Anuário **Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis** 2013.

ARAÚJO, E.M., MELO, T.J.A., OLIVEIRA, A.D., ARAÚJO, H.L.D., ARAÚJO, K.D., BARBOSA R., P**reparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6.** Parte 1: Comportamento Mecânico, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, 2006.

ARAÚJO, J.L., **Características Funcionais e mecânicas de misturas asfálticas para revestimento de pavimentos aeroportuários,** Dissertação de Mestrado, Brasília, UNB, 2009.

ÁVILA, F.B. **Modelagem numérica para pavimentação flexível pelo método dos elementos finitos**, Dissertação de Mestrado, IME – Instituto Militar de Engenharia, 2008.

BAKKE H. A., MOURA A.S., SILVA L.B., **Estatística multivariada: aplicação da análise fatorial na engenharia de produção**, Revista Gestão Industrial, v. 4, n. 4, Paraná, 2008.

BARBOSA, R., SOUZA, D.D., ARAÚJO, E.M., MÉLO, T.J.A., **Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amônio para uso em argilas organofílicas nacionais: Parte I,** Cerâmica, 56 (340), 2010.

BARRETO, L.Q., MORAES, L.A.B., SERRA, A.S., FÉLIX, R.S., **Avaliação do Comportamento do Ligante Asfalto-Borracha e de Fibras Naturais em Misturas Asfálticas Descontínuas**, Revistas Unifacs - SEPA, vol. 10, 2006.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E, **Como fazer experimentos**: **Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, Campinas, SP, Editora da UNICAMP, 2001.

BASTOS, G.A., **Comportamento Mecânico de Misturas Asfálticas Reforçadas com Geogrelhas para Pavimentos Flexíveis,** Dissertação de Mestrado, PUC-RJ, 2010.

BERGAYA F., LAGALY, G., **Surface modification of clay minerals,** Applied Clay Science, Volume 19, 2001.

BERNUCCI, L.B.; MOTTA, L.G.; CERATTI, J.A.P.; SOARES, J. B**. Pavimentação Asfáltica: Formação básica para engenheiros**. PETROBRAS: Abeda, 2010.

BOEIRA, F.D. **Estudo laboratorial do desempenho de misturas asfálticas com diferentes tipos e teores de cal**, UNIJUI, Ijuí – RS, 2011.

BRINGEL R.M.; SOARES S.A.; SOARES J.B. **Análise da susceptibilidade térmica de ligantes asfálticos através da energia de ativação de fluxo**. TRANSPORTES, Rio de Janeiro, RJ, v. 17, n. 1, 2009.

BRINGEL, R. M., **Estudo Químico e Reológico de Ligantes Asfálticos Modificados por Polímeros e Aditivos**, UFCE, 2007.

CALADO, V. E MONTGOMERY, D.C., **Planejamento de Experimentos Usando o Statistica**, E-paper, Rio de Janeiro, 2003.

CÁRDENAS, J.; FONSECA, E. **Modelación del comportamiento reológico de asfalto convencional y modificado con polímero reciclado, estudiada desde la relación viscosidad-temperatura**, *Rev.EIA.Esc.Ing.Antioq* , n.12, pp. 125-137, 2009.

CASTELLÓ, M. L., **Estudo da glicerina por análises térmicas,** Dissertação de Mestrado, UFRJ, 2009.

CASTRO, B. A. C., **Construção de estradas e vias urbanas - Misturas Betuminosas**, UFMG, 2003.

CAVALCANTI, L.S. **Efeito de Alguns Modificadores de Ligantes na Vida de Fadiga e Deformação Permanente de Misturas Asfálticas**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro,2010.

COMINSKY, R. The **Superpave mix design manual for new construction ond overlays**, National Research Council, Washington, Dc, 1994.

DER/PR ES-P, **Pavimentação: Concreto Asfáltico Usinado a Quente com Asfalto Borracha**, Departamento de Estradas e Rodagem do Estado do Paraná, Curitiba, 2005.

DNER (Departamento Nacional de Estradas e Rodagem), **Manual de Pavimentação**, 2 ed., Rio de Janeiro, 1996.

DNIT, NORMA DNIT 005/2003 – TER, 2003.

ELIAS, E.C.S, **Desenvolvimento de produtos a partir da aplicação de modelagem de misturas de componentes associada a propriedades físico-químicas. Estudo de caso: formulação de inibidores de corrosão para processos de acidificação de poços de petróleo**, UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

FAXINA, A. L., **Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha**, USP – São Carlos, 2006.

FAXINA, A. L., SORIA, M. H. A., FABBRI, G. T. P., LEITE, L. F. M., **Modelagem estatística da resistência à fadiga devida ao tráfego de ligantes asfalto-borracha**, 2007.

FELIX, G.B., **Estudo da incorporação de resíduo polimérico no asfalto – propriedades físicas,** UFRN, Natal, 2009.

FERNANDES, P. R. N. **Caracterização de Ligante Asfáltico Brasileiro e Avaliação da Presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2007.

FONTES, L.C., **Fundamentos da Pavimentação**, Escola Politécnica – Departamento de Transportes, UFBA, 2010.

FROTA, C. A.; D'ANTONA, D. M. G. **Estudo de misturas asfálticas com ligante modificado pelo polímero EVA para pavimentos urbanos de Manaus – AM**, Polímeros, vol. 21, nº 1, São Carlos, 2011.

GODOI, L, **Estudo do comportamento dos ligantes asfálticos utilizados na imprimação asfáltica relacionados à emissão de VOC's,** UFPR, Curitiba, 2011.

GRECA ASFALTOS, **Informativo Trimestral Greca Asfaltos**, Ano 3, FATOS & ASFALTOS n°10, 2007.

GRECA ASFALTOS, **Informativo Trimestral Greca Asfaltos**, Ano 5, FATOS & ASFALTOS n°14, 2008.

GUSMÃO, M., **Restauração rodoviária usando asfalto modificado por polímero**, Dissertação de Mestrado, UFOP, Minas Gerais, 2009.

IONASHIRO, M.; GIOLITO: **Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**, Giz Editorial: São Paulo, 2005.

JAHROMI, S.G., KHODAII, A., **Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder,** *Construction and Building Materials*, 2009.

KHODAII, A. AND MEHRARA, A. **Evaluation of permanent deformation of unmodified and SBS modified asphalt mixtures using dynamic creep test**, *Construction and Building Materials*, 2009.

LEITE, L.F.M. **Estudos reológicos em cimentos asfálticos. Resumo da Dissertação** (Mestrado em Ciências) – COPPE/UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1990.

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

LEITE, L.F.M. GUERRA, G.; MARTINS, A.; CRAVO, M.*,* **Efeito de nanomodificadores no envelhecimento e susceptibilidade térmica de cimentos asfálticos**, REUNIÃO ANUAL DE PAVIMENTAÇÃO (41ª RAPv), 2012.

LIU G., WU S., VEN M., MOLENAAR A., BESAMUSCA J. **Characterization of organic surfactant on montmorillonite nanoclay to be used in bitumen**, Journal of Materials in Civil Engineering ASCE, 2010.

LIU, G., *et al.* **Organo Montmorillonite Nanoclay - Alternative Modifier to Sustain Durability of Asphalt Pavement, Alternative Binders for Sustainable Asphalt Pavements**, Washington, D.C., 2012.

LUCENA, M.C.C., SOARES, J.B., SOARES, S.A, LEITE, L.F.M., **Reologia de asfaltos brasileiros puros e modificados por SBS,** 2004.

LUCENA, M.C.C., **Caracterização química e reológica de asfaltos modificados por polímeros**, Dissertação de Mestrado, UFCE, Fortaleza, 2005.

MACEDO B.G., VIEGAS C, MENTONE F., PEDROSO R, **Estudo da Cadeia Produtiva do Asfalto: diagnóstico de problemas e proposições de aprimoramento**, Departamento da Indústria da Construção – DECONCIC, 2009.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e Escoamento de Fluidos - Ênfase na Indústria do Petróleo,** Editora Interciência, 2002.

MARTIGNONO B., LEITE L., CONSTANTINO R. - **Studies of asphalt rubber using various sources of ground rubber** - Asphalt rubber 2000 - Portugal 14-17 Nov 2000

MOREIRA, L.F. B.; GONZALEZ, G.; LUCAS, E. F., **Estudo da interatividade entre macromoléculas asfaltênicas e compostos** estabilizantes: LCC e Cardanol. Polímeros, São Carlos , v. 8, n. 3, 1998.

MERIGHI, J. V.; PAPALARDO, A. J. ; FORTES, R. M. ; RAIA, F. **Análise das tensões e deformações de placas utilizadas no simulador de tráfego, com base no método de elementos finitos**, 32ª Reunião Anual de Pavimentação, v. I. p. 447-456, Brasília, 2000.

MOTHÉ, C.G. e AZEVEDO, A.D. **Análise Térmica de Materiais**. Editora: Artliber, São Paulo – SP, p.325, 2009.

MOTHÉ, M.G., **Estudo do Comportamento de ligantes asfálticos por reológico e análise térmica**, Dissertação de Mestrado, EQ/UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

MOTHÉ M.G., LEITE L.F.M., MOTHÉ C.G., **Kinetic parameters of different asphalt binders by thermal analysis, Journal Thermal Analysis Calorimetry,** 106:679–84, 2011.

NAKAMURA, J., **Pavimentação asfáltica**, Revista Infraestrutura Urbana, edição 16, 2012.

NASSAR I. M., KABEL I. K., IBRAHIM M. I., **Evaluation of the Effect of Waste Polystyrene on Performance of Asphalt Binder**, ARPN Journal of Science and Technology, VOL. 2, Nº. 10, 2012.

NEGRÃO, D.P., **Estudo de asfaltos modificados por polímeros do tipo RET para aplicações em pavimentos**, Tese Doutorado, São Paulo, USP, 2006.

QUEIROZ, J. C. **Redução na pressão de rompimento da torta de filtração através de melhorias na composição do fluido de perfuração à base de polímeros**. Tese (Doutorado em Ciências) – COPPE/UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

NOGUEIRA, M.G., **Comparação do comportamento em campo de concretos asfálticos com CAP 30-45 e com CAP 50-70 para revestimentos de pavimentos**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008

OTTO, G.G. **Caracterização de Ligante Asfáltico Brasileiro e Avaliação da Presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs),** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009

PAIVA, L.B., MORALES, A.R., DIAZ, F.R.V., **Argilas organofílicas: características, METODOLOGIAS DE PREPARAÇÃO, COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO,** Cerâmica, 54, 2008.

PAMPLONA, T.F. *et al*. **Asphalt binders modified by SBS and SBS/nanoclays: effect on rheological properties**, J. Braz. Chem. Soc. [online],vol.23, n.4, 2012.

PILATI, F., **Análise dos efeitos da borracha moída de pneu e do resíduo de óleo de xisto sobre algumas propriedades mecânicas de misturas asfálticas densas**, USP – São Carlos, 2008.

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

PINTO, S., PREUSSLER, E., **Pavimentação rodoviária: conceitos fundamentais sobre pavimentos flexíveis**, Editora COPIARTE, Rio de Janeiro, 2002.

PIZZORNO, B.S. **Efeito do solvente e da temperatura na morfologia superficial do cimento asfáltico de petróleo**, Dissertação de Mestrado – COPPE/UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

POLACCO, G, BIONDI, D., STASTNA, J, VLACHOVICOVA, Z., ZANZOTTO, L., **Effect PF SBS on rheology properties of different base asphalt,** 2004.

QUINTERO, L.C.N., **Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros**, Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

REBOUÇAS, E.S., **Comportamento de misturas asfálticas do estado de Roraima fabricados com basaltos e diferentes tipos de fíler**, UFRR, Boa vista – Roraima, 2011.

REENA G., VERINDER S., VERINDER K., **Characterization of Bitumen and Modified Bitumen (e-PMB) using FT-IR, Thermal and SEM techniques,** Res.J.chem.sci., 2(8), 31-36, 2012.

RIBEIRO, E.A. O **efeito da modificação de ligante asfáltico com o líquido da castanha de caju (LCC) na resistência ao dano por umidade em misturas asfálticas**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

RIBEIRO, F. A. L., BARBOZA, F. D., BREITKREITZ, M. C., MARTINS, J. A., **Quimiometria: inovação no desenvolvimento e validação de métodos analíticos para controle de qualidade na indústria química**, Jornal do Conselho Regional de Química IV Região (SP e MS), Ano 16 Nº 85, 2007.

RODOVIAS VERDES, **Ensaio de Viscosidade – Brookfield,** Laboratório de Ligantes e Misturas Asfálticas, UFSC, 2010.

ROSA A.P.G. *et al*, **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, Novembro, 2012.

SANTOS, K.P., **Estudo da incorporação de argilas montmorilonitas como modificador em cimentos asfálticos de petróleo,** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande – Campina Grande/PB, 2012.

SCHRAMM, G., **Reologia e Reometria Fundamentos Teóricos e Práticos**, tradução e adaptação: Mothé, C.G.; Correia, D.Z.; Petri, H.M.; Gonçalves, M. e Carestiato, T., Artliber Editora SP, p.236, 2006.

SILVA, L.S., Contribuição ao estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos. Influência da adição de polímeros e comportamento frente a radiação UV, UFRGS – Tese de Doutorado, Porto Alegre, 2005.

SILVA, L.S.; FORTE, M.M.C.; SPECHT, L.P.; CERATTI, J.A. **Polímeros como modificadores asfálticos**, Revista Transportes, São Paulo, n.10, p.84, 2002.

SILVA, A.R.V. E FERREIRA H.C., **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais**, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.2, 26-35, 2008.

SOARES, J.B., MOTTA, L.M. NÓBREGA, L.M., LEITE, L.M., PAIVA, J.A.A. E NOBRE JR., E.F., **Estudo Comparativo de Cimentos Asfálticos de Petróleo na Pista Experimental do Ceará.** XII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET, v. 1., Fortaleza, Ceará, 1998.

TEÓFILO, R.F., **Métodos Quimiométricos: Uma Visão Geral. Conceitos básicos de quimiometria**, Viçosa – MG, 2013

TÓTH, C., URECZKY, J., **Determinatin of master curver for asphalt mixtures by means of IT-CY tests**, Periodica Polytechnic, 2010.

Transportation Research Circular E-C165: **Alternative Binders for Sustainable Asphalt Pavement**, Washington, D.C. 2012.

TYAGI, B., CHUDASAMA, C.D., and JASRA, R.V., **Determination of Structural Modification in Acid Activated Montmorillonite Clay by FT-IR Spectroscopy**, Spectrochimica Acta, Part A, vol. 64, pp. 273–278, 2006.

VAN DE VEM M.F.C. E MOLENAAR A.A.A., **Nanoclay for binder modification of asphalt mixture, Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials**, London, 2009.

VOSSEN, C. A., **Nanocompósitos de ABS/PA e argilas organofílicas**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

WU, S.; WANG, J.; JIESHENG, L., **Preparation and Fatigue Property of Nanoclay Modified Asphalt Binder**, Journal of Materials Science and Engineering , vol. 447, no. 1, pp. 233-238, 2007.

ZHANG F, YU J, HAN J., **Effects of thermal oxidative ageing on dynamic viscosity, TG/DTG, DTA and FTIR of SBS- and SBS/sulfur-modified asphalts**, Construction and Building Materials,25(1):129–37, 2011.

ABEDA - www.abeda.org.br – Acessado 22/12/2013

AGÊNCIA T1 - http://agenciat1.com.br/concessoes-vao-exigir-importacao-de-asfalto/- Acessado 22/12/2013.

ANP - http://www.anp.gov.br – Acessado 13/10/2013

CNT, **Confederação Nacional do Transporte. Atlas do transporte**, 1ª Edição, 2006. http://www.sistemacnt.org.br/informacoes/pesquisas/atlas/2006/arquivos/pdf/Atlas_Transporte_2006.pdf. Acesso em: 27 de dezembro de 2012.

CNT**, Confederação Nacional do Transporte. Pesquisa CNT de rodovias 2012: relatório gerencial**. – Brasília: CNT: SEST:SENAT, 2012.http://pesquisarodovias.cnt.org.br /Relatorios/2012/RelatorioGeral2012_AltaResolucao.pdf. Acessado em 04 de janeiro de 2013.

CNT**, Confederação Nacional do Transporte. Boletim estatístico – CNT**, 2013. http://www.cnt.org.br/Paginas/Boletins_Detalhes. aspx?b=3. Acessado em 16 de abril de 2013.**BR** - http://www.br.com.br - Acessado 02-10-2012 (BR Distribuidora).

FRANCK, A.J., **Guidelines for Using TTS**, Technical Report PN001, Texas Instruments. (www.tainstruments.com/library_download.aspx), acessado 10/01/2014.

IBP - http://www.ibp.org.br, acessado em 10/10/2013.

IME - http://transportes.ime.eb.br/MATERIAL%20DE%20PESQUISA/LABOTATORIO/LAB%20LIGANTES/index.htm - Acessado 28-12-2012 (IME - Instituto militar de Engenharia).

Northstone - http://www.northstonematerials.com – Acessado 20/10/2013

PETROBRAS - http://www.petrobras.com.br – Acessado em 10/05/2013

REVISTA M & T – Manutenção e Tecnologia - http://www.revistamt.com.br/index.php?Optio n=com_conteudo&task=viewNoticia&id=2427 – Acessado em 02/01/2014

SINICESP - http://www.sinicesp.com.br/materias/2012/bt03a.htm - Acessado 05/01/2014.