



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Dissertação de Mestrado

## **Estudo da Incorporação de Resíduo Industrial Polimérico ao CAP.**

Cristian Kelly Morais de Lima

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Tereza Neuma de Castro Dantas  
Co-orientadora: Dr<sup>a</sup>. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura

Natal/RN  
Fevereiro/2008.

**Cristian Kelly Morais de Lima**

**Estudo da Incorporação de Resíduo  
Industrial Polimérico ao CAP.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Natal/RN  
Fevereiro/2008.

Divisão de Serviços Técnicos  
Catalogação da Publicação na Fonte.  
UFRN/Biblioteca Central Zila Mamede

**Lima, Cristian Kelly Morais de.**

Estudo da incorporação de resíduo industrial polimérico ao CAP /  
Cristian Kelly Morais de Lima. – Natal, RN, 2008.  
x; 88 f.

Orientadora: Tereza Neuma de Castro Dantas.  
Co-orientador: Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do  
Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Asfalto modificado – Dissertação. 2. Polímero – Dissertação. 3.  
resíduo industrial – Dissertação. 4. Meio ambiente – Dissertação. I.  
Dantas, Neuma de Castro. II. Moura, Maria Carlenise Paiva de Alencar.  
III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 665.637.3(043.3)

**LIMA, Cristian Kelly Morais de** – Estudo da incorporação de resíduo industrial polimérico ao CAP. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tereza Neuma de Castro Dantas

**Co-orientadora:** Dr<sup>a</sup>. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura

**RESUMO:** Este trabalho apresenta um estudo sobre a incorporação de um resíduo industrial polimérico ao Cimento Asfáltico de Petróleo com penetração 50-60 (CAP 50-60). O principal objetivo na realização deste trabalho é obter um asfalto modificado com melhorias em suas propriedades físicas, tornando-o mais resistente as cargas de tráfego. Além disso, como consequência, o aproveitamento deste resíduo traz grandes benefícios econômicos e ambientais. O CAP 50-60 empregado nesta pesquisa foi cedido pela LUBNOR – Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste (produzido na Fazenda Belém - Aracati-Ceará) e o resíduo polimérico industrial foi cedido por uma fábrica de botões, localizada no Rio Grande do Norte. Trata-se de um resíduo que se constitui em um problema ambiental, devido à dificuldade em aproveitá-lo ou descartá-lo, sendo necessário a empresa pagar a um aterro sanitário para estocá-lo. A dificuldade no aproveitamento do resíduo deve-se ao fato do mesmo ser um polímero termorrígido, assim, as aparas provenientes do processo de moldagem não podem ser aproveitadas para a mesma finalidade. A pesquisa foi iniciada com a caracterização do resíduo, através dos ensaios de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Espectroscopia de Infravermelho (IV) e Análise Termogravimétrica (TGA), sendo este classificado como um poliéster insaturado. Em seguida, foram realizados experimentos de incorporação do resíduo ao asfalto, de acordo com uma matriz de experimentos 2<sup>3</sup>, tendo como fatores o teor de resíduo polimérico (2%, 7% e 14%), a temperatura de incorporação (140 e 180 °C) e o tempo de incorporação ( 20 e 60 minutos). Para a caracterização do asfalto modificado foram realizados ensaios tradicionais que avaliam a consistência do asfalto, tais como: penetração, ponto de amolecimento, e viscosidade. Realizou-se também o ensaio de ponto de fulgor e ductilidade. Os resultados obtidos através destes ensaios mostraram que a adição do resíduo polimérico ao ligante asfáltico alterou algumas das propriedades físicas do CAP, sendo considerado uma alternativa viável para a solução de um problema ambiental e tecnológico.

*Palavras chaves: asfalto modificado; polímero; resíduo industrial; meio ambiente.*

---

**Banca examinadora e data da defesa:** 28 de fevereiro de 2008.

**Presidente:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tereza Neuma de Castro Dantas - UFRN (DQ)

**Membros:** Dr<sup>a</sup>. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura - UFRN (NT)

Prof. Dr. José Luiz Cardoso Fonseca - UFRN - (DQ)

Prof. Dr. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho - UFCG (DEMA)

## ABSTRACT

This work presents the incorporation of an industrial polymeric waste into a petroleum asphalt cement with penetration grade 50-60 (CAP 50-60). The main goal of this research is the development of a polymer-modified asphalt, with improvements in its physical properties, in order to obtain a more resistant material to the traffic loads. Furthermore, the use of this polymeric waste will result in economic and environmental benefits. The CAP 50-60 used in this research was kindly supplied by LUBNOR – Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste (produced in Fazenda Belém – Aracati - Ceará) and the industrial polymeric waste was provided by a button manufacturer industry, located in Rio Grande do Norte state. This polymeric waste represents an environmental problem due to its difficulty in recycling and disposal, being necessary the payment by the industry to a landfill. The difficulty in its reuse is for being this material a thermofixed polymer, as a result, the button chips resulting from the molding process cannot be employed for the same purpose. The first step in this research was the characterization of the polymeric waste, using Differential Scanning Calorimetry (DSC), Infrared spectroscopy (IR spectroscopy), and Thermogravimetric analysis (TGA). Based on the results, the material was classified as unsaturated polyester. After, laboratory experiments were accomplished seeking to incorporate the polymeric waste into the asphalt binder, according to a  $2^3$  experimental factorial design, using as main factors: the polymer content (2%, 7% and 14%), the temperature of the mixture (140 and 180 °C) and the reaction time (20 and 60 minutes). The characterization of the polymer-modified asphalt was accomplished by traditional tests, such as: penetration, ring and ball softening point, viscosity, ductility and flash point temperature. The obtained results demonstrated that the addition of the polymeric waste into the asphalt binder modified some of its physical properties. However, this addition can be considered as a feasible alternative for the use of the polymeric waste, which is a serious environmental and technological problem.

*Keywords: modified asphalt; polymer; industrial waste; environment.*

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Manoel Alves e Maria Ivanise, pelo incentivo, apoio e dedicação, sempre caminhado junto a mim por todos estes anos de minha vida acadêmica, para que eu pudesse atingir meus objetivos.

Ao meu irmão Fábio Henrique e minha irmã Lidiane Kelly que também sempre torceram para que eu atingisse minhas conquistas.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela vida, saúde e por todas as oportunidades vivenciadas e realizações concretizadas.

Aos meus pais, que sempre acompanharam todo o desenvolvimento da minha vida acadêmica, sempre me incentivando nos momentos difíceis, me ajudando a concluir mais uma importante etapa de minha vida.

À Professora Dr<sup>a</sup>. Tereza Neuma de Castro Dantas, pela confiança na realização deste trabalho, atenção e orientação oferecida durante todo o mestrado.

À Dr<sup>a</sup>. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura, pela orientação, apoio e estímulo, sempre paciente, me ajudando em todos os momentos necessários.

Aos professores: Afonso Avelino Dantas Neto, Eduardo Lins de Barros Neto, Osvaldo Chiavone Filho, José Luiz Fonseca e Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho pelas contribuições oferecidas para a realização deste trabalho.

Ao aluno de Engenharia Química, bolsista PRH – ANP 14, Gildson Bastos Félix, pela sua dedicação, o qual esteve presente desde o início deste trabalho, enfrentando todas as dificuldades com perseverança.

A todos os meus amigos, que me ajudaram cada um de sua maneira, a concluir este trabalho: Érika, Kleberon, Shirlle, Paula, Klismeriane, Manoel, Marina Rabello e Bruno Alexandre.

A todos os companheiros dos Laboratórios do NUPEG e LTT que sempre me deram uma “mãozinha” nos momentos em que precisei.

À CAPES e a Agência Nacional de Petróleo (ANP), através do Programa de Recursos Humanos – PRH 14, pelo fornecimento das bolsas de estudos.

À LUBNOR, por fornecer as amostras de cimento asfáltico de petróleo.

À BONOR, por fornecer o resíduo industrial polimérico.

## SUMÁRIO

Lista de figuras .....	viii
Lista de tabelas .....	ix
Lista de abreviaturas e siglas .....	x
1.0 - Introdução .....	2
1.1 - O desenvolvimento das indústrias de polímeros e asfalto.....	2
1.2 - O desenvolvimento de asfaltos modificados .....	3
1.3 - Objetivos do trabalho .....	5
1.3.1 - Objetivo geral .....	5
1.3.2 - Objetivos específicos .....	5
1.4 - Justificativa para o desenvolvimento deste trabalho .....	5
1.5 - Organização da pesquisa .....	6
2.0 - Aspectos Teóricos .....	9
2.1 - Betume.....	9
2.1.1 - Alcatrão .....	10
2.1.2 - Asfalto .....	10
2.1.2.1 - Classificação dos asfaltos em relação à origem .....	11
2.1.2.2 - Composição química do Cimento Asfáltico de Petróleo .....	12
2.1.2.3 - Propriedades reológicas dos asfaltos.....	15
2.2 - Polímeros.....	16
2.2.1 - Classificação de Polímeros.....	16
2.2.1.1 - Quanto a origem .....	16
2.2.1.2 - Quanto ao método de preparação .....	17
2.2.1.3 - Quanto à estrutura química.....	17
2.2.1.4 - Quanto ao comportamento térmico .....	18
2.2.1.5 - Quanto ao comportamento mecânico.....	19
2.2.2 - Poliéster (PES).....	19
2.2.2.1 - Classificação dos poliésteres .....	20
2.2.2.2 - Resinas poliéster.....	21
2.3 - A indústria de botões.....	23
2.3.1 - A história dos botões .....	23
3.0 - Estado da Arte .....	25

3.1 - Asfalto modificado.....	25
3.1.1 - Desenvolvimento do asfalto modificado no Brasil .....	26
3.1.1.1 - Exemplos de alguns trechos pavimentados com o asfalto-borracha:.....	27
3.2 - Modificadores de Asfaltos .....	28
3.2.1 – Polímeros .....	28
3.2.1.1 – Trabalhos desenvolvidos com polímeros .....	31
3.2.2 – Borrachas (Pneus).....	33
3.2.2.1 – Trabalhos desenvolvidos com borracha .....	33
3.2.2.2 – Desenvolvimento e produção do asfalto-borracha .....	34
4.0 - Metodologia experimental .....	37
4.1 – Materiais .....	37
4.1.1 – Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) .....	37
4.1.2 – Resíduo Polimérico .....	37
4.2 – Matriz de experimentos .....	38
4.3 – Caracterização do resíduo polimérico .....	39
4.3.1 – Análise térmica .....	39
4.3.1.1 - Calorimetria diferencial de varredura ou exploratória (DSC).....	40
4.3.1.2 – Termogravimetria .....	41
4.3.2 - Espectroscopia de infravermelho (IV) .....	42
4.3.3 - Testes de solubilidade .....	43
4.4 – Incorporação do resíduo polimérico ao Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-60)....	43
4.5 – Caracterização do asfalto modificado.....	45
4.5.1 - Ensaio de penetração.....	45
4.5.2 - Ensaio de ponto de fulgor .....	47
4.5.3 - Viscosidade Saybolt Furol .....	47
4.5.4 - Ensaio de ponto de amolecimento (método anel e bola).....	48
4.5.5 – Ductilidade .....	49
4.6 – Tratamento da superfície do resíduo polimérico .....	50
4.6.1 – Tratamento da superfície do resíduo polimérico utilizando o peróxido de lauroíla .	50
4.6.2 - Tratamento da superfície do resíduo polimérico utilizando o ácido clorídrico.....	51
4.6.3 - Tratamento da superfície do resíduo polimérico utilizando o hidróxido de sódio....	51
5.0 – Resultados e discussão .....	53
5.1 – Caracterização do resíduo polimérico .....	53

5.1.1 – Análise granulométrica.....	53
5.1.2 - Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	57
5.1.3 - Calorimetria diferencial de varredura ou exploratória (DSC).....	57
5.1.4 – Termogravimetria .....	58
5.2 – Caracterização do asfalto modificado.....	60
5.2.1 - Ensaio de penetração.....	61
5.2.1.1 - Influência do teor de resíduo polimérico nos resultados de penetração.....	62
5.2.2 – Ponto de fulgor .....	64
5.2.2.1 - Influência do teor de resíduo polimérico nos resultados de ponto de fulgor .	65
5.2.3 – Viscosidade Saybolt Furol.....	65
5.2.3.1 - Influência da adição do teor de resíduo polimérico na viscosidade.....	66
5.2.4 - Ensaio do ponto de amolecimento (Método anel e bola).....	67
5.2.4.1 – Influência do teor de resíduo polimérico no ponto de amolecimento .....	68
5.2.4.2 - Determinação do índice de susceptibilidade térmica .....	69
5.2.5 - Ensaio de ductilidade .....	71
5.2.5.1 - Influência do teor de resíduo polimérico nos resultados de ductilidade .....	72
5.3 – Caracterização do asfalto modificado após tratamento da superfície do resíduo polimérico.....	72
6.0 - Conclusão.....	76
6.1 - Caracterização do resíduo polimérico .....	76
6.2 - Caracterização do asfalto modificado .....	77
7.0 - Referências Bibliográficas .....	80

## Lista de figuras

Figura 1.1. Trincas por fadiga do revestimento asfáltico. ....	4
Figura 1.2. Formação de panela. ....	4
Figura 2.1. Estrutura hipotética de uma molécula de asfalto. ....	13
Figura 2.2. Representação do processo de cura do poliéster insaturado. ....	22
Figura 2.3. Botões de poliéster. ....	23
Figura 4.1. Resíduo polimérico (a) como recebido e (b) após moagem.....	43
Figura 4.2. Fluxograma da incorporação do resíduo polimérico ao CAP 50-60.....	44
Figura 4.3. Sistema utilizado na modificação do Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP). ....	44
Figura 4.4. Ensaio de penetração utilizando o penetrômetro universal (Pavitest). ....	46
Figura 4.5. Esquema do ensaio de penetração.....	46
Figura 4.6. Ensaio de ponto de fulgor empregando o equipamento para ponto de fulgor .....	47
Figura 4.7. Ensaio de viscosidade utilizando o viscosímetro Saybolt Furol. ....	48
Figura 4.8. Ensaio de ponto de amolecimento empregando o equipamento Deltex .....	49
Figura 4.9. Ensaio de ductilidade utilizando o equipamento ductilômetro Pavitest.....	50
Figura 5.1. Análise granulométrica do resíduo polimérico como recebido da indústria.....	54
Figura 5.2. Análise granulométrica do resíduo polimérico após moagem. ....	56
Figura 5.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) do resíduo polimérico. ....	57
Figura 5.4. Temperatura de transição vítrea do resíduo polimérico.....	58
Figura 5.5. Curvas termogravimétricas do resíduo polimérico nas seguintes taxas de aquecimento (Ta): 5,0°C/min, 7,5°C/min, 10°C/min e 12,5°C/min.....	59
Figura 5.6. Energia de ativação/R em relação a degradação do resíduo polimérico.....	60
Figura 5.7. Resultados de penetração, obtidos com o asfalto sem resíduo polimérico e com a adição de 2, 7 e 14% de resíduo polimérico. ....	62
Figura 5.8. Resultados do ponto de fulgor, obtidos com o asfalto sem resíduo polimérico e com a adição de 2, 7 e 14% de resíduo polimérico. ....	64
Figura 5.9. Resultados da viscosidade Saybolt-Furol, obtidos com o asfalto sem resíduo polimérico e com a adição de 2, 7 e 14% de resíduo polimérico. ....	66
Figura 5.10. Resultados do ponto de amolecimento, obtidos com o asfalto sem resíduo polimérico e com a adição de 2, 7 e 14% de resíduo polimérico. ....	68
Figura 5.11. Resultados de ductilidade, obtidos com o asfalto sem resíduo polimérico e com a adição de 2, 7 e 14% de resíduo polimérico. ....	72

## Lista de tabelas

Tabela 2.1. Classificação de cimento asfáltico de petróleo segundo a penetração e viscosidade absoluta.....	13
Tabela 2.2. Especificações para o Cimento Asfáltico de Petróleo – classificação por penetração – Regulamento Técnico DNC N°. 01/92, Rev. 02.....	14
Tabela 2.3. Comportamento do poliéster insaturado quando submetido ao aquecimento. ....	21
Tabela 4.1. Fatores empregados na matriz de experimentos.....	38
Tabela 4.2. Matriz de experimentos para incorporação do resíduo polimérico ao Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-60).....	39
Tabela 5.1. Distribuição granulométrica do resíduo polimérico como recebido da indústria..	54
Tabela 5.2. Distribuição do resíduo polimérico após moagem. ....	56
Tabela 5.3. Atribuições das bandas obtidas no espectro FTIR do resíduo polimérico.....	57
Tabela 5.4. Dados da energia de ativação/R da degradação do resíduo polimérico.....	59
Tabela 5.5. Caracterização das amostras de asfalto modificados obtidos de acordo com a matriz de experimentos 2 <sup>3</sup> . ....	61
Tabela 5.6. Resultados de penetração (1/10 mm) do asfalto modificado.....	62
Tabela 5.7. Resultados obtidos do ponto de fulgor do asfalto modificado. ....	64
Tabela 5.8. Resultados da viscosidade Saybolt Furol do asfalto modificado.....	66
Tabela 5.9. Resultados do ponto de amolecimento do asfalto modificado. ....	68
Tabela 5.10. Resultados do índice Pfeiffer Van Doormal (PVD) de acordo com valores de penetração e ponto de amolecimento.....	70
Tabela 5.11. Resultados de ductilidade do asfalto modificado .....	71
Tabela 5.12. Resultados do asfalto modificado com resíduo polimérico após tratamento na superfície do resíduo polimérico. ....	73

## Lista de abreviaturas e siglas

ABNT - Associação Brasileira de Normas técnicas  
ASTM - American Society for Testing and Materials  
BPM – Borracha de Pneu Moída  
CAP - Cimento Asfáltico de Petróleo  
CAN – Cimento Asfáltico Natural  
DMSO - Dimetilsulfóxido  
ER - Resina Epoxídica  
EVA - Poli (etileno-co-acetato de vinila)  
IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo  
LIG - Lignina Organossolve  
LDPE - Polietileno de Baixa Densidade  
LUBNOR - Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste  
MEK – Metil-Etil-Cetona  
NBR – Normas Brasileiras  
OE – Óleo Extensor  
PA – Ponto de Amolecimento  
PE - Polietileno  
PEN-Penetração  
PES – Poliéster  
PP – Polipropileno  
PS - Poliestireno  
PPN – Resíduos de Pneu  
PR - Resina Fenólica  
PVC - Poli (Cloroeto de Vinila)  
PMMA - Poli (Metacrilato de Metila)  
PS – Poliestireno  
PU – Poliuretano  
RLAM – Refinaria Landolfo  
RMN – Ressonância Magnética Nuclear  
SBS – Copolímero (estireno-B-butadieno)  
SBR – Copolímero (butadieno - b - acrilonitrila)  
SMA – Stone Mastic Asphalt (Matriz de Agregados Pétreos)  
UP – Poliéster Insaturado

---

---

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO GERAL

---

---

# **1 - Introdução**

Neste capítulo será feita uma abordagem sobre o desenvolvimento das indústrias de polímeros e asfalto, e como, hoje, esses dois produtos estão associados para atingir um mesmo objetivo, que é o desenvolvimento dos asfaltos modificados por polímeros. Será comentado, também, sobre os principais defeitos que ocorrem num pavimento flexível e quais os benefícios que os asfaltos modificados por polímeros trazem para os pavimentos e para a sociedade de maneira geral.

## **1.1 - O desenvolvimento das indústrias de polímeros e asfalto**

Os polímeros representaram a grande contribuição da química para o desenvolvimento do século XX. Os primeiros plásticos empregados na indústria foram obtidos de produtos naturais, através de modificação química, como o nitrato de celulose proveniente da celulose do algodão, a gallalite proveniente da caseína do leite e a ebonite originária da borracha natural. Após a obtenção destes plásticos, originados de produtos naturais, surgiram os plásticos sintéticos. Durante as décadas de 10 a 50, vários foram os plásticos sintéticos comercializados sob a forma de artefatos, dentre eles pode-se destacar: a resina fenólica (PR), o poli (cloreto de vinila) (PVC), o poliestireno (PS), o polietileno de baixa densidade (LDPE), o poliuretano (PU), a resina epoxídica (ER), entre outros (Mano e Mendes, 1999).

Devido à produção da maioria dos polímeros industriais ser destinada ao mercado de plásticos, estes têm contribuído com melhorias para a humanidade, facilitando as atividades do cotidiano, mas, ao mesmo tempo, acarretando em problemas ambientais como a geração de resíduos industriais, devido a sua difícil reintegração ambiental e os grandes volumes produzidos.

Os resíduos, mais especificamente os oriundos de materiais plásticos, vêm aumentando em volume devido a fatores como: crescimento populacional, aumento do poder aquisitivo da população e maior utilização das embalagens plásticas devido à facilidade de transporte, distribuição e conservação dos produtos (Instituto do PVC, 2006).

Paralelamente ao desenvolvimento da indústria de polímeros, observou-se, também, no início do século XX, a descoberta do asfalto refinado a partir do óleo cru do petróleo. Com essa descoberta e a popularidade do automóvel, criou-se uma indústria em expansão, pois o

asfalto era visto como uma fonte barata e em abundância, que seria utilizado em estradas e em outras aplicações (Instituto de asfalto, 2002). Até os dias atuais, é na pavimentação rodoviária que é absorvida a quase totalidade da produção de asfaltos.

## 1.2 – O desenvolvimento de asfaltos modificados

Com a crescente utilização das rodovias no Brasil, e conseqüentemente com o aumento do tráfego, se faz necessário o desenvolvimento de pavimentos asfálticos mais resistentes às cargas de tráfego, considerando a precariedade das estradas brasileiras em algumas localidades. Observa-se que as misturas betuminosas preparadas com o asfalto convencional nem sempre atendem as solicitações do tráfego. Com o intuito de melhorar as propriedades do asfalto, tem sido realizada a incorporação de modificadores no asfalto. Dentre os modificadores estudados, destacam-se a borracha de pneus e alguns polímeros.

A modificação dos asfaltos convencionais por meio de aditivos especiais vem sendo realizada na Europa e nos EUA há algum tempo. No Brasil, essa prática ocorreu apenas a partir de 1995. O objetivo na modificação dos asfaltos, através de polímeros e borracha moída de pneus, é melhorar o desempenho com relação a algumas características do comportamento mecânico das misturas asfálticas (Morilha Júnior e Greca, 2003). De acordo com Pollaco *et al.* (2005) o polímero adicionado pode melhorar as propriedades do ligante e permitir a construção de estradas seguras, reduzindo, também, custos com manutenção.

Dentre os polímeros disponíveis no mercado que podem ser incorporados ao asfalto destacam-se: o elastômero de copolímero (estireno-b-butadieno) (SBS), elastômero de copolímero (butadieno-b-acrilonitrila) (SBR), poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVA) e a borracha moída de pneus (Morilha Júnior e Greca, 2003).

A incorporação de modificadores no asfalto é uma aplicação necessária, pois o asfalto é um material muito susceptível a diferenças de temperatura e sofre envelhecimento por intemperismo devido aos prolongados tempos de exposição. É também afetado pela oxidação e pela foto-degradação. Suas propriedades mecânicas são muito pobres, pois é quebradiço a baixas temperaturas e flui a temperaturas um pouco acima da temperatura ambiente, além de ter uma baixa recuperação elástica. Todos esses fatores limitam sua utilização, sendo assim, por estas razões, o asfalto deve ser aditivado ou modificado para melhorar suas propriedades. Estudos têm mostrado que a modificação de asfaltos por polímeros é indicada se o objetivo é melhorar suas propriedades mecânicas, em especial sua recuperação elástica, embora o custo deste procedimento seja consideravelmente elevado (Talavera, Meneses e Madrid, 2001).

Vários são os defeitos que ocorrem num pavimento, dentre eles têm-se as trincas por fadiga, conforme pode ser observado na Figura 1.1. Esse tipo de trinca tem como causa a fadiga, que é uma diminuição gradual da resistência de um material por efeito de solicitações repetidas. As trincas podem ser isoladas, sendo transversais ou longitudinais, ou interligadas (couro de jacaré), e concentram-se nas trilhas de rodagem (Greco, 2007).



Figura 1.1. Trincas por fadiga do revestimento asfáltico.

Fonte: Fernandes, Oda e Zerbini, (1999) apud Oda, (2000)

As trincas por fadiga originam placas, dando início ao processo de formação de panelas, conforme a Figura 1.2.



Figura 1.2. Formação de panela.

Fonte: Greco, 2007

## **1.3 – Objetivos do trabalho**

### **1.3.1 – Objetivo geral**

O presente trabalho tem como objetivo a incorporação de um resíduo industrial de natureza polimérica no asfalto convencional tipo CAP 50-60, em diferentes percentagens, com o intuito de obter melhorias nas propriedades físicas do asfalto.

### **1.3.2 - Objetivos específicos**

- Caracterização do resíduo polimérico;
- Incorporação do resíduo polimérico ao asfalto;
- Caracterização do asfalto modificado.

## **1.4 – Justificativa para o desenvolvimento deste trabalho**

Os materiais utilizados nesta pesquisa são: Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-60) e um resíduo industrial polimérico.

- **Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-60)**

O Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-60) foi cedido pela LUBNOR (Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste), localizada em Fortaleza/CE, que processou o petróleo oriundo da Fazenda Belém, localizada no município de Aracati / CE.

- **Resíduo industrial polimérico**

O resíduo industrial é classificado como um poliéster insaturado, o qual foi cedido por uma fábrica de botões, localizada no Rio Grande do Norte, que tem atualmente uma produção de aproximadamente 30 toneladas por mês (15 toneladas de resíduo por mês), sendo considerada a terceira maior produtora de botões para uso têxtil do mundo. Trata-se de um

resíduo que se constitui em um problema ambiental, devido à dificuldade em aproveitá-lo ou descartá-lo, sendo necessário a empresa pagar a um aterro sanitário para estocá-lo. A dificuldade no aproveitamento do resíduo deve-se ao fato do mesmo ser um polímero termorrígido, motivo pelo qual as aparas ou rebarbas provenientes do processo de moldagem não podem ser aproveitadas para a mesma finalidade.

Dessa maneira, este trabalho torna-se relevante devido aos seguintes fatores:

- Aproveitamento do resíduo, que no momento não tem utilidade e é considerado um passivo ambiental, devido a sua difícil reintegração ambiental;
- O aproveitamento do resíduo resultará em benefícios econômicos para a empresa de botões que não precisará pagar ao aterro sanitário e, além disso, poderá vender este resíduo para as empresas relacionadas à pavimentação;
- Melhoramento das propriedades físicas do asfalto, tornando os pavimentos mais resistentes e seguros.

## **1.5 – Organização da pesquisa**

Este trabalho foi dividido em seis capítulos que serão descritos, de forma resumida, a seguir:

O Capítulo 1, que compreende esta introdução, abordou, de maneira geral, o desenvolvimento das indústrias de polímero e asfalto, e como hoje esses dois produtos, de fundamental importância para a sociedade, são utilizados para um mesmo objetivo, que é o de melhorar o desempenho dos pavimentos asfálticos através do desenvolvimento dos asfaltos modificados por polímeros. Foram apresentados, também, os benefícios que o desenvolvimento deste trabalho pode trazer.

No Capítulo 2 serão apresentados os aspectos teóricos referentes ao asfalto, incluindo tópicos como: origem, aplicação e reologia. Será comentado, também, sobre os polímeros e sua classificação.

No Capítulo 3, que compreende o estado da arte, será comentado sobre o desenvolvimento dos asfaltos modificados e seus principais modificadores, incluindo polímeros e borracha. Será comentado, também, sobre os trabalhos científicos desenvolvidos na área de asfaltos modificados.

No Capítulo 4 será apresentada a metodologia experimental utilizada para a incorporação do polímero ao asfalto. Será descrito, também, o procedimento de realização dos ensaios e os equipamentos utilizados para a execução dos mesmos.

No Capítulo 5 serão apresentados e discutidos os resultados referentes a todos os ensaios de caracterização do resíduo polimérico e caracterização do asfalto modificado. Os ensaios que caracterizam o resíduo polimérico incluem: análise granulométrica, espectroscopia no infravermelho, calorimetria diferencial de varredura ou exploratória (DSC) e análise termogravimétrica. Os ensaios que caracterizam o asfalto modificado são: penetração, ponto de fulgor, viscosidade Saybolt Furol, ponto de amolecimento e ductilidade. Estes resultados serão apresentados em forma de tabelas e gráficos.

No Capítulo 6 serão apresentadas as conclusões da pesquisa.

---

---

## CAPÍTULO 2

### ASPECTOS TEÓRICOS

---

---

## 2 - Aspectos Teóricos

### 2.1 – Betume

De acordo com a ABNT (NBR 7208), o betume pode ser definido como “um produto complexo, de natureza orgânica, de origem natural ou pirogênica, composto de uma mistura de hidrocarbonetos (com consistência sólida, líquida ou gasosa) freqüentemente acompanhado de seus derivados não metálicos, completamente solúvel em dissulfeto de carbono” (Petrucci, 1998). Segundo Bauer (1999), as características fundamentais do betume são:

- É um aglomerante, como a cal ou cimento, porém não precisa de água para fazer pega;
- Caracteriza-se por sua força adesiva e é hidrófobo (repele a água);
- Tem grande sensibilidade à temperatura (funde e solidifica facilmente), sem haver perda das propriedades;
- Não possuem ponto de fusão (temperatura de perda da estrutura cristalina) definido, amolecendo em temperaturas variadas;
- É quimicamente inerte, não reagindo com cargas ou agregados minerais que são adicionados para efeito de enchimento;
- Apresenta ductilidade muito influenciada pela exposição ao calor e luz solar.

Essas propriedades são bastante requeridas para aplicações nas indústrias de impermeabilizantes, de tintas e em aplicações rodoviárias. É importante destacar que o betume puro envelhece facilmente, tornando-se quebradiço. Este envelhecimento ocorre por causas físicas, como a evaporação de alguns dos constituintes, que são bastante voláteis, e por causas químicas, como a oxidação, ao ar, dos constituintes, formando compostos que são solúveis em água (Bauer, 1999). Os materiais betuminosos são classificados em alcatrão e asfalto, e serão descritos a seguir.

### **2.1.1 - Alcatrão**

Os alcatrões são materiais constituídos predominantemente por betumes, mas que se apresentam, na temperatura ordinária, como líquidos oleosos de alta viscosidade. Têm cheiro de creolina, mais penetrante que o do asfalto, e são originados da destilação da lenha, madeira, turfa, lignito, graxas, etc. A principal diferença entre o alcatrão e o asfalto é que o alcatrão tem maior sensibilidade à temperatura, sendo assim sua faixa de utilização é menor, pois quando aquecido torna-se mais mole e quando resfriado torna-se mais duro. Também têm menor resistência às intempéries, apresentando, todavia, maior poder aglomerante (Bauer, 1999).

### **2.1.2 – Asfalto**

A palavra asfalto vem do grego e significa firme, estável. O asfalto é um produto da natureza com muitas aplicações. Na Antigüidade ele era muito usado como argamassa nas edificações, em blocos de pavimento, calafetagem de navios, aplicações de impermeabilização e até na preparação de múmias (Instituto de Asfalto, 2002). Até o presente, o asfalto continua sendo usado em diversas aplicações, como: cimento para colar, revestimento, impermeabilizações de objetos, pois é considerado um poderoso ligante, rapidamente adesivo, altamente impermeável e de longa durabilidade.

O asfalto é definido como um material sólido ou semi-sólido, de cor entre preta e parda escura, que ocorre na natureza ou é obtido pela destilação do petróleo, que se funde gradualmente pelo calor, onde os constituintes predominantes são os betumes (NBR 7208, 1990, apud Amaral, 2000). De acordo com Stastna, Zanzotto e Vacin (2003) o asfalto também pode ser definido como um sistema micelar multidisperso com comportamento reológico semelhante a polímeros de baixa massa molar. Sua composição varia de acordo com a origem do óleo cru e com o método de fabricação (refino).

O asfalto é uma substância plástica que proporciona flexibilidade controlável às misturas com agregado mineral. Além disso, é resistente à ação da maioria dos ácidos, álcalis e sais. Embora seja sólido ou semi-sólido a temperaturas atmosféricas usuais, o asfalto pode ser liquefeito se aquecido ou se dissolvido nos solventes do petróleo de diferentes volatilidades ou por emulsificação (Instituto de Asfalto, 2002).

De acordo com publicações do Instituto de Asfalto (2002), com relação ao teor de asfalto, os óleos crus podem conter um pouco, não conter ou ser inteiramente constituídos de asfalto. Tendo como referência o conteúdo de asfalto, os óleos crus podem ser classificados como:

- Crus de base asfáltica;
- Crus de base parafínica;
- Crus de base mista.

Segundo o IBP (1994) apud Amaral (2000), de acordo com a aplicação, os asfaltos podem ser classificados em asfalto para pavimentação e asfaltos industriais. Os asfaltos para pavimentação são os mais importantes para o presente estudo, sendo classificados em:

- Cimentos asfálticos;
- Asfaltos diluídos;
- Emulsões asfálticas;
- Asfaltos modificados.

A seguir será feita uma breve revisão sobre os cimentos asfálticos e os asfaltos modificados.

#### **2.1.2.1 - Classificação dos asfaltos em relação à origem**

Em relação à origem, os asfaltos podem ser classificados em naturais e pirogenados, estes obtidos da destilação de petróleos de base asfáltica.

- **Asfaltos Naturais**

Processos ocorridos na natureza conduziram à formação de depósitos naturais de asfalto, alguns praticamente isentos de matérias estranhas, e outros no qual o asfalto se encontra misturado a quantidades variáveis de substâncias minerais e orgânicas. Estes depósitos naturais, rochas porosas onde o asfalto se encontra impregnado, são conhecidos como rochas betuminosas (Bauer, 2000).

Os asfaltos naturais, identificados nas Normas Brasileiras pela sigla CAN (Cimento Asfáltico Natural), encontram-se em verdadeiros lagos de asfalto. Eles são o resíduo deixado

pela ação da atmosfera e intempéries sobre petróleos que chegaram ao ar livre. Com isso os gases se evaporaram, assim como os óleos mais leves. A ilha de Trinidad tem, atualmente, os maiores e mais conhecidos depósitos (Bauer, 1999).

Os asfaltos naturais são duráveis, porém o asfalto de petróleo tem a mesma durabilidade, com uma vantagem adicional, que é o fato do refino lhe dar uma condição de uniformidade, livre de matéria orgânica e de minerais estranhos. O asfalto natural, por sua vez, não é uniforme e contém quantidades variáveis de matéria estranha (Instituto de Asfalto, 2002).

- **Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP)**

O Cimento Asfáltico de Petróleo é um asfalto refinado que deve atender às especificações de pavimentação, aplicação industrial e finalidades especiais (Instituto de Asfalto, 2002).

Os cimentos asfálticos são materiais termoplásticos, variando a consistência de firme a duro, em temperaturas normais, e que devem ser aquecidos até atingir a condição de fluidos, conveniente ao seu emprego. São classificados de acordo com os resultados dos ensaios de penetração, que medem a consistência ou dureza do Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP). Além do ensaio de penetração, outros ensaios podem ser realizados com o CAP, entre eles a viscosidade, o ponto de amolecimento, ductilidade e ponto de fulgor. O ponto de fulgor determina a temperatura na qual, durante o aquecimento, os vapores desprendidos se inflamam temporariamente quando postos em contato com uma pequena chama. O ponto de fulgor de um produto asfáltico representa a temperatura crítica acima da qual é necessário tomar precauções especiais para afastar o perigo de incêndio durante o seu aquecimento e manipulação (Bauer, 2000).

#### **2.1.2.2 - Composição química do cimento asfáltico de petróleo**

O Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) tem um número de átomos de carbono que varia de 24 a 150, com peso molecular variando de 300 a 2000, contendo teores significantes de heteroátomos como o nitrogênio, oxigênio, enxofre, vanádio, níquel e ferro, que exercem papel importante. É constituído de compostos polares e polarizáveis (capazes de associação) e de compostos não polares como os hidrocarbonetos aromáticos e saturados (Leite, 2003 apud Marques, 2007).

A Figura 2.1 representa a estrutura hipotética de uma molécula de asfalto.

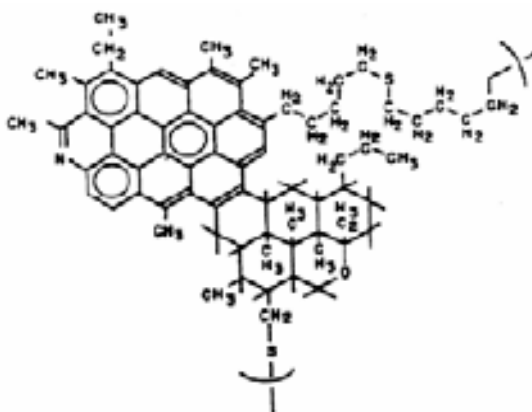


Figura 2.1. Estrutura hipotética de uma molécula de asfalto.

Fonte: Leite, 2003 apud Marques, 2007.

O CAP é um material formado por asfaltenos e maltenos. Os maltenos por sua vez se dividem em: hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e resinas (Selmo, 2002).

A Tabela 2.1 apresenta a classificação utilizada para o Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP). Essa classificação baseia-se em ensaios de penetração e viscosidade absoluta, onde os valores de penetração são dados através de intervalos, conforme mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Classificação de cimento asfáltico de petróleo segundo a penetração e viscosidade absoluta.

Penetração (1/10 mm)	Viscosidade (P) a 60°C
CAP 30-45	CAP 7
CAP 50-60	CAP 20
CAP 85-100	CAP 30
CAP 150-200	CAP 40

A Tabela 2.2 apresenta as especificações/características de vários tipos de Cimento Asfáltico de Petróleo classificados segundo experimentos de penetração. Essas especificações/características são baseadas através da realização de vários ensaios.

Tabela 2.2. Especificações para o Cimento Asfáltico de Petróleo – classificação por penetração – Regulamento Técnico DNC N°. 01/92, Rev. 02.

Características	Unidades	Valores				Métodos	
		CAP 30/45	CAP 50/60	CAP 85/100	CAP 150/200	ABNT	ASTM
Penetração (100g, 5s, 25°C)	0,1 mm	30 a 45	50 a 60	85 a 100	150 a 200	MB-107	D 5
Ductilidade a 25°C	cm	60 mín.	60 mín.	100 mín.	100 mín.	MB-167	D 113
Efeito do calor e do ar a 163°C por 5h: Penetração	(1)	50 mín.	50 mín.	47 mín.	40 mín.	MB-107	D 5
Variação em massa	%	1,0 máx.	1,0 máx.	1,0 máx.	1,0 máx.	MB-425	D 1754
Índice de Suscetib. térmica		(-1,5) a (+1)	(-1,5) a (+1)	(-1,5) a (+1)	(-1,5) a (+1)	(2)	
Ponto de fulgor	°C	235 mín.	235 mín.	235 mín.	220 mín.	MB-50	D 92
Solubilidade em tricloroetileno	% massa	99,5 mín.	99,5 mín.	99,5 mín.	99,5 mín.	MB-166	D 2042
Viscosidade Saybolt Furol a 135°C	SSF	110 mín.	110 mín.	85 mín.	70 mín.	MB-517	E 102 D 2170 e D 2161 (3)

Fonte: Departamento Nacional de Combustíveis

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

Essa Tabela se aplica, exclusivamente, aos tipos produzidos pela LUBNOR e RLAM.

(1) % da penetração original

$$(2) \text{ Índice de suscetibilidade} = \frac{(500) (\text{LOG PEN}) + (20) (t^{\circ}\text{C}) - 1951}{120 - (50) (\text{LOG PEN}) + (t^{\circ}\text{C})} \quad (01)$$

Onde:

- PEN é a penetração do Cimento Asfáltico de Petróleo;
- (t°C) é a temperatura correspondente ao ponto de amolecimento do Cimento Asfáltico de Petróleo.

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

### 2.1.2.3 - Propriedades reológicas dos asfaltos

Muitas questões sobre a estrutura interna do asfalto convencional e do asfalto modificado por polímeros podem ser elucidadas através de estudos reológicos destes materiais (Brodnyan *et al.*, 1958 apud Stastna, Zanzotto e Vacin, 2003). Devido à complexidade do asfalto, a sua completa estrutura interna ainda não é conhecida com certeza. A situação requer mais atenção quando se trata de asfaltos modificados (Stastna, Zanzotto, Vacin, 2003).

Segundo Jin *et al.* (2001), polímeros podem modificar a reologia dos asfaltos através de suas altas massas molares, cadeias complexas e interações asfalto-polímeros, que podem ser físicas ou químicas. Os asfaltos podem exibir comportamento elástico ou viscoso ou a combinação de ambos, dependendo da temperatura e do tempo que o mesmo é observado.

Devido a sua natureza viscoelástica, um ligante asfáltico apresenta grande variação de consistência quando submetido a diferentes temperaturas, o que pode influenciar o desempenho do pavimento. Para evitar que ocorram problemas, como deformação permanente devido à baixa consistência, sob elevadas temperaturas, e formação de trincas devido à alta rigidez, sob baixas temperaturas, é importante conhecer a susceptibilidade térmica do ligante asfáltico ou, melhor ainda, o seu comportamento reológico (Oda, 2000).

As propriedades reológicas dos asfaltos podem influenciar no desempenho das misturas asfálticas durante a preparação e aplicação, e são determinadas pelas interações moleculares (forças moleculares), que por sua vez dependem da composição química. Em princípio, estas propriedades reológicas podem ser alteradas mudando a composição química do asfalto através de aditivos ou uma modificação através de uma reação química. A adição de polímeros também é uma forma de modificar a reologia dos asfaltos. Muitos tipos de polímeros são aproveitáveis, entretanto não há um polímero universal e a seleção deve ser feita de acordo com as necessidades do momento (Lu *et al.*, 1999 apud Amaral, 2000).

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

## 2.2 – Polímeros

A palavra polímero tem origem do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Desta forma, um polímero pode ser definido como uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição denominadas meros, ligados por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, ou seja, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição (Canevarolo, 2004).

Os polímeros podem ter suas cadeias sem ramificações, e são denominados polímeros lineares. Podem apresentar ramificações, sendo denominados polímeros ramificados, com maior ou menor complexidade. Podem também possuir cadeias mais complexas, com ligações cruzadas (“crosslinks”), formando polímeros reticulados (“crosslinked polymers”). Devido a estas diferenças na cadeia, surgem também propriedades diferentes no polímero, principalmente em relação à fusibilidade e solubilidade. Por exemplo, a existência de ramos laterais dificulta à aproximação das cadeias poliméricas, diminuindo assim as interações moleculares e, conseqüentemente, ocasionando em prejuízo às propriedades mecânicas. Já a formação de retículos, devido às ligações cruzadas entre moléculas, “prende” as cadeias, impedindo o seu deslizamento umas sobre as outras, aumentando a resistência mecânica, tornando o polímero insolúvel e infusível (Mano e Mendes, 1999).

### 2.2.1 – Classificação de polímeros

Devido ao grande número de polímeros existentes para atender as mais diversas áreas de aplicações, sentiu-se a necessidade de classificá-los. Eles podem ser classificados quanto: a origem, estrutura química, método de preparação, comportamento térmico, comportamento mecânico, entre outras classificações. A seguir, será comentado sobre algumas dessas classificações.

#### 2.2.1.1 – Quanto a origem

Segundo a origem, os polímeros podem ser classificados em naturais e sintéticos. Os polímeros naturais foram muito importantes, pois os pesquisadores utilizaram-os como padrões para a busca de similares sintéticos, durante o desenvolvimento da Química de Polímeros, no início da década de 50 (Mano e Mendes, 1999).

### 2.2.1.2 – Quanto ao método de preparação

Em relação ao método de preparação, os polímeros são classificados em polímeros de adição e de condensação. Pode-se também preparar um polímero por modificação de outro polímero, através de reações químicas (Mano e Mendes, 1999).

- **Polímeros de condensação**

Os polímeros de condensação originam-se através da reação de dois grupos funcionais reativos, havendo a eliminação de moléculas de baixa massa molar como água, amônia, ácido clorídrico. Isto significa que, durante a formação do polímero, também há formação de subprodutos, os quais precisam ser removidos do meio reacional para facilitar os índices de conversão (Canevarolo, 2004). Um exemplo de plástico produzido por condensação é o poliéster insaturado (UP). Ele é utilizado na construção naval como reforço em fibra de vidro, construção automobilística, carcaças de equipamentos (Michaeli *et al.*, 2005).

- **Polímeros de adição**

Os polímeros de adição, durante a sua formação, caracterizam-se por não haver perda de massa na forma de compostos de baixa massa molar, isto é, não há formação de subprodutos. Há uma conversão total, sendo assim, a massa de polímero formado é igual à massa de monômero adicionado. Geralmente os polímeros formados por adição têm cadeia carbônica. Exemplos: polietileno (PE), polipropileno (PP), poli (cloreto de vinila) (PVC), poli (metacrilato de metila) (PMMA), etc. (Canevarolo, 2004).

### 2.2.1.3 – Quanto à estrutura química

De acordo com a estrutura química do mero, os polímeros são classificados em polímeros de cadeia carbônica e polímeros de cadeia heterogênea. Como exemplo de polímeros de cadeia carbônica pode-se citar as poliolefinas, polímeros estirênicos, polímeros fluorados, polivinil ésteres, entre outros. Já para os polímeros de cadeia heterogênea pode-se citar os poliésteres, poliamidas, aminoplásticos, poliéteres, etc. (Canevarolo, 2004).

#### 2.2.1.4 - Quanto ao comportamento térmico

Os polímeros, quanto ao comportamento térmico, podem ser classificados em termoplásticos e termorrígidos conforme apresentado a seguir.

- **Termoplásticos**

Os polímeros termoplásticos são fusíveis e solúveis. Fundem por aquecimento e solidificam por resfriamento, podendo ser fundidos várias vezes e solubilizados por vários solventes. Variam à temperatura ambiente, de maleáveis a rígidos ou frágeis. São diferenciados entre termoplásticos amorfos (desordenado), sendo transparentes, e em termoplásticos semi-cristalinos, que apresentam uma aparência opaca. Os termoplásticos representam a maior parcela dos polímeros (Michaeli *et al.*, 2005).

Os polímeros lineares ou ramificados pertencem a esse grupo. Alguns exemplos de termoplásticos são: polietileno, polipropileno, poli (cloreto de vinila), etileno-acetato de vinila (EVA) (Canevarolo, 2004).

- **Termorrígidos ou termofixos**

Os polímeros termorrígidos, através do aquecimento ou outra maneira de tratamento, possuem estrutura reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se infusíveis e também totalmente insolúveis em quaisquer solventes (Mano e Mendes, 1999).

Os termorrígidos são, em todas as direções, estreitamente encadeados. Eles não são deformáveis plasticamente, não são fusíveis e, por isso, extremamente estáveis à variação de temperatura (Michaeli *et al.*, 2005).

Uma vez moldados e curados, os termorrígidos não podem mais ser reutilizados, pois, quando aquecidos, as ligações covalentes se quebram e o polímero é destruído sem que atinjam o estágio de amolecimento, como os termoplásticos (Smith, 1995 apud Oliveira, 2006). Alguns exemplos de termorrígidos são: a resina fenólica, a resina melamínica, o poliéster insaturado, a resina epóxi e o poliuretano.

### 2.2.1.5 - Quanto ao comportamento mecânico

De acordo com o comportamento mecânico dos polímeros, os materiais macromoleculares são divididos em: borrachas, plásticos e fibras. Eles são diferenciados através dos limites do módulo elástico.

- **Plásticos**

O plástico é um material macromolecular que, embora sólido no estado final, em algum estágio do seu processamento pode tornar-se fluido e moldável, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão (Mano e Mendes, 1999).

- **Fibras**

As fibras são polímeros termoplásticos com cadeias e cristais orientados. Esta orientação é realizada de modo forçado durante o processo de fiação, aumentando a resistência mecânica desses materiais, tornando possível sua utilização na forma de fios.

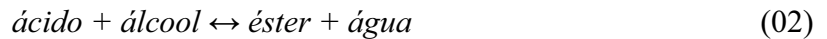
- **Elastômeros**

Os elastômeros são polímeros que, na temperatura ambiente, podem sofrer deformações de no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, retornando ao comprimento original após retirado o esforço. Essa elasticidade torna-se possível devido os elastômeros possuírem cadeias flexíveis amarradas umas às outras, com uma baixa densidade de ligação cruzada. Como exemplo de elastômero tem-se a borracha vulcanizada. A vulcanização é um processo que ocorre com os elastômeros, onde há a formação de ligações cruzadas entre as moléculas (Canevarolo, 2004). Devido à presença dessas ligações cruzadas, relativamente fracas entre as moléculas, os elastômeros chegam à fusão logo abaixo da sua temperatura de decomposição (Strong, 2000 apud Oliveira, 2006).

### 2.2.2 – Poliéster (PES)

O nome poliéster é usado para descrever uma classe de materiais que se obtém por meio de uma reação de condensação entre um poliálcool e um ácido policarboxílico. A

história desses materiais começa em 1847 com o cientista sueco J.J.Berzelius, que obteve um sólido branco amorfo de natureza resinosa, aquecendo glicerol com ácido tartárico. A reação foi mais tarde modificada, na Inglaterra, por Watson Smith, que substituiu o ácido tartárico por anidrido ftálico, que funciona como ácido (Miles e Briston, 1975). O poliéster é um termo que significa poli (muitos), portanto, muitos grupos ésteres. Éster é uma função química, a qual é obtida através da seguinte reação:



Desta maneira, moléculas de biácido e de biálcool originarão várias moléculas, formando o poliéster (Embrapol, 2007). Nos poliésteres a ligação éster (-CO-O-), pode gerar cadeias saturadas, formando termoplásticos, ou cadeias insaturadas, gerando termofixos. Esta formação depende do tipo de material inicial empregado (saturado ou insaturado) (Canevarolo, 2004).

### 2.2.2.1 – Classificação dos poliésteres

Os poliésteres são classificados em: poliéster saturado e poliéster insaturado.

#### a) Poliéster saturado

É obtido pela reação entre um biálcool e um biácido saturado, resultando num produto termoplástico, cuja cadeia molecular é composta apenas por simples ligação entre os átomos de carbono, o que caracteriza a flexibilidade dos produtos obtidos com o poliéster saturado. Pode ser utilizado com ou sem reforço, e seu emprego é bem diverso: filmes, fibras sintéticas, etc. Um exemplo de poliéster saturado é o etileno glicol tereftalato, que é obtido pela reação do etileno glicol com o ácido tereftálico (Embrapol, 2007).

#### b) Poliéster insaturado

É obtido pela reação entre um ácido insaturado, um ácido saturado e um biálcool, resultando num produto termofixo, cuja cadeia molecular é composta por ligações simples e duplas entre os átomos de carbono. É diluído num monômero para facilitar sua utilização. Inicialmente encontra-se no estado líquido e após a adição de promotores transforma-se em

sólido, caracterizando uma estrutura termofixa irreversível (Embrapol, 2007). O poliéster insaturado é produzido quando qualquer dos reagentes contém insaturações, ou seja, existência de duplas ligações na cadeia molecular. Geralmente, a insaturação é fornecida pelo ácido ou anidrido maleíco, assim como pelo seu isômero, o ácido fumárico (Silaex, 2007).

A Tabela 2.3 mostra o comportamento do poliéster insaturado quando submetido ao aquecimento.

Tabela 2.3. Comportamento do poliéster insaturado quando submetido ao aquecimento.

Material	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Fumaça	Odor	Coloração da chama	Flamabilidade	Outras características
Poliéster insaturado (UP)	1,20 – 1,46	Neutra	Adocicado	Amarelo com base azul	Auto-extinguível	Muita fuligem Atacado por MEK

Fonte: Fazzi Junior, 2007.

### 2.2.2.2 - Resinas poliéster

As resinas poliéster constituem uma família de polímeros de alta massa molar, que são resultantes da condensação de ácidos carboxílicos com glicóis, classificando-se como resinas saturadas ou insaturadas, dependendo dos tipos de ácidos utilizados, que irão caracterizar o tipo de ligação entre os átomos de carbono da cadeia molecular (Embrapol, 2007).

As resinas poliéster insaturadas podem ser classificadas em: ortoftálicas, tereftálicas, isoftálicas ou bisfenólicas, dependendo dos tipos de ácidos utilizados para fazê-las. As resinas após serem sintetizadas, são diluídas em um solvente reativo (estireno) e a mistura líquida resultante será processada. Quando se diz que a resina poliéster é líquida significa que a mistura resina e estireno é líquida, a resina em si, sem o estireno, é sólida à temperatura ambiente. Todas as resinas são processadas no estado líquido e podem ser curadas sem pressão e à temperatura ambiente (Brognoli e Bettanin, 2006).

A cura transforma a resina poliéster insaturada em plástico termorrígido. Para a cura acontecer à temperatura ambiente, o sistema resina e estireno precisa ser ativado por iniciadores e aceleradores. O iniciador mais usado para cura a frio é o peróxido de metil-etil-cetona, que tem a função de iniciar a cura de poliésteres insaturados (Brognoli e Bettanin, 2006).

O estireno é um líquido incolor que tem duas finalidades. A primeira é reduzir a viscosidade da resina para que ela fique líquida à temperatura ambiente. A segunda é interligar as moléculas de poliéster na cura, transformando, dessa maneira, a resina do estado líquido para o estado sólido. Assim, a resina poliéster é sólida antes de ser diluída em estireno, fica líquida após essa diluição, e se torna outra vez sólida após a cura por interligação com o estireno (Brognoli e Bettanin, 2006).

Os poliésteres insaturados podem ser formados em duas etapas:

- Condensação do ácido e do álcool, para formar uma resina solúvel;
- Adição de um agente de reticulação, para formar uma resina termorrígida.

A Figura 2.2 representa o processo de cura para formação do poliéster insaturado.

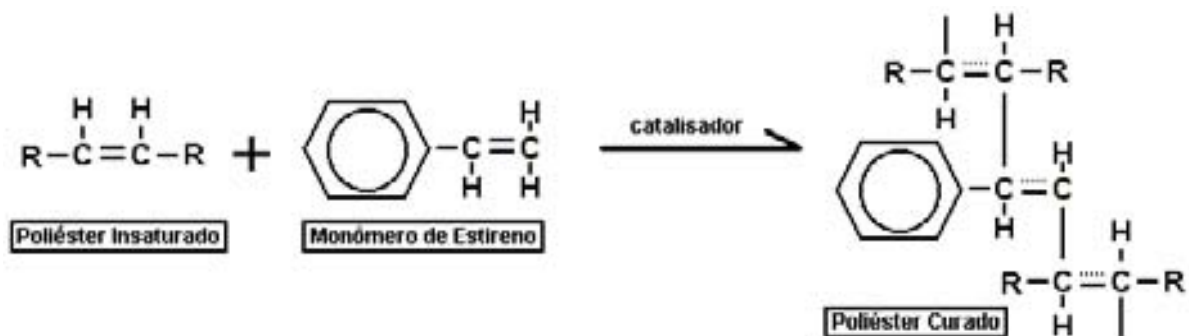


Figura 2.2. Representação do processo de cura do poliéster insaturado.

Fonte: Silaex, 2007.

O poliéster insaturado encontra-se solubilizado no monômero de estireno, que também possui insaturações, formando sistemas de resinas líquidas catalisáveis a temperatura ambiente, ou com pequena elevação, para torná-los termorrígidos sem a necessidade de sistemas complexos de catálise e transformação. As duplas ligações serão quebradas pela ação de um catalisador (peróxido orgânico, calor ou radiação), para reagirem novamente entre si, dando origem a um polímero tridimensional de características termoestáveis, e, portanto infusíveis e irreversíveis (Silaex, 2007).

## 2.3 - A indústria de botões

### 2.3.1 – A história dos botões

Os fabricantes de botões surgiram no século XIII, mas apenas nos séculos XV e XVI é que a indústria dos botões se implantou e se desenvolveu na França. O botão fazia parte dos objetos úteis e, em seguida, começou a ser utilizado como ornamento. Sua produção atinge o apogeu durante a Revolução Francesa (Gomes, 2007).

Após a França ter ocupado um dos primeiros lugares no mercado mundial, a indústria dos botões conheceu, nas duas guerras mundiais, um período difícil: as exportações diminuem e países como a Alemanha, a Itália e o Japão passam a ser fortes concorrentes do mercado francês. Estas dificuldades não se devem a um atraso tecnológico, mas sim ao preço da matéria-prima: madrepérola, corozo (marfim vegetal) (Gomes, 2007).

No século XIV, a matéria-prima utilizada para a fabricação de botões se diversificou na forma de metais preciosos, cobre, cristal ou ainda vidro e tecido. A partir de meados do século XIX, outros materiais como: conchas, madrepérola, vidro, aço, latão trabalhado e chifre moldado costumavam ser usados para fazer botões. Hoje o botão virou um acessório indispensável, fazendo parte da vestimenta das pessoas (Millams, 2007).

Com o desenvolvimento da indústria de polímeros, as matérias-primas utilizadas para fabricar os botões foram sendo substituídas. Hoje, praticamente todos os botões para vestuário, são feitos de resina poliéster. Nenhum outro material plástico pode ser usado de forma tão econômica para fabricar botões capazes de suportar repetidas lavagens e passagens de ferro (Cray Valley, 2008).

A Figura 2.3 ilustra alguns botões de poliéster.



Figura 2.3. Botões de poliéster.

Fonte: BONOR (2007)

---

---

## CAPÍTULO 3

### ESTADO DA ARTE

---

---

## 3 - Estado da Arte

### 3.1 - Asfalto modificado

Nas últimas duas décadas, se tem dedicado muito esforço científico e tecnológico ao desenvolvimento de novos materiais asfálticos para a construção de estradas. A tecnologia tem enfatizado o desenvolvimento de misturas asfálticas com maior duração, maior repelência à água, maior resistência à radiação ultravioleta, melhor adesão entre asfalto e o material pétreo, etc. Todas essas condições impostas ao asfalto resultam em pesquisas, desenvolvendo novos materiais asfálticos, como os asfaltos modificados. O asfalto modificado tem se tornado uma boa opção para a fabricação de misturas asfálticas de alto desempenho (Talavera, Meneses, e Madrid, 2001).

Segundo a Norma N-CMT-4-05-002/01, o asfalto modificado pode ser definido como o produto da dissolução ou incorporação de um polímero ou borracha moída de pneu no asfalto. Os polímeros ou borrachas de pneus são materiais estáveis ao tempo e às variações de temperatura, e são adicionados ao material asfáltico para modificar suas propriedades físicas e reológicas, com o objetivo de diminuir sua susceptibilidade térmica e a umidade, bem como a oxidação (Anguas *et al.*, 2004).

Misturas de asfalto com polímeros formam sistemas multifásicos. Tais sistemas contêm uma fase rica em polímeros, uma fase rica em asfaltenos não adsorvidos pelo polímero, e uma fase formada por maltenos. Além disso, vários aditivos são frequentemente adicionados ao asfalto modificado por polímeros (Stastna, Zanzotto e Vacin, 2003). Estas fases existem em um equilíbrio metaestável que, do ponto de vista termodinâmico, sempre têm a tendência de se separar. Se as fases irão separar ou não é principalmente uma condição cinética, que assume importância em períodos de longa armazenagem a altas temperaturas, o que resulta em uma redução na viscosidade, propiciando a separação de fases (Pollaco *et al.*, 2006).

Os asfaltos usados com polímeros devem ter baixos teores de asfaltenos (fase pesada) e devem possuir quantidade suficiente de óleos aromáticos para dissolver o polímero à temperatura de mistura e obter a morfologia apropriada para a aplicação particular. Para se obter a morfologia apropriada, ou seja, aquela que se tem uma rede tridimensional do polímero preenchido de asfalto, o polímero deve ter um certo grau de compatibilidade com o asfalto, de maneira que não ocorra uma completa separação de fases, nem uma completa dissolução de um meio no outro, já que neste caso as propriedades do sistema asfalto-borracha

não são melhoradas; esta compatibilidade parcial se obtém mediante a dissolução parcial do polímero por óleos maltênicos do asfalto. Geralmente se distinguem dois tipos de misturas asfalto-polímero: uma consiste em uma mistura mecânica, onde a estrutura da rede está formada por uniões físicas, e outra que envolve reação química entre os componentes e, portanto, a rede está formada por uniões químicas (Talavera, Meneses e Madrid, 2001).

De acordo com Yildirim (2007), as características que se desejam atingir dos asfaltos poliméricos incluem:

- Maior recuperação elástica;
- Pontos de amolecimento mais elevados;
- Maior viscosidade;
- Grande força coesiva;
- Maior ductilidade.

Com a utilização dos asfaltos modificados, as misturas asfálticas podem melhorar seu desempenho. O grau e o tipo de melhoramento dependerão da interação asfalto-modificador, ressaltando que um só modificador não pode obter todas as melhorias no desempenho das misturas asfálticas modificadas. As possíveis melhoras são mencionadas por Anguas *et al.* (2004) e incluem:

- Redução da susceptibilidade térmica;
- Aumento da coesão interna;
- Melhoria da elasticidade e flexibilidade à baixas temperaturas;
- Melhoria no comportamento à fadiga;
- Aumento da resistência ao envelhecimento;
- Redução da deformação permanente.

### **3.1.1 - Desenvolvimento do asfalto modificado no Brasil**

As pesquisas sobre os asfaltos modificados no Brasil ainda estão em fase preliminar, quando comparadas a outros países. Na década de 90, o Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES) começou a desenvolver pesquisas voltadas à área de materiais asfálticos modificados por polímeros, com o objetivo de estudar o desempenho desses materiais. Foram

realizados, também, experimentos com materiais asfálticos modificados por borracha de pneus moída. A Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) também desenvolveu uma pesquisa que tinha como objetivo comparar tipos de borracha de diferentes fornecedores e processos de produção (Oda e Fernandes Júnior 2001).

As aplicações de asfalto borracha em rodovias brasileiras só tiveram início, em escala comercial, após o ano de 2000, depois da realização do 1º congresso mundial sobre o assunto, em Portugal. Atualmente, pode-se afirmar que o Brasil, em particular a Petrobrás distribuidora, domina a tecnologia de produção, transporte e aplicação do asfalto borracha, com centenas de quilômetros já aplicados nas principais rodovias do país (Concer, 2007).

O asfalto-borracha surgiu como uma solução para os 30 milhões de pneus descartados por ano no Brasil. A questão ambiental é o item mais relevante em torno do desenvolvimento do asfalto-borracha. Como cada quilômetro de asfalto borracha demanda mil pneus, a cobertura de 10% da malha rodoviária do país consumiria 16 milhões de pneus. Sua aplicação poderá extinguir gradativamente os depósitos clandestinos de pneus, material capaz de permanecer 400 anos no ambiente sem se degradar (Castro, 2007).

Além do benefício ambiental, o asfalto-borracha melhora o desempenho dos pavimentos. O Departamento Autônomo de Estradas de Rodagem (DAER) desenvolveu um equipamento para testar o revestimento em condições de uso. Os aparelhos simulam, em 60 dias, o desgaste de dez anos de uso sob a ação de 50 toneladas de massa por minuto, incluindo a produção de chuva artificial. O trecho piloto do asfalto borracha fica na RS-122, na rota da serra gaúcha. Os resultados mostram que o asfalto-borracha aumenta em 43% a durabilidade da superfície da pista, melhorando a aderência e diminuindo a ocorrência de acidentes ocasionados por derrapagens e aquaplanagem (Castro, 2007).

### **3.1.1.1 - Exemplos de alguns trechos pavimentados com o asfalto-borracha:**

- Em 2001, a concessionária de rodovias Univas, testou o material num trecho de 70 metros na BR-116. Atualmente, 200 quilômetros de asfalto-borracha cobrem alguns trechos das estradas brasileiras (Castro, 2007);
- Em 2004, a concessionária de rodovias Concer recapeou um trecho da BR-040 e duplicou o trecho do Km 799 ao Km 810 em Juiz de Fora, utilizando a técnica do asfalto-borracha (Valente, Campos e Dutra, 2007);

- Em 2006, a Ecovias concluiu o recapeamento de todo o trecho de serra da Via Anchieta, em um total de 28 km, e recuperou outros trechos desta via e da Rodovia dos Imigrantes (Valente, Campos e Dutra, 2007).

## 3.2 - Modificadores de Asfaltos

### 3.2.1 – Polímeros

As experiências utilizando materiais betuminosos com polímeros com o objetivo de melhorar o desempenho dos asfaltos não é recente. Em 1901, iniciaram-se as aplicações práticas dos asfaltos modificados. Em 1902, em Cannes, foi construída a primeira rodovia usando asfalto modificado. Todas as modificações nos asfaltos, antes da Segunda Guerra Mundial foram feitas com borracha natural, pois este era o único material avaliado adequadamente na época. Os relatos quanto ao desempenho da rodovia foram positivos e, com o desenvolvimento dos materiais sintéticos macromoleculares, após a Segunda Guerra Mundial, novos materiais foram avaliados para serem utilizados como modificadores de asfalto (Zanzotto e Kennepohl, 1996 apud Amaral, 2000).

Nos últimos anos tem-se observado que grandes quantidades de resíduos de materiais poliméricos têm sido geradas por diversas atividades industriais, sendo sua utilização como modificadores de asfalto uma alternativa atrativa, reduzindo custos de disposição final em aterros e evitando também problemas ambientais. Já se sabe que a adição de polímeros aos ligantes asfálticos pode melhorar seu desempenho. As condições de mistura do asfalto ao polímero têm efeito considerável no comportamento do asfalto polimérico, destacando-se como fatores relevantes a temperatura, o tempo de mistura e a quantidade de agente modificador (Hinislioğlu e Açar, 2004)

O efeito de um polímero geralmente começa a ser significativo em concentrações entre 4 a 6%. Porém, altas concentrações de polímeros são consideradas pouco viáveis economicamente (Stastna, Zanzotto e Vacin, 2003).

Quando se adiciona polímeros à matriz asfáltica, pretende-se, principalmente, aumentar a impermeabilidade, impedindo a deterioração pela água, diminuir a fragilidade à baixas temperaturas e o desgaste por abrasão (Botaro *et al.*, 2006).

Observa-se na literatura que tanto os elastômeros como os plastômeros podem ser utilizados para a modificação de matrizes asfálticas. Os elastômeros são utilizados para aumentar a resistência e a flexibilidade dos pavimentos, enquanto os plastômeros aumentam a

rigidez e a estabilidade da blenda. Quando existe uma compatibilidade entre a matriz asfáltica e o polímero, as propriedades das blends formadas podem contribuir, de maneira efetiva, para a redução da formação das trilhas de roda, da desagregação do revestimento e do trincamento térmico. O uso de matriz asfáltica modificada por polímeros também aumenta a vida de fadiga do revestimento (Castro e Botaro, 2004).

Segundo Talavera, Meneses e Madrid (2001), os polímeros termofixos e os termoplásticos também são utilizados como modificadores dos asfaltos. Alguns exemplos de termofixos e termoplásticos são citados a seguir:

### **Termofixos**

- Resinas epóxi;
- Poliuretanos;
- Poliésteres.

### **Termoplásticos**

- Poli (cloreto de vinila) (PVC);
- Polietileno e poli-isobutilenos;
- Borracha de estireno-butadieno (SBR);
- Poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVA);
- Estireno-butadieno-estireno (SBS);
- Borracha natural e artificial.

#### **➤ A compatibilidade entre polímeros e asfaltos**

A compatibilidade entre asfalto e polímero é primordial para se obter um asfalto modificado que apresente um bom desempenho. Nem todos os polímeros podem ser facilmente misturados com cimentos asfálticos, ou seja, nem todos os polímeros são compatíveis com os cimentos asfálticos. Atualmente, bons resultados têm sido obtidos com adição de polímeros que apresentam recuperação elástica e resistência mecânica à tração. Os polímeros denominados comercialmente de borrachas termoplásticas (TR) apresentam blocos finais de poliestireno associados em "domínios" incorporados a uma matriz de borracha

butadieno. Quando o polímero é disperso no asfalto a quente, os "domínios" de poliestireno dissolvem-se completamente, assumindo características termoplásticas que facilitam a mistura e a compactação da massa asfáltica. Quando submetidos a resfriamento, esses blocos de poliestireno reassociam-se, promovendo um entrelaçamento entre as cadeias de polibutadieno, formando uma rede tridimensional ("crosslinking físico"), conferindo ao betume propriedades de resistência e elasticidade semelhantes aos da borracha vulcanizada (Reis e Santo, 1999 apud Juvêncio 2001).

Em geral, os polímeros com grande polaridade e muito ramificados são excluídos, uma vez que apresentam elevada temperatura de transição vítrea (temperatura onde as cadeias poliméricas da fase amorfa começam a adquirir mobilidade, onde apenas segmentos de cadeias se movimentam) e conduzem a produtos com pouca ou nenhuma deformação a baixa temperatura. Como exemplo, o poli (cloreto de vinila) (PVC). A escolha dá-se, portanto, por polímeros com fraca reticulação (Juvêncio, 2001).

Alguns polímeros utilizados como modificadores apresentam incompatibilidade com o asfalto. A seguir serão mostrados exemplos de trabalhos desenvolvidos em que os polímeros foram incompatíveis com os asfaltos.

Para aplicação em pavimentações os níveis de concentração do polímero são relativamente baixos: de 2 a 3% quando se usa SBS (estireno-butadieno-estireno), e de 4 a 8% quando se usa poli-olefinas amorfas do tipo APP (polipropileno amorfo). O problema do uso destes baixos níveis de concentração é que o polímero pode separar-se do asfalto por falta de estabilização quando o sistema está fluido; como por exemplo, quando há um armazenamento prolongado, sem agitação e a certas condições de temperatura. Esta separação surge devido à diferença das densidades do asfalto e do polímero (Talavera, Meneses e Madrid, 2001).

O poliestireno (PS) é incompatível com o asfalto, apresentando dificuldade em dispersar-se no asfalto uniformemente. Conseqüentemente, a fase grosseira dispersa separa-se rapidamente quando pára a agitação. Assim, é necessário melhorar a estabilidade ao armazenamento do asfalto modificado com poliestireno para uso prático (Liang, 1997 apud Jin *et al.*, 2001).

A baixa compatibilidade entre o asfalto e o polímero pode conduzir a separação de fases quando o asfalto polimérico é armazenado a temperaturas elevadas e sem mistura.

Polacco *et al.* (2005) utilizaram vários tipos de polietileno e copolímeros polietileno para modificar um CAP 70-100 e observaram a instabilidade de armazenagem quando estocados a 180°C durante 72 horas. Amostras do fundo e do topo dos recipientes foram analisadas para verificar o ponto de amolecimento (anel e bola). Estes autores concluíram que, em todos os casos, o asfalto modificado apresentava uma estrutura heterogênea e estava sujeito a instabilidade quando estocado.

### 3.2.1.1 – Trabalhos desenvolvidos com polímeros

Kim *et al.* (1996) estudaram quais os possíveis efeitos que uma camada de revestimento de resina de poliéster insaturada (UPR) poderia causar no concreto asfáltico. Concluíram que as amostras de concreto asfáltico preparadas com o revestimento de polímero melhoraram significativamente a estabilidade Marshall e a resistência à tensão indireta. O revestimento também ajudou na redução da rigidez das misturas e melhorou a resistência ao tráfego, resultando, assim, na retardação de rachaduras.

Lucena, Soares e Soares (2002) caracterizaram química e reologicamente o cimento asfáltico de petróleo (CAP) e analisaram quais os efeitos em adicionar 4,5% do copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) ao CAP. Para haver compatibilidade entre o Cimento Asfáltico de Petróleo e o copolímero foi adicionado 3% de extrato aromático. Os resultados mostram que devido à incompatibilidade, a mistura não pode ser estocada; o CAP modificado apresentou comportamento Newtoniano, atribuindo-se a esse resultado a natureza aromática do extrato utilizado; o SBS aumentou a viscosidade do CAP em todas as temperaturas analisadas; as características reológicas foram alteradas quando o CAP modificado foi submetido ao processo de envelhecimento, aumentando a sua rigidez e elevando a resistência à deformação permanente; a análise no infravermelho mostrou que as características físicas e químicas do CAP foram alteradas após o processo termo-oxidativo; a análise de ressonância magnética nuclear (RMN) mostrou que o CAP apresenta estrutura complexa com compostos naftênicos, aromáticos, saturados, olefinas e heteroátomos como oxigênio e enxofre.

Botaro *et al.* (2006) obtiveram e caracterizaram blendas de asfalto CAP 20, modificado com poliestireno reciclado (PS), resíduos de pneu (PPN) e lignina organossolve (LIG). A LIG foi escolhida por apresentar estrutura similar à dos componentes do CAP, o que levou a uma boa miscibilidade. O PS é um polímero relativamente rígido à temperatura

ambiente, onde essa rigidez é incorporada à blenda CAP20 PS que passa a ser mais resistente à penetração. Esse resultado pode contribuir para um aumento da resistência do material em condições de rodagem a temperaturas ambientes mais elevadas. Os resultados mostram que a adição de PPN, PS e LIG afetam as propriedades mecânicas das blendas formadas com o CAP 20, diminuindo os índices de penetração e aumentando os pontos de amolecimento, em função do aumento da concentração de PS ou LIG, permanecendo na faixa de índice de susceptibilidade térmica aceitável.

Bringel, Soares e Soares (2005) caracterizaram o CAP 20 quanto as propriedades químicas e reológicas e avaliaram os efeitos em adicionar o copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA). Os resultados obtidos foram: através da análise de DSC obteve-se que as temperaturas de transição vítrea e de fusão do EVA são respectivamente de 69°C e 86°C. A análise termogravimétrica indicou que o EVA apresenta estabilidade térmica até 300°C. A energia de ativação aumentou com a decomposição do polímero no intervalo de 30 a 45% de perda de massa, a partir daí, diminuindo até o final da decomposição. A viscosidade do CAP 20 aumentou na presença do polímero.

Bringel *et al.* (2006) estudaram o comportamento reológico do cimento asfáltico de petróleo (CAP 50-60) modificado utilizando como modificador o copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) e um diluente aromático como agente compatibilizante. As amostras foram o (CAP + 4,5% de SBS) e o (CAP + 4,5% de SBS + 1,5% do óleo extensor). Os resultados mostraram que na presença do diluente, o asfalto modificado por SBS apresentou comportamento Newtoniano e que o SBS aumentou a viscosidade do CAP nas temperaturas estudadas. Com relação aos ensaios dinâmico-mecânicos, estes indicaram que o asfalto modificado pelo SBS tornou-se mais resistente à deformação permanente.

Vale, Soares e Casagrande (2007) estudaram a incorporação de fibras de coco verde em misturas asfálticas tipo Stone Mastic Asphalt (SMA). Essas misturas caracterizam-se por apresentarem graduação descontínua e com elevada quantidade de agregado graúdo. Foram realizados ensaios de: escorrimento do ligante asfáltico, resistência à tração, módulo de resiliência e fadiga. Os resultados mostram que em relação ao ensaio de escorrimento e resistência a tração, as misturas SMA modificadas com fibras de coco apresentaram boa eficiência, com resultados satisfatórios. As misturas apresentaram problemas apenas em relação à trabalhabilidade durante a confecção dos corpos de provas, devido ao tamanho das

fibras. A fibra de coco deve ter um tamanho máximo de 20 mm, pois esta tende a formar gomos no momento da mistura. Para o ensaio de vida de fadiga, os resultados foram equivalentes às amostras sem e com fibras de coco e de celulose.

### **3.2.2 – Borrachas (Pneus)**

O processo de vulcanização da borracha foi descoberto casualmente por Charles Goodyear. Ele descobriu acidentalmente que a borracha cozida com enxofre a altas temperaturas mantinha as condições necessárias de elasticidade para fabricação de pneus. Uma das principais aplicações da borracha vulcanizada sempre foi para a fabricação de pneus. Hoje, o pneu se tornou um motivo de preocupação para os ambientalistas, pois estima-se que mais de dois bilhões são descartados anualmente e menos de 20% são reciclados. Muito se pesquisou para descobrir uma forma eficaz de reaproveitar os pneus inutilizados, já que o material leva cerca de 600 anos para se decompor (Ecovias, 2007).

Na década de 40 iniciou-se a adição de borracha de pneus reciclada em materiais para pavimentação asfáltica com a Companhia de Reciclagem de Borracha, *U.S. Rubber Reclaiming Company*. Mas, apenas a partir da década de 80 é que a adição de borracha de pneus usados em misturas asfálticas passou a ser considerada, também, como uma alternativa para diminuir os problemas ambientais causados pela disposição dos mesmos. Quando abandonados em locais inadequados, os pneus servem como local para procriação de mosquitos e representam um risco constante de incêndio, que contamina o ar com uma fumaça tóxica e deixa um óleo que se infiltra e contamina o lençol freático. Além disso, a disposição de pneus em aterros sanitários dificulta a compactação, reduzindo a vida útil dos aterros. Por outro lado, a trituração, que resolveria o problema da compactação, é um processo caro (Oda, 2000).

#### **3.2.2.1 – Trabalhos desenvolvidos com borracha**

Santos *et al.* (2002) obtiveram amostras de cimento asfáltico de petróleo (CAP) modificado pela incorporação de 2, 5, 8, 12, 17 e 22% de borracha de pneu moído (BPM). Foram feitas análises do comportamento térmico, granulometria, e teor de elastômero de uma amostra de BPM. Outros ensaios realizados foram: a penetração, envelhecimento por oxidação, viscosidade e espectroscopia no infravermelho do CAP puro e modificado. Os

resultados mostraram que a BPM tem 60% de elastômero. O CAP modificado apresentou uma diminuição na penetração até 17% de BPM e é mais resistente à oxidação com 2% de BPM.

Santos *et al.* (2003) obtiveram amostras de cimento asfáltico de petróleo (CAP) modificado utilizando a borracha de pneu moída (BPM) como modificador e o agente de reciclagem (AR75) como diluente. As formulações utilizadas foram o CAP com 2, 5, 8, 12, 17 e 22% de BPM em presença e ausência de 10% de AR75. Os resultados obtidos mostraram uma diminuição da penetração e aumento no ponto de amolecimento, na resiliência e na viscosidade do CAP em função do teor de BPM. Em relação ao AR75 observou-se que ele melhora a interação do CAP com a BPM, influenciando nas propriedades do produto final.

Lima *et al.* (2006) analisaram a decomposição térmica do CAP (50-70) em atmosfera oxidante e verificaram o efeito da estabilidade térmica dos CAPs modificados com 20% de uma mistura de BPM e 4,5% de óleo extensor (OE). As amostras foram preparadas utilizando-se 10 mg do CAP (50-70) puro e de CAPs modificados, as quais foram aquecidas numa faixa de 25 a 700°C em atmosfera de ar sintético. Estes autores concluíram que os CAPs modificados foram mais resistentes à decomposição oxidativa que o CAP puro e liberaram menor teor de voláteis durante o aquecimento. Logo, os CAPS modificados apresentaram melhor desempenho em relação à estabilidade térmica.

### 3.2.2.2 – Desenvolvimento e produção do asfalto-borracha

Nos anos 60, Charles Mc Donald preocupado com o crescimento de um passivo que leva muitos anos para degradar-se, desenvolveu um processo que incorporava borracha moída de pneus em asfalto, melhorando as características do asfalto e dando um destino adequado a uma grande quantidade de pneus que seriam descartados inadequadamente. Após a incorporação da borracha no asfalto, verificou-se que o ligante obtido apresentava características que não eram encontradas no ligante convencional. A mistura asfáltica obtida apresentava maior durabilidade, menor tendência a deformações permanentes, mais elasticidade, maior resistência a intempéries e à fadiga do que aquela obtida com o emprego do asfalto convencional, o que gerava pavimentos mais duráveis e de melhor qualidade (Concer, 2007).

Segundo a forma de processamento, a borracha de pneus pode ser incorporada ao material asfáltico pelos processos de via seca e via úmida. No processo por via úmida, a

borracha de pneus descartados moída é incorporada ao asfalto antes da adição do agregado. Já no processo seco, a borracha de pneus é misturada com o agregado antes de se adicionar o ligante asfáltico (Oda, 2000).

Segundo Oda e Fernandes Júnior (2001), para obtenção da mistura, geralmente utiliza-se de 5 a 25% de borracha de pneus moída, a uma temperatura elevada, que pode variar de 150 a 200°C, num período de 20 a 120 minutos. Esta mistura reage e forma um composto chamado asfalto-borracha (*asphaltrubber*), com propriedades reológicas diferentes do ligante original, podendo ser incorporados aditivos para ajustar a viscosidade da mistura. O grau de modificação do ligante depende de fatores, como:

- Granulometria e a textura da borracha;
- Proporção do ligante asfáltico e da borracha;
- Tempo e temperatura da reação;
- Compatibilidade do ligante asfáltico com a borracha;
- Energia mecânica durante a mistura e reação;
- Uso de aditivos.

---

---

## CAPÍTULO 4

### METODOLOGIA EXPERIMENTAL

---

---

## **4 - Metodologia experimental**

Neste capítulo serão descritos os materiais e equipamentos utilizados nesta pesquisa, bem como a metodologia utilizada para a execução dos ensaios de caracterização do asfalto modificado e do resíduo polimérico. Os ensaios referentes ao asfalto modificado compreendem: penetração, ponto de fulgor, ponto de amolecimento, viscosidade Saybolt Furol e ductilidade. Para o resíduo polimérico os ensaios realizados foram: Análise granulométrica, Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), termogravimetria e espectroscopia no infravermelho. Será descrita, também, a metodologia utilizada para a incorporação do polímero ao asfalto visando modificá-lo.

### **4.1 – Materiais**

#### **4.1.1 – Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP)**

O asfalto empregado na pesquisa foi o Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-60), que foi cedido pela empresa LUBNOR – Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste – localizada na cidade de Fortaleza/CE, que processou o petróleo oriundo da fazenda Belém, localizada no município de Aracati / CE.

#### **4.1.2 – Resíduo Polimérico**

O resíduo polimérico empregado na pesquisa é classificado como um poliéster insaturado, o qual foi cedido por uma fábrica de botões, localizada no Rio Grande do Norte. Trata-se de um resíduo que se constitui em um problema ambiental, devido à dificuldade em aproveitá-lo ou descartá-lo devido ao mesmo ser um polímero termorrígido, motivo pelo qual as aparas ou rebarbas provenientes do processo de moldagem não podem ser aproveitadas para a mesma finalidade.

## 4.2 – Matriz de experimentos

Durante os procedimentos experimentais, utilizou-se como fatores a temperatura, o tempo de mistura e o teor de resíduo polimérico adicionado, conforme Tabela 4.1. A escolha destes fatores foi baseada em experimentos realizados por Oda (2000). Para o teor de resíduo polimérico foi introduzido um ponto intermediário para facilitar a visualização gráfica das prováveis modificações sofridas pelo CAP 50-60 com as variações de temperatura e tempo de mistura. Os experimentos foram realizados de acordo com uma matriz de experimentos  $2^3$ , onde:

- Fator temperatura de mistura: 2 níveis (140 e 180°C);
- Fator teor de resíduo polimérico: 4 níveis (0, 2, 7, e 14%);
- Fator tempo de mistura: 2 níveis (20 e 60 minutos).

Temos que para uma matriz de experimentos com n níveis e k fatores são necessários, pelo menos,  $n_1 * n_2 * \dots * n_k$  experimentos, temos então:

$$2 * 4 * 2 = 16 \text{ experimentos (incorporações)}$$

A Tabela 4.1 apresenta os fatores empregados com seus respectivos níveis e unidades.

Tabela 4.1. Fatores empregados na matriz de experimentos.

FATORES	UNIDADES	NÍVEL (-)	NÍVEL (+)
Temperatura	°C	140	180
Teor polímero *	%	2	14
Tempo mistura	minutos	20	60

\*Para o teor de resíduo polimérico utilizou-se um ponto intermediário (7%) e foram realizados experimentos com o asfalto sem modificação (0%) para efeitos comparativos.

Na Tabela 4.2 estão listados os experimentos realizados e as condições operacionais de cada ensaio.

Tabela 4.2. Matriz de experimentos para incorporação do resíduo polimérico ao Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-60).

Ensaio	Temperatura (°C)	Teor Polímero (%)	Tempo de mistura (min)
1	140	0	20
2	140	0	60
3	180	0	20
4	180	0	60
5	140	2	20
6	140	2	60
7	180	2	20
8	180	2	60
9	140	7	20
10	140	7	60
11	180	7	20
12	180	7	60
13	140	14	20
14	140	14	60
15	180	14	20
16	180	14	60

### 4.3 – Caracterização do resíduo polimérico

Com o intuito de obter informações sobre o resíduo polimérico foram realizadas as análises de: calorimetria diferencial de varredura ou exploratória, termogravimetria e espectroscopia no infravermelho.

#### 4.3.1 – Análise térmica

A análise térmica pode ser definida como um conjunto de métodos pelos quais as propriedades físicas ou químicas de uma substância, uma mistura e/ou um reativo são medidas como função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra está submetida a um programa de temperatura controlada. Estes métodos são úteis para o controle da qualidade e

investigação sobre produtos industriais como polímeros, fármacos, metais e ligas (Duarte, 2007).

As análises podem ser executadas por processo dinâmico ou isotérmico. No processo dinâmico a amostra é submetida a um aquecimento ou resfriamento a taxa constante, neste caso as propriedades são monitoradas em função da temperatura. Já no processo isotérmico, a amostra é mantida a uma temperatura constante, sendo as propriedades medidas em função do tempo (Felisberti, 2007).

#### 4.3.1.1 - Calorimetria diferencial de varredura ou exploratória (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura ou exploratória tem como objetivo medir a diferença de energia necessária para manter tanto a amostra como os materiais de referência à mesma temperatura. A DSC pode ser empregada em processos que envolvem troca de calor, os quais podem ser endotérmicos ou exotérmicos (Bassett et al., 1981). A DSC mede fenômenos físicos, como: cristalização, sublimação, transição vítrea, capacidade calorífica e fenômenos químicos, como: combustão e polimerização.

Para o presente trabalho foram analisadas duas amostras de resíduo polimérico utilizando um equipamento DSC 60, com o intuito de obter a temperatura de transição vítrea deste resíduo. As análises foram feitas nas condições descritas abaixo:

**Amostra 1:** a análise foi realizada utilizando-se o nitrogênio como atmosfera. A massa da amostra foi de 9.000 mg, a massa molar do resíduo é de 10000.00 g/mol. A taxa de aquecimento na análise foi de 10°C/minuto e a temperatura final do experimento foi de 550°C.

**Amostra 2:** o nitrogênio também foi utilizado como atmosfera. A massa desta amostra foi de 10.200 mg. A taxa de aquecimento na análise foi de 10°C/minuto e a temperatura final da análise foi de 590°C.

##### ➤ Temperatura de transição vítrea

A transição vítrea ( $T_g$ ) é a temperatura obtida durante o aquecimento de um material polimérico, onde as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem mobilidade, ou seja, possibilidade de mudança de conformação. A parte amorfa do material, caracterizada pela

desordem das cadeias poliméricas é a responsável pela determinação da temperatura de transição vítrea. Abaixo desta temperatura, o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação à outra por mudanças conformacionais, assim ele está no estado vítreo, apresentando-se duro, rígido e quebradiço como um vidro (Canevarolo, 2004).

Alguns fatores como: rigidez/ flexibilidade da cadeia principal, polaridade, existência de grupo lateral, simetria, copolimerização, massa molecular, podem alterar o valor da transição vítrea. A transição vítrea será maior quando alguns desses fatores citados possam levar a um aumento das forças intermoleculares secundárias e à rigidez da cadeia. Como exemplo, a rigidez da cadeia principal pode ser influenciada pela presença de grupamentos rígidos, que promovem rigidez a mesma e, dessa forma, tendendo a aumentar a transição vítrea. Outro fator é a polaridade, onde a existência de grupos polares nas macromoléculas poliméricas tende a aproximar mais fortemente as cadeias entre si, aumentando as forças secundárias. Portanto, a presença de polaridade aumenta a transição vítrea (Canevarolo, 2004).

#### 4.3.1.2 – Termogravimetria

Com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica do resíduo polimérico foi realizada a análise termogravimétrica. A termogravimetria determina a temperatura de decomposição de um material, através do aquecimento da amostra, onde a alteração de sua massa é associada à decomposição dos componentes da amostra (ASM Handbook, 1988 apud Oliveira, 2006).

Para o presente trabalho foi realizada a análise termogravimétrica do resíduo polimérico utilizando um equipamento da shimadzu DTG-60H, com o intuito de analisar a degradação térmica do material. As análises foram realizadas nas seguintes taxas de aquecimento:  $T_1=5^\circ\text{C}/\text{min}$ ;  $T_2= 7,5^\circ\text{C}/\text{min}$ ;  $T_3= 10^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $T_4= 12,5^\circ\text{C}/\text{min}$  e respectivamente, com as seguintes massas:  $m_1=4,375$  mg;  $m_2= 4,254$  mg;  $m_3=4,077$  mg e  $m_4=4,561$  mg, onde a temperatura final do experimento nas quatro amostras foi de  $1200^\circ\text{C}$  e utilizou-se o nitrogênio como atmosfera.

A partir dos dados obtidos da termogravimetria analisou-se também a energia de ativação deste resíduo polimérico através do método de Ozawa. Para isso, utilizou-se como ferramenta o software Origin 7.5 onde foram obtidos gráficos e a partir da inclinação das retas foram obtidos os valores da energia de ativação para a degradação do resíduo polimérico.

O método de Ozawa parte da equação cinética para obtenção de parâmetros cinéticos, conforme a Equação (03).

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[f(\alpha)A_{\alpha}] - \frac{E_{\alpha}}{RT} \quad (03)$$

Onde:

$\alpha$  = conversão;

$A_{\alpha}$  = fator de frequência aparente;

$E_{\alpha}$  = energia de ativação aparente;

R = constante universal dos gases;

t = tempo;

T = temperatura.

#### 4.3.2 - Espectroscopia de infravermelho (IV)

Com o objetivo de identificar o resíduo polimérico foi realizada a análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O espectro de absorção no infravermelho é um método utilizado para caracterizar os grupamentos funcionais de um composto químico. O método se aplica à análise qualitativa e quantitativa de sólidos, líquidos ou gases e oferece a vantagem da amostra não ser destruída durante o ensaio, podendo ser recuperada após a medida do espectro. O item mais importante de um espectro no infravermelho são os valores das frequências de absorção da molécula (bandas), parâmetro fundamental para sua identificação ou para a interpretação do espectro, visando à caracterização de grupamentos funcionais nele presentes (Costa Neto, 2004, apud Spier, 2005). Para cada material têm-se picos e depressões de absorção os quais são registrados e comparados com os padrões de polímeros anteriormente determinados, tornando assim possível a identificação do polímero e seus grupos funcionais (Fazzi Júnior, 2007).

### 4.3.3 - Teste de solubilidade

O teste de solubilidade foi realizado com o intuito de, em seguida, fazer o ensaio de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Foi testada a solubilidade do resíduo polimérico em alguns solventes, como: dimetilsulfóxido (DMSO), acetona, clorofórmio, água e benzeno. Verificou-se que o mesmo é insolúvel em todos os solventes citados, sendo assim não foi possível prosseguir com o ensaio de ressonância magnética nuclear (RMN) em solução.

## 4.4 – Incorporação do resíduo polimérico ao Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-60)

O resíduo polimérico fornecido pela empresa produtora de botões, corresponde a aparas resultantes do processo de corte (Figura 4.1-a). Antes de incorporá-lo ao Cimento Asfáltico de Petróleo, foi necessário submetê-lo à lavagem e secagem para evitar a contaminação e em seguida o resíduo polimérico foi triturado no moinho de bolas para facilitar sua mistura ao CAP 50-60. A Figura 4.1-b mostra o resíduo polimérico após moagem. Após este procedimento realizou-se uma análise granulométrica, cujos resultados serão apresentados no capítulo seguinte.

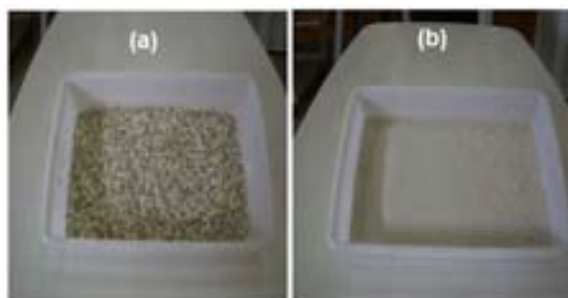


Figura 4.1. Resíduo polimérico (a) como recebido e (b) após moagem.

Realizado o preparo do resíduo polimérico, iniciou-se em seguida o processo de incorporação. Os materiais necessários para a incorporação foram: o cimento asfáltico de petróleo (CAP 50-60) e o resíduo polimérico. A metodologia empregada para a incorporação do resíduo foi pelo processo por via úmida, que consiste em incorporar o resíduo polimérico ao asfalto antes da adição dos agregados, ressaltando que para o presente projeto não foram adicionados os agregados, pois o objetivo desta pesquisa é analisar apenas a mistura CAP 50-

60 e resíduo polimérico. A incorporação ocorreu de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 4.2.

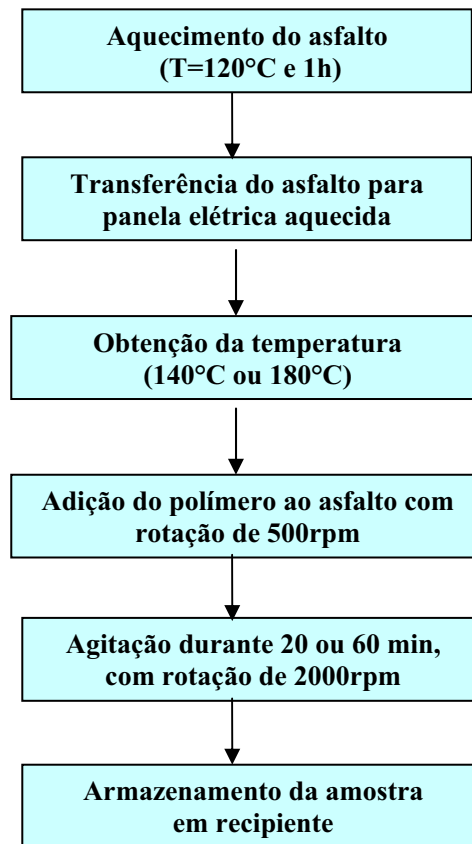


Figura 4.2. Fluxograma da incorporação do resíduo polimérico ao CAP 50-60.

A Figura 4.3 representa o sistema experimental utilizado durante a incorporação do resíduo polimérico ao cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-60).



Figura 4.3. Sistema utilizado na modificação do Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP).

- (1) Agitador mecânico (Fisatom modelo 713D)
- (2) Equipamento desenvolvido para incorporação do resíduo polimérico ao CAP
- (3) Termômetro digital (Salvterm 700k – Salcas)

Com o intuito de facilitar o processo de incorporação do resíduo polimérico ao CAP foi desenvolvido um equipamento que consiste de dois recipientes (500 e 1000 mL), em aço, encaixados em uma base, também em aço, com controle de temperatura (Figura 4.3 [2]). A agitação da mistura era feita através de um agitador mecânico (Fisatom modelo 713D) com controle de rotação e de tempo (Figura 4.3 [1]).

O Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-60) foi modificado pela adição de 2, 7 e 14% de resíduo polimérico, conforme as Tabelas 4.1 e 4.2 e sob agitação de 2000 rpm. Devido à consistência sólida do CAP à temperatura ambiente, este foi aquecido previamente em estufa (Tecnal modelo TE 394/1) durante uma hora, na temperatura de 120°C, com o intuito de torná-lo fluido para facilitar a mistura e incorporação do resíduo. Após este aquecimento, o asfalto foi transferido para o equipamento, deixando permanecer em aquecimento até que a temperatura desejada fosse atingida (140°C ou 180°C).

O resíduo polimérico foi adicionado mediante agitação inicial de 500 rpm, para evitar espalhamento do resíduo fora do recipiente, elevando-se em seguida para 2000 rpm, para garantir uma mistura bem homogênea. Deixou-se a mistura sob agitação, durante o tempo requerido de 20 ou 60 minutos, e sob aquecimento, nas temperaturas de 140 ou 180°C, obtendo-se, assim, uma mistura uniforme com consistência homogênea. Após a adição do resíduo polimérico, a mistura foi armazenada em recipientes para realização de ensaios de caracterização.

## **4.5 – Caracterização do asfalto modificado**

Para a caracterização do asfalto polimérico foram realizados os seguintes ensaios: ensaio de penetração (ABNT NBR 6576/2007), ensaio de ponto de fulgor (ABNT NBR 14598/2007), ensaio de viscosidade Saybolt Furol (ABNT NBR 14950/2003), ensaio de ponto de amolecimento (ABNT NBR 6560/2000), e ensaio de ductilidade (ABNT NBR 6293/2001).

### **4.5.1 - Ensaio de penetração**

Este ensaio foi realizado de acordo com a ABNT NBR 6576, de 2007, e tem por objetivo medir a consistência do material asfáltico, através da distância medida em décimos de milímetros que uma agulha padronizada penetra na amostra sob condições específicas.

A amostra foi aquecida em estufa durante 1 hora, agitada no equipamento desenvolvido (misturador) e em seguida armazenada em recipiente adequado (específico para o ensaio, de acordo com a norma), onde ficou esfriando ao ar livre, a uma temperatura de aproximadamente 25°C, durante o intervalo de 60 a 90 minutos. Após esse intervalo, a amostra foi transferida para uma cuba com água onde ficou esfriando por mais um intervalo de 60 a 90 minutos. Passado esse tempo, o ensaio foi concluído fazendo-se a penetração da agulha na amostra. As condições do ensaio foram as seguintes: carga aplicada sobre a amostra de 100g, temperatura de 25°C e tempo de penetração de 5 segundos. O equipamento utilizado para realização deste ensaio foi um penetrômetro universal Pavitest, divisão em 1/10 mm, conforme a Figura 4.4.

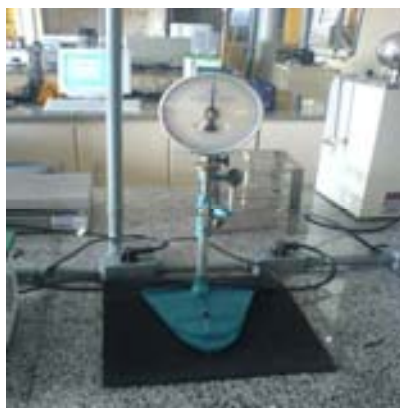


Figura 4.4. Ensaio de penetração utilizando o penetrômetro universal (Pavitest).

A Figura 4.5 mostra um esquema do ensaio de penetração, onde é mostrada a distância penetrada pela agulha na amostra decorrido os 5 segundos de ensaio.

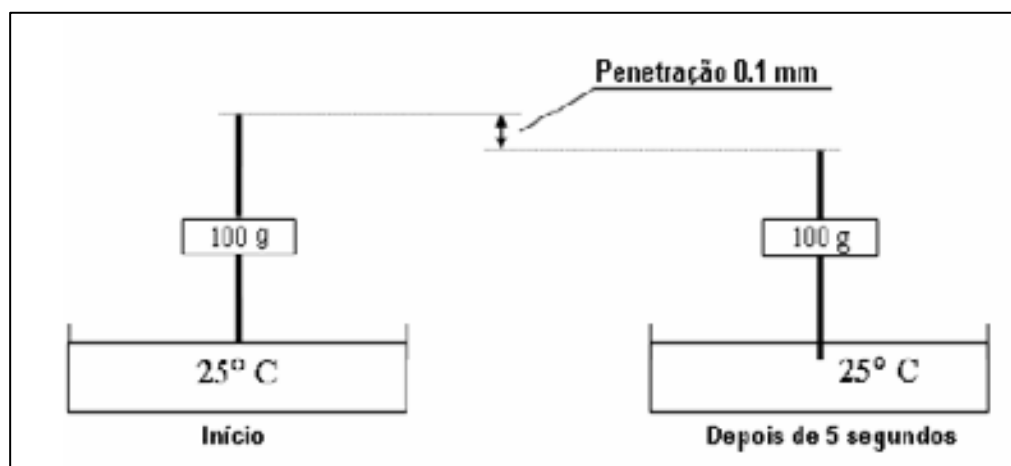


Figura 4.5. Esquema do ensaio de penetração.

Fonte: Marques (2007)

#### 4.5.2 - Ensaio de ponto de fulgor

Este ensaio foi realizado de acordo com a ABNT NBR 14598/2007, e visa determinar a temperatura a partir da qual há uma tendência da amostra formar uma mistura inflamável com o ar, na presença de uma chama e sob condições laboratoriais controladas. É um ensaio importante, pois permite avaliar se o asfalto está contaminado com algum solvente, já que estes têm um ponto de fulgor menor, além de indicar a temperatura máxima de aquecimento em campo visando reduzir o risco de inflamabilidade do material e possíveis acidentes. Alguns cuidados são necessários na hora de executar o ensaio, como o controle da taxa de aquecimento do aparelho e a abertura desnecessária do vasilhame para evitar a perda de materiais voláteis e a possível introdução de umidade na amostra.

A amostra foi aquecida em estufa durante 1 hora, agitada no equipamento desenvolvido (misturador) e em seguida transferida para o aparelho de ponto de fulgor, o qual já se encontrava aquecido. Após isso, passava-se a chama sob a amostra em intervalos de tempo constante, onde foi observada a temperatura correspondente ao ponto de fulgor da amostra analisada. O equipamento utilizado para realização deste ensaio foi o Petrotest (Modelo 12-1660), conforme a Figura 4.6.



Figura 4.6. Ensaio de ponto de fulgor empregando o equipamento para ponto de fulgor (Petrotest-Modelo 12-1660).

#### 4.5.3 - Viscosidade Saybolt Furol

Este ensaio foi realizado de acordo com a ABNT NBR 14950/2003, e tem como objetivo determinar a consistência do asfalto, através do tempo, em segundos, necessário para escoar 60 mL da amostra em fluxo contínuo, através do orifício Furol, sob condições específicas. A viscosidade pode ser definida como a resistência ao escoamento de um fluido.

A viscosidade Saybolt Furol é um método empírico onde a unidade é expressa em Segundo Saybolt Furol (SSF) e a temperatura mais comum para a realização deste ensaio com cimento asfáltico de petróleo é a 135°C.

A amostra foi aquecida em estufa na temperatura de 145°C, agitada em equipamento desenvolvido (misturador) e transferida para o viscosímetro, onde verificou-se a estabilidade da temperatura no aparelho. Após isso, retirou-se a rolha do orifício Furol, acionando-se ao mesmo tempo o cronômetro, sendo a viscosidade do asfalto dada pelo tempo de escoamento em fluxo contínuo, registrado em segundos. Os ensaios foram realizados na temperatura de 135°C, de acordo com a norma. O equipamento utilizado para realização deste ensaio foi um viscosímetro Saybolt Furol Pavitest Novus N480D, conforme Figura 4.7.



Figura 4.7. Ensaio de viscosidade utilizando o viscosímetro Saybolt Furol.  
(Pavitest Novus N480D).

#### 4.5.4 - Ensaio de ponto de amolecimento (método anel e bola)

Este ensaio foi realizado de acordo com a ABNT NBR 6560/2000, e tem como intuito determinar a consistência do material asfáltico de acordo com a variação da temperatura. A temperatura é determinada no momento em que uma esfera metálica, envolvida por material betuminoso, toca uma placa de referência após ter percorrido uma distância de 25,4 mm sob condições específicas. É importante destacar que o ponto de amolecimento é a temperatura que se encontra a água no momento em que o material betuminoso amolecido, empurrado pelo peso da esfera, toca o fundo do recipiente (Marques, 2007).

A amostra foi aquecida em estufa, agitada em equipamento desenvolvido (misturador), transferida para dois anéis metálicos onde ficaram esfriando por 30 minutos em temperatura ambiente (25°C). Em seguida os anéis com as amostras foram levados para um

banho termostático com temperatura de 5°C, onde permaneceram por 15 minutos e, após isso, as amostras foram aquecidas utilizando-se um bico de Bussen, com taxa de aquecimento de 5°C/min, até as mesmas tocarem na placa de referência, anotando-se as temperaturas correspondentes. O ponto de amolecimento é obtido como sendo a média destas temperaturas. Para a realização deste ensaio foi utilizado um aparelho para ponto de amolecimento de material betuminoso Deltex – 1.586-D, conforme Figura 4.8.



Figura 4.8. Ensaio de ponto de amolecimento empregando o equipamento Deltex – 1.586-D.

#### 4.5.5 – Ductilidade

A ductilidade é a propriedade do material betuminoso suportar grandes deformações (alongamento) sem haver ruptura. Este ensaio foi realizado de acordo com a ABNT NBR 6293/2001, tendo como objetivo determinar a resistência de corpos-de-prova de materiais betuminosos quando expostos à tração, medindo sua flexibilidade.

A ductilidade é expressa como a distância, em centímetros, necessária para haver o rompimento do corpo-de-prova do material betuminoso quando submetido à tração em condições controladas de velocidade e temperatura. A maioria dos cimentos asfálticos para pavimentação tem ductilidade superior a 100 cm.

O procedimento experimental para este ensaio ocorreu da seguinte forma: a amostra foi aquecida em estufa durante 1 hora, agitada em equipamento desenvolvido (misturador) e transferida para três moldes, sendo resfriada a temperatura ambiente (25°C) por um período de 30 a 40 minutos. Após isso, transferiu-se os corpos de prova para o banho d'água do ductilômetro, onde permaneceram por mais 30 minutos. Em seguida retirou-se o excesso de amostra dos corpos-de-prova, retornando-os para o ductilômetro onde ficaram por mais 1 hora e 30 minutos. Passado esse tempo, o ensaio foi realizado, onde uma extremidade do corpo de prova ficou fixada à parede do aparelho e a outra extremidade presa a uma parte do

ductilômetro que se move com uma velocidade de tração de 5 cm/minuto. O resultado do ensaio é obtido como sendo a média de três determinações. O equipamento utilizado para realização deste ensaio foi um ductilômetro Pavitest, conforme Figura 4.9.



Figura 4.9. Ensaio de ductilidade utilizando o equipamento ductilômetro Pavitest.

## 4.6 – Tratamento da superfície do resíduo polimérico

Durante os experimentos verificou-se que o resíduo polimérico não apresentava boa compatibilidade com o CAP 50-60, tendo-se como consequência uma sedimentação parcial do resíduo nas amostras do asfalto modificado, quando estas foram armazenadas. Com o intuito de amenizar este fato, foram feitas tentativas para modificar a superfície do resíduo polimérico, utilizando-se para isto o peróxido de lauroíla, ácido clorídrico e o hidróxido de sódio, conforme as metodologias descritas a seguir.

### 4.6.1 – Tratamento da superfície do resíduo polimérico utilizando o peróxido de lauroíla

O peróxido de lauroíla ao ser aquecido sofre degradação, formando radicais livres, os quais podem interagir com a superfície das partículas do resíduo polimérico. Para tratar o resíduo polimérico dilui-se 2,8 g de peróxido de lauroíla em 100 mL de tolueno e em seguida adicionou-se 70 g do resíduo, sob agitação e aquecimento. A mistura (peróxido de lauroíla + tolueno + resíduo polimérico) ficou durante 20 minutos na faixa de temperatura entre 80°-85°C, a qual foi em seguida adicionada ao Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-60) que já se encontrava aquecido. Misturou-se o resíduo polimérico tratado ao CAP durante 1 hora, na temperatura de 180 °C e com agitação de 1200 rpm.

#### **4.6.2 - Tratamento da superfície do resíduo polimérico utilizando o ácido clorídrico**

Para tratar o resíduo polimérico com o ácido clorídrico preparou-se uma solução de 100 mL de ácido clorídrico a 12% e em seguida foi adicionado 70 g do resíduo polimérico, sob agitação e aquecimento. Para este caso, a mistura também ficou durante 20 minutos em aquecimento na faixa de temperatura entre 80 - 85°C, e em seguida fez-se uma filtração para eliminar o excesso de solução. O resíduo polimérico tratado foi adicionado ao Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-60) que já se encontrava fluido e a mistura foi realizada durante 1 hora, na temperatura de 180°C e com agitação de 1200 rpm. No tratamento com o ácido clorídrico, não se observou o inchamento do resíduo polimérico.

#### **4.6.3 - Tratamento da superfície do resíduo polimérico utilizando o hidróxido de sódio**

Para tratar o resíduo polimérico com o hidróxido de sódio preparou-se uma solução de 100 mL de hidróxido de sódio a 10% e em seguida foi adicionado 70 g do resíduo polimérico, sob agitação e aquecimento. O volume utilizado de 100 mL foi suficiente para cobrir todo o resíduo polimérico. A solução seguiu as mesmas condições ditas anteriormente: 20 minutos em aquecimento na faixa de temperatura entre 80°- 85°C e, em seguida, fez-se uma filtração para eliminar o excesso de solução. Após essa etapa, o resíduo polimérico tratado foi adicionado ao Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-60), que já se encontrava fluido, e a mistura foi realizada durante 1 hora, na temperatura de 180°C e com agitação de 1200 rpm. Para o tratamento com o hidróxido de sódio, também não foi observado o inchamento do resíduo.

Visando obter informações sobre os asfaltos modificados obtidos com o resíduo polimérico tratado com os reagentes citados nos itens 4.6.1, 4.6.2 e 4.6.3, foram realizados os seguintes ensaios: penetração, ponto de fulgor, viscosidade e ponto de amolecimento. Os resultados destes ensaios serão descritos no capítulo seguinte.

---

---

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

---

## 5 – Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de caracterização do resíduo polimérico, como também do asfalto modificado. Foram preparadas 16 amostras, sendo 4 amostras sem resíduo polimérico e 12 com utilização do resíduo, obtendo-se o asfalto modificado. As amostras sem resíduo polimérico foram preparadas com o intuito de comparar seus resultados experimentais com os resultados das amostras modificadas. Em cada uma dessas amostras foram realizados os seguintes ensaios:

- Penetração;
- Ponto de fulgor;
- Viscosidade;
- Ponto de amolecimento;
- Ductilidade.

Os resultados obtidos serão apresentados em forma de tabelas e gráficos e serão discutidos visando avaliar o efeito da adição do resíduo polimérico no Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-60).

### 5.1 – Caracterização do resíduo polimérico

Para a caracterização do resíduo polimérico foram realizados os seguintes ensaios: análise granulométrica, espectroscopia no infravermelho, calorimetria diferencial de varredura ou exploratória e análise termogravimétrica. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos nos itens seguintes.

#### 5.1.1 – Análise granulométrica

O resíduo polimérico utilizado nesta pesquisa corresponde a aparas resultantes do processo de corte de botões. Inicialmente foi realizada uma análise granulométrica deste material como recebido da indústria. A Tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 5.1. Distribuição granulométrica do resíduo polimérico como recebido da indústria.

Malha ASTM	Abertura (mm)	Massa retida - %	
		Ensaio 1	Ensaio 2
270	0,053	0,1221	0,0620
140	0,106	0,3293	0,1702
70	0,212	0,5376	0,2787
40	0,425	2,7718	1,8948
20	0,850	1,2834	1,0074
18	1,0	5,5173	4,7499
14	1,40	15,5855	13,4097
8	2,36	56,4615	60,4733
5	4,00	16,9479	17,4758
3,5	5,60	0,2708	0,1925
	Total	99,8272	99,7143

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.1, observa-se que aproximadamente 90% do material encontra-se na faixa granulométrica entre 1,40 mm e 4,00 mm (ASTM 14 e ASTM 5), sendo esta faixa granulométrica considerada de difícil incorporação ao ligante asfáltico. A Figura 5.1 apresenta o gráfico da distribuição granulométrica do resíduo polimérico como recebido da indústria.

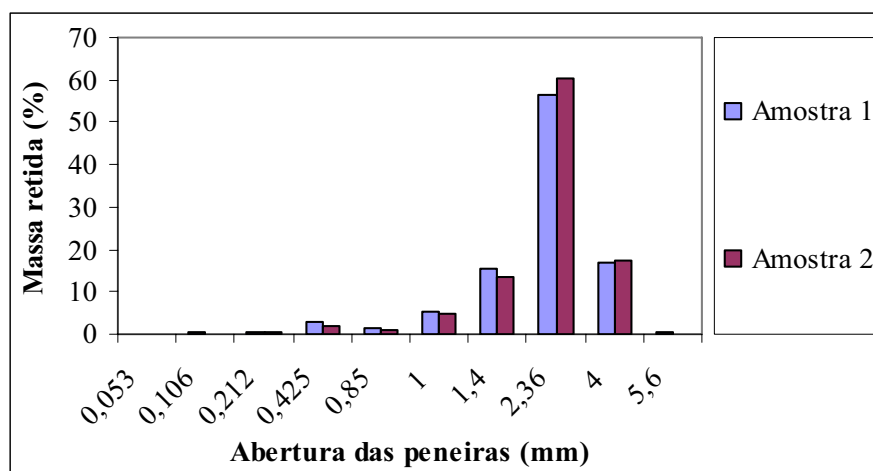


Figura 5.1. Análise granulométrica do resíduo polimérico como recebido da indústria.

Segundo alguns pesquisadores, citados a seguir, que utilizaram em seus trabalhos modificadores de asfalto, como a borracha de pneu moída ou outros polímeros, citam a granulometria como um dos fatores que pode influenciar no desempenho das misturas asfálticas obtidas.

Oda (2001) utilizou a borracha de pneus em duas faixas granulométricas: uma composta de partículas que passam na peneira #40 (0,425 mm) e ficam retidas na #50 (0,297 mm), e a outra faixa composta de partículas que passam na peneira #50 e ficam retidas na #100.

Loureiro (2003) utilizou borracha de pneu com partículas de diâmetros entre 0,42 e 0,074 mm.

Bringel et al. (2006) e Alencar et al. (2006) utilizaram, respectivamente, em seus trabalhos SBS e EVA na forma de pellets.

Lucena (2002) e Botaro (2006) utilizaram, respectivamente, o SBS e a borracha de pneu em forma de pó.

Segundo Morris e McDonald (1976), apud Oda (2000), partículas de borracha que passam na peneira #25 e ficam retidas na peneira #40, quando misturadas com o ligante asfáltico a 190°C, durante 20 minutos, aumentam em aproximadamente duas vezes seu volume original. Isso deve-se as reações químicas e físicas entre as resinas do asfalto e da borracha.

Com o objetivo de encontrar uma faixa granulométrica mais adequada a incorporação do resíduo polimérico, foi realizada uma moagem em um moinho de bolas (bolas de porcelana), obtendo-se um material fino, sendo realizada uma nova análise granulométrica. A Tabela 5.2 mostra a distribuição granulométrica do resíduo polimérico após a moagem.

Tabela 5.2. Distribuição do resíduo polimérico após moagem.

Malha ASTM	Abertura (mm)	Massa retida (%)		
		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
400	0,038	0,2	0,19	0
325	0,045	0,2822	0,2567	0,4977
270	0,053	6,56	5,0666	6,8244
140	0,106	10,1205	10,1892	9,9135
70	0,212	19,9388	18,3784	18,9077
40	0,425	44,8823	46,3261	45,6766
20	0,850	6,0952	6,1421	5,6918
18	1	7,6058	8,0212	8,0389
14	1,4	2,2227	2,4499	2,1174
08	2,36	0,7798	0,9029	0,984
	Total	98,6873	97,9231	98,6520

Verifica-se que aproximadamente 75% do resíduo polimérico encontra-se na faixa granulométrica entre 0,106 mm e 0,425 mm, sendo esta faixa considerada razoável para a incorporação do resíduo polimérico ao asfalto. Assim, a granulometria utilizada nos ensaios de incorporação abrange as frações retidas com abertura de 0,850 mm até 0,038 mm (ASTM 20 e ASTM 400) sendo desprezadas as peneiras de 1 mm a 2,36 mm. A Figura 5.2 representa essa distribuição granulométrica.

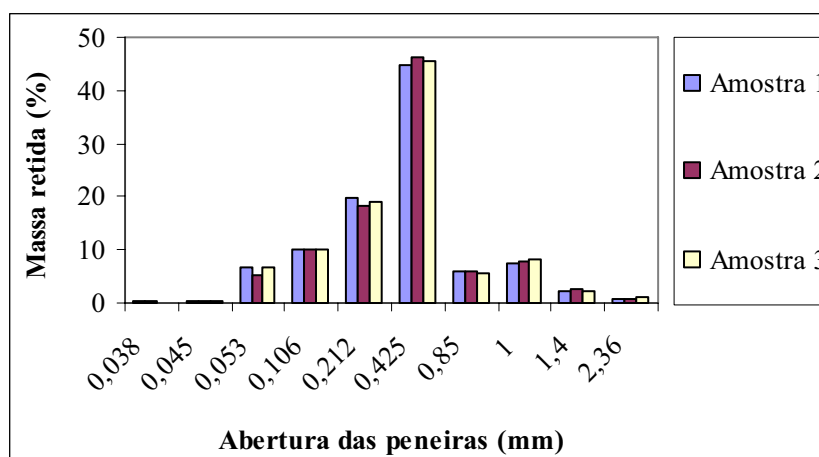


Figura 5.2. Análise granulométrica do resíduo polimérico após moagem.

### 5.1.2 - Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Visando identificar a constituição do resíduo de botão, foi feita uma espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A Figura 5.3 mostra o espectro obtido.

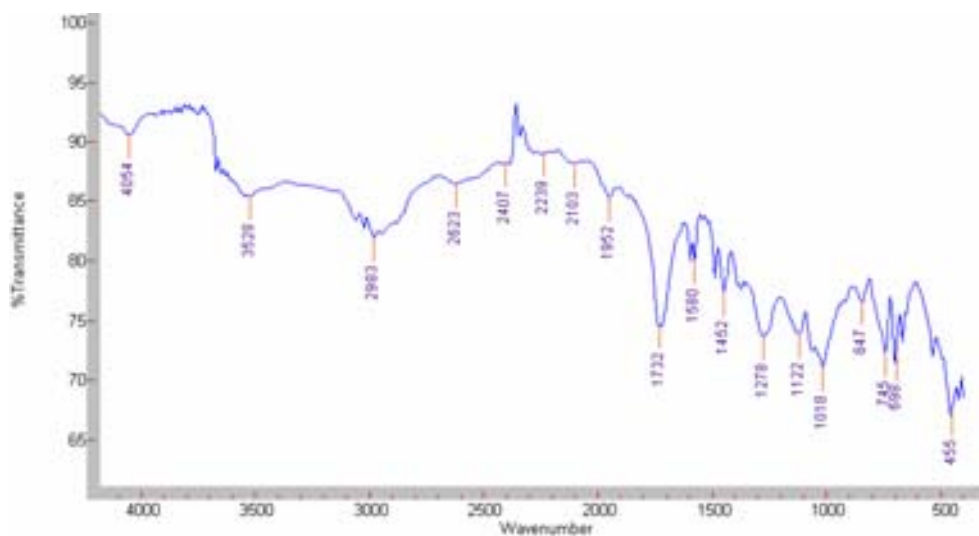


Figura 5.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) do resíduo polimérico.

A Tabela 5.3 apresenta as principais absorções características do resíduo polimérico utilizado.

Tabela 5.3. Atribuições das bandas obtidas no espectro FTIR do resíduo polimérico.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
1278	C – O
1452 – 1500 – 1580 - 1600	C = C
1732	C = O
2983	C – H

Os dados apresentados na Tabela 5.3 confirmam a estrutura do poliéster para o resíduo polimérico, sendo este classificado como uma resina de poliéster insaturada.

### 5.1.3 - Calorimetria diferencial de varredura ou exploratória (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura ou Exploratória (DSC) foi realizada com o objetivo de identificar a temperatura de transição vítrea do resíduo polimérico. De acordo com a análise, o poliéster insaturado possui temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) = 75°C. Assim, a

energia térmica fornecida pelo meio ambiente não é suficiente para que as cadeias poliméricas sofram mobilidade molecular, apresentando dessa maneira um comportamento rígido (Zanin et al., 2004 apud Spier 2005). A Figura 5.4 mostra a temperatura de transição vítrea do resíduo polimérico, a qual pode ser identificada através da mudança de inclinação observada nas retas.

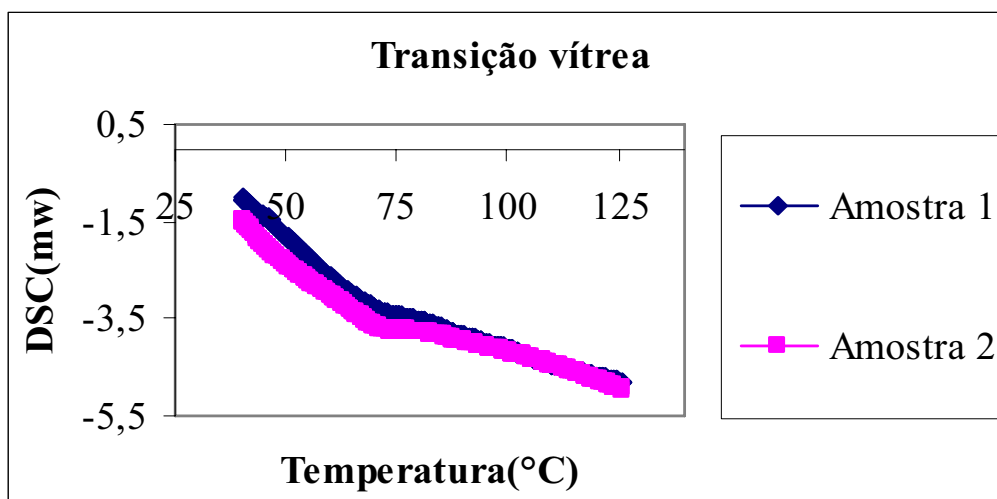
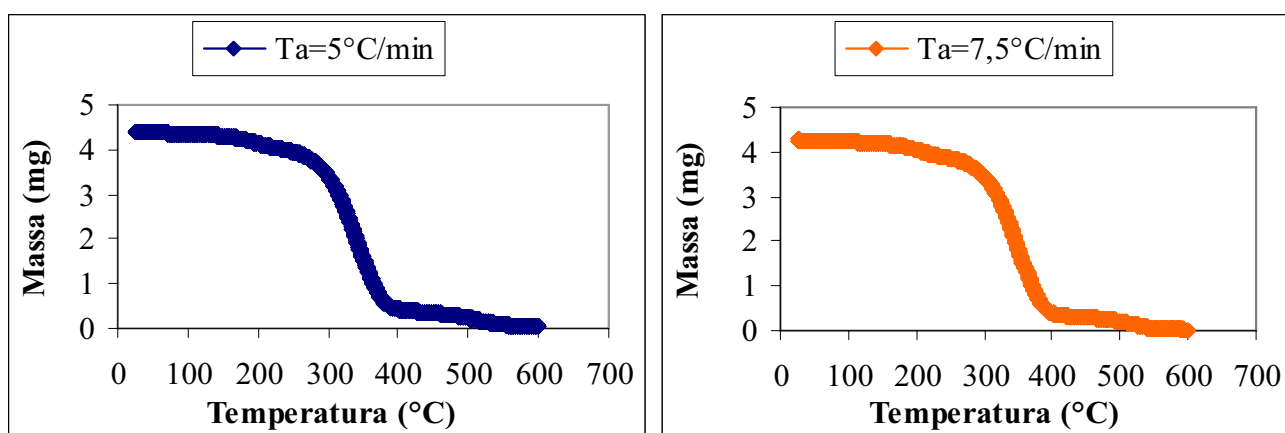


Figura 5.4. Temperatura de transição vítrea do resíduo polimérico.

#### 5.1.4 – Termogravimetria

A Figura 5.5 apresenta as curvas termogravimétricas do resíduo polimérico obtidas em quatro taxas de aquecimento: 5,0°C/min, 7,5°C/min, 10°C/min e 12,5°C/min.



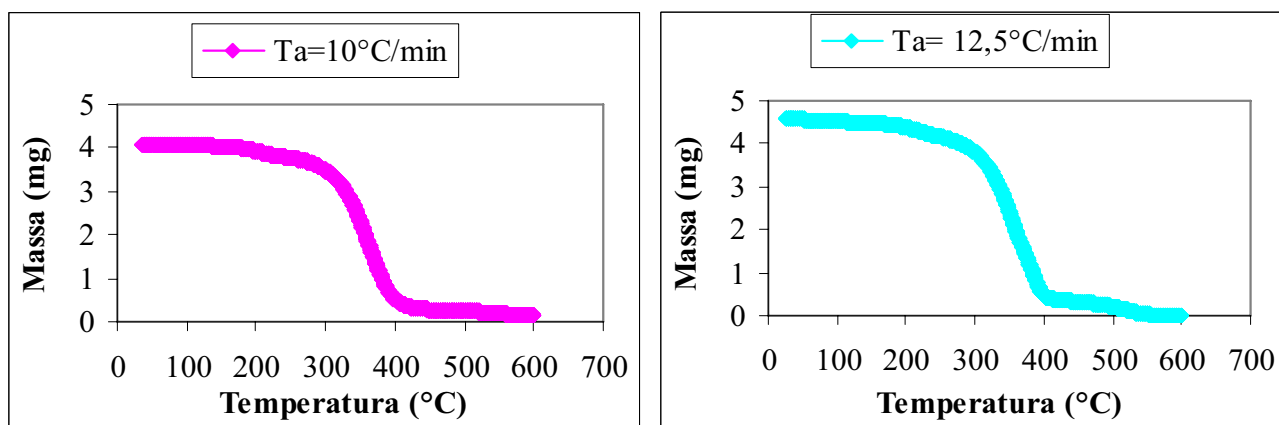


Figura 5.5. Curvas termogravimétricas do resíduo polimérico nas seguintes taxas de aquecimento ( $T_a$ ): 5,0°C/min, 7,5°C/min, 10°C/min e 12,5°C/min.

Através de análises feitas nos gráficos com as quatro taxas de aquecimento concluí-se que o resíduo polimérico apresenta uma estabilidade térmica até aproximadamente 240°C, quando a partir daí inicia-se uma degradação mais acentuada deste.

A Tabela 5.4 mostra a variação da energia de ativação/R em relação a degradação do resíduo polimérico.

Tabela 5.4. Dados da energia de ativação/R da degradação do resíduo polimérico.

Degradação (%)	Ea/R (K)	Degradação (%)	Ea/R (K)
5	6979,5839	50	16576,90838
10	9771,20424	55	17656,93523
15	12622,84895	60	17015,91938
20	11994,33895	65	17953,76203
25	12232,96113	70	19010,37697
30	12867,04797	75	22916,55982
35	15008,6764	80	25942,57007
40	14960,95209	85	28288,77713
45	15531,01604	-	-

Através de valores obtidos pelo método de Ozawa observa-se que a ( $E_a/R$ ) do resíduo polimérico variou de 6979,5839 a 28288,77713 no intervalo de 5 a 85% de perda de massa.

A Figura 5.6 apresenta a curva de degradação do resíduo polimérico versus  $E_a/R$  (K). Verifica-se através desta curva que a  $E_a/R$  aumenta com a degradação do resíduo polimérico.

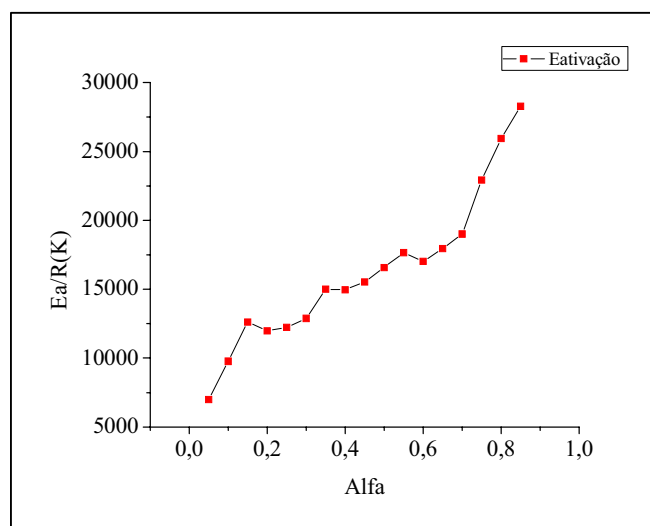


Figura 5.6. Energia de ativação/R em relação a degradação do resíduo polimérico.

## 5.2 – Caracterização do asfalto modificado

Visando caracterizar o asfalto modificado, foram realizados ensaios de: penetração, ponto de fulgor, viscosidade Saybolt Furol, ponto de amolecimento e ductilidade de acordo com a matriz de experimentos  $2^3$ .

Os resultados dos experimentos realizados são mostrados na Tabela 5.5. Observa-se que foram realizados, também, experimentos sem a adição do resíduo polimérico com intuito de comparar prováveis diferenças entre os resultados do asfalto sem resíduo polimérico e do asfalto modificado.

Tabela 5.5. Caracterização das amostras de asfalto modificados obtidos de acordo com a matriz de experimentos 2<sup>3</sup>.

Temp. mistura (°C)	Teor de polímero (%)	Tempo mistura (minutos)	Viscosidade Saybolt (SSF)	Ponto fulgor (°C)	Penetração (1/10mm)	Ponto Amolecimento (°C)	Ductilidade (cm)
140	0	20	244,50	278,0	52,83	54,50	> 120
140	0	60	248,50	282,9	52,16	55,75	> 120
180	0	20	241,50	265,0	51,66	55,75	> 120
180	0	60	229,00	264,7	52,33	55,85	> 120
140	2	20	246,00	250,8	45,66	52,90	61,33
140	2	60	261,66	262,9	51,66	53,50	58,00
180	2	20	232,00	258,9	42,66	51,50	65,66
180	2	60	251,66	244,6	50,33	51,60	63,33
140	7	20	248,50	232,0	44,37	52,50	29,33
140	7	60	262,00	237,0	45,50	51,90	33,00
180	7	20	279,00	235,0	36,66	53,00	38,00
180	7	60	299,00	235,0	40,87	54,50	45,33
140	14	20	455,66	224,8	51,75	51,45	16,90
140	14	60	519,66	214,9	52,33	50,85	13,30
180	14	20	472,33	234,6	49,60	50,85	20,00
180	14	60	565,66	227,8	49,16	52,75	16,50

### 5.2.1 - Ensaio de penetração

O ensaio de penetração tem como objetivo determinar a consistência dos materiais asfálticos. O comportamento esperado, de acordo com a literatura, é que a adição de polímeros ou borracha torne o ligante mais consistente, resultando em valores mais baixos de penetração, proporcionalmente ao teor de polímeros ou borracha adicionados (Oda, 2000). Essa consistência está relacionada com a capacidade de deformação do material. Dessa forma, um CAP muito duro pode trincar sob baixas temperaturas, devido à sua pouca ductilidade e, caso apresente baixa dureza, poderá escorrer em temperaturas elevadas (Silva, 2004). De modo geral, polímeros do tipo elastômero aumentam a resiliência (elasticidade) e a

flexibilidade dos pavimentos, enquanto os plastômeros aumentam a rigidez e a estabilidade da mistura (Alencar *et al.*, 2006). A Tabela 5.6 e a Figura 5.7 apresentam os valores de penetração obtidos de acordo com a percentagem de resíduo polimérico, temperatura e tempo de incorporação.

Tabela 5.6. Resultados de penetração (1/10 mm) do asfalto modificado.

Penetração (1/10 mm)				
Teor de polímero (%)	Tempo de mistura (20 minutos)		Tempo de mistura (60 minutos)	
	Temperatura de mistura (°C)		Temperatura de mistura (°C)	
	140	180	140	180
0	52,83	51,66	52,16	52,33
2	45,66	42,66	51,66	50,33
7	44,37	36,66	45,50	40,87
14	51,75	49,60	52,33	49,16

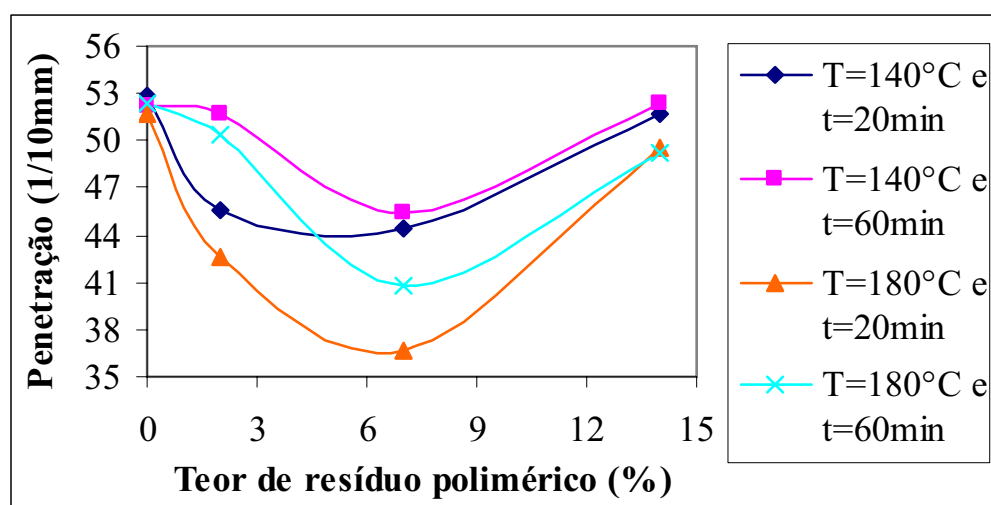


Figura 5.7. Resultados de penetração, obtidos com o asfalto sem resíduo polimérico e com a adição de 2, 7 e 14% de resíduo polimérico.

### 5.2.1.1 - Influência do teor de resíduo polimérico nos resultados de penetração

De acordo com Stastna, Zanzotto, Vacin, (2003) as propriedades das misturas asfalto-polímero dependem de concentração e do tipo de polímero usado. O efeito de um polímero normalmente começa a ser significativo em concentrações de aproximadamente 4 - 6%. Para Polacco *et al.* (2006), asfaltos modificados por polímero devem conter de 3 a 7% em peso de polímero com relação à fase betuminosa.

Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 5.6 e Figura 5.7 mostram que nas amostras com 7% de resíduo polimérico obteve-se uma diminuição da penetração mais acentuada. Uma provável explicação para este comportamento é que com 2% de resíduo polimérico este atua apenas como uma fase dispersa. Com 7% de resíduo polimérico acredita-se que as finas partículas do modificador são “inchadas” pelo material asfáltico formando uma rede cuja estrutura mantém-se preservada. Outro fator atribuído à diminuição da penetração é a rigidez do resíduo polimérico utilizado, onde essa rigidez é incorporada à mistura, que passa a ser mais resistente a penetração da agulha, resultando em menores valores de penetração. Resultados semelhantes foram obtidos por Botaro *et al.* (2006) ao utilizar poliestireno como modificador. Já os resultados obtidos com a adição de 14% de resíduo polimérico indicam que não houve uma diminuição significativa no valor da penetração. Isto se deve a grande quantidade de resíduo polimérico adicionado e a não incorporação de parte deste material ao CAP 50-60, funcionando parte deste resíduo polimérico apenas como agregado miúdo (filler). Observou-se, inclusive, uma sedimentação do resíduo polimérico durante o tempo de resfriamento da amostra.

Santos *et al.* (2002) obtiveram uma diminuição da penetração com até 17% de borracha, a partir deste valor ocorreu um aumento da penetração, pois em altas concentrações a interação do CAP com a borracha diminui devido a solubilidade. Assim, a agulha penetra num material não muito homogêneo com minúsculos blocos de borracha dispersos no asfalto e com menor elasticidade, facilitando a penetração. A diminuição da penetração é um resultado importante, pois indica uma maior rigidez do material obtido, implicando em um pavimento mais resistente as cargas do trânsito e a temperaturas ambientes mais elevadas.

Analisando a penetração em relação à temperatura e ao tempo de incorporação, observa-se através da Figura 5.7 que a temperatura de incorporação que influenciou de forma positiva nos resultados de penetração foi a temperatura de 180° (valores mais baixos de penetração). Em relação ao tempo, o esperado era que as amostras com tempo de incorporação de 60 minutos resultassem em valores menores de penetração, devido ao maior tempo de contato do asfalto com o resíduo. Mas os resultados mostram que o tempo de mistura, na realidade, tem pouca influência nos resultados obtidos. De forma conclusiva, os melhores resultados foram obtidos nos ensaios realizados a 180°C, com 20 minutos de tempo de mistura e com 7% de resíduo polimérico adicionado.

### 5.2.2 – Ponto de fulgor

O ponto de fulgor representa a temperatura onde os gases desprendidos do material se inflamam temporariamente sob a presença de uma chama. A determinação do ponto de fulgor está relacionada com a segurança do trabalhador durante o transporte e o manuseio, de modo que a temperatura de trabalho deve se situar, pelo menos, 20°C abaixo do ponto de fulgor (Silva, 2004). A Tabela 5.7 e a Figura 5.8 apresentam os resultados obtidos para os 16 ensaios, de acordo com a percentagem de resíduo polimérico, temperatura e tempo de incorporação.

Tabela 5.7. Resultados obtidos do ponto de fulgor do asfalto modificado.

Ponto de fulgor (°C)				
Teor de polímero (%)	Tempo de mistura (20 minutos)		Tempo de mistura (60 minutos)	
	Temperatura de mistura (°C)		Temperatura de mistura (°C)	
	140	180	140	180
0	278,0	265,0	282,9	264,7
2	250,8	258,9	262,9	244,6
7	232,0	235,0	237,0	235,0
14	224,8	234,6	214,9	227,8

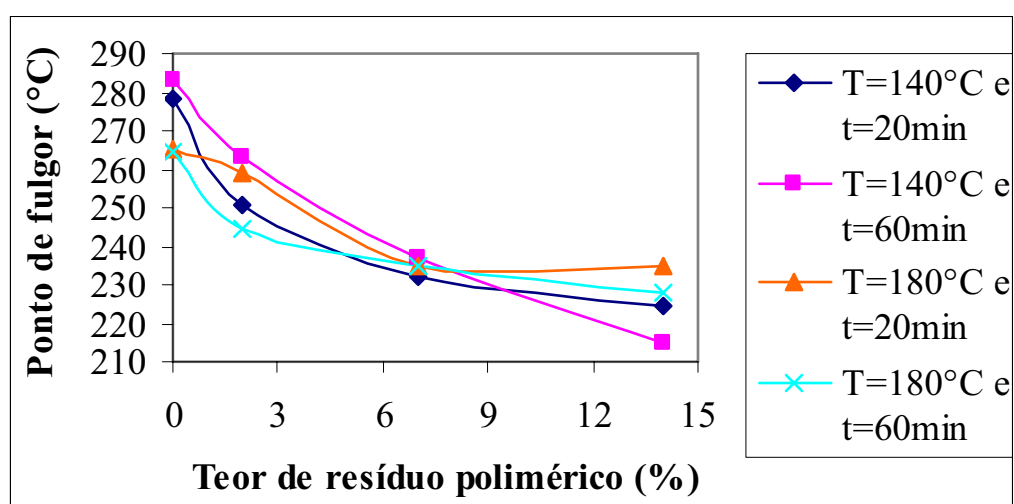


Figura 5.8. Resultados do ponto de fulgor, obtidos com o asfalto sem resíduo polimérico e com a adição de 2, 7 e 14% de resíduo polimérico.

### 5.2.2.1 - Influência do teor de resíduo polimérico nos resultados de ponto de fulgor

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.7 e Figura 5.8, pode-se observar que o ponto de fulgor diminuiu com o acréscimo de resíduo polimérico adicionado. Dessa forma, os valores mais baixos foram obtidos nas amostras com 14% de resíduo polimérico. Observa-se, no geral, uma diminuição de 282,9°C, para a amostra sem resíduo, até 214,9°C, com 14% de resíduo polimérico adicionado.

A diminuição do ponto de fulgor deve-se a presença de constituintes voláteis provenientes do resíduo polimérico, visto que este polímero não é puro, tratando-se de uma resina de poliéster e, também, sofre degradação térmica. A presença desses constituintes voláteis também foi observada durante as incorporações do resíduo polimérico ao Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP50-60) e, também, durante ensaios posteriores, pois sentia-se um odor bastante forte característico deste resíduo polimérico. Apesar desta diminuição não ser desejável, não haverá um comprometimento do material obtido, visto que para aplicações em campo, a temperatura de aquecimento está na faixa de 135°C.

Analisando o ponto de fulgor em relação à temperatura e ao tempo de incorporação, observa-se, através da Figura 5.8, que houve uma maior variação do ponto de fulgor nas amostras que foram incorporadas com a temperatura de 140°C, independente do tempo de 20 ou 60 minutos. Na temperatura de 180°C a variação do ponto de fulgor foi menor para os dois tempos utilizados. De maneira geral, conclui-se que o teor de resíduo polimérico e a temperatura de incorporação, apresentaram influência significativa em relação ao ponto de fulgor.

### 5.2.3 – Viscosidade Saybolt Furol

A importância do ensaio de viscosidade se deve ao fato de que através da viscosidade é feita a avaliação da consistência dos materiais betuminosos para que estes possam ser indicados para as operações de campo, como: mistura, espalhamento e compactação (Marques, 2007). De acordo com Oda e Fernandes Júnior (2001), a viscosidade dos ligantes asfálticos na temperatura de 135°C serve para dar informações sobre a melhor temperatura de mistura em usina e de lançamento e compactação no campo. A maior viscosidade dos ligantes modificados resulta numa película de ligante mais espessa sobre o agregado, aumentando assim a durabilidade da mistura asfáltica (Morilha Junior, 2005). A película de ligante mais espessa dificulta o desprendimento dos agregados, aumentando a durabilidade dos

pavimentos. A Tabela 5.8 e a Figura 5.9 apresentam os resultados obtidos para os 16 ensaios, de acordo com a percentagem de resíduo polimérico, temperatura e o tempo de incorporação.

Tabela 5.8. Resultados da viscosidade Saybolt Furol do asfalto modificado.

Viscosidade Saybolt Furol (SSF)				
Teor de polímero (%)	Tempo de mistura (20 minutos)		Tempo de mistura (60 minutos)	
	Temperatura de mistura (°C)		Temperatura de mistura (°C)	
	140	180	140	180
0	244,50	241,50	248,50	229,00
2	246,00	232,00	261,66	251,66
7	248,50	279,00	262,00	299,00
14	455,66	472,33	519,66	565,66

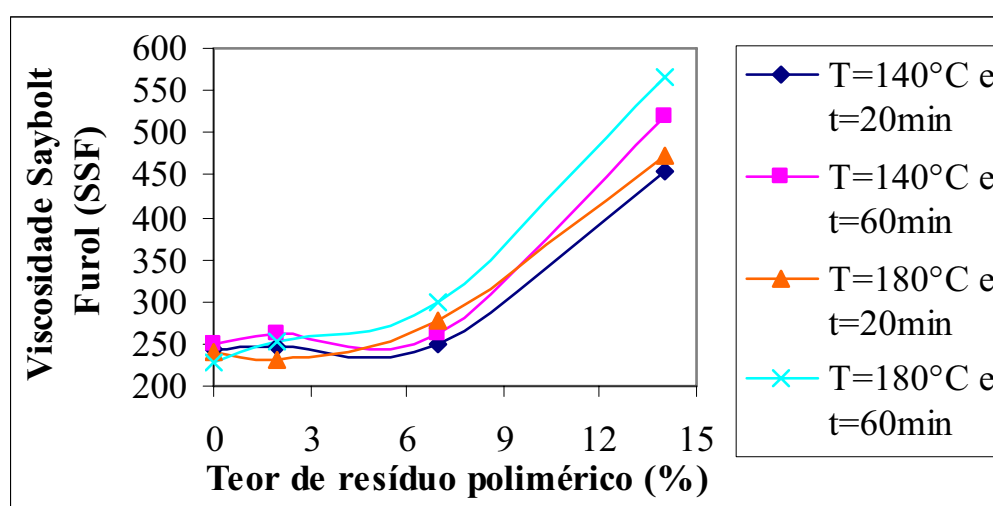


Figura 5.9. Resultados da viscosidade Saybolt-Furol, obtidos com o asfalto sem resíduo polimérico e com a adição de 2, 7 e 14% de resíduo polimérico.

### 5.2.3.1 - Influência da adição do teor de resíduo polimérico na viscosidade

Os resultados apresentados na Tabela 5.8 e na Figura 5.9, mostram que a viscosidade do ligante asfáltico aumentou com o acréscimo do teor de resíduo polimérico adicionado, sendo este aumento mais significativo com o teor de 14%. Segundo Alencar *et al.* (2006), a elevação da viscosidade quando da adição de polímeros termoplásticos ou plastômeros ao Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) é um comportamento esperado.

Segundo Zanzotto, Stastna, Vacin (2000), a modificação de asfaltos por polímeros, em baixas concentrações, é principalmente notória em temperaturas elevadas. Em temperaturas baixas as propriedades dos asfaltos parecem ser menos influenciadas pelos polímeros modificadores. Como o ensaio de viscosidade é realizado a uma temperatura elevada, os resultados obtidos de viscosidade se destacam, estando, assim, de acordo com o observado na literatura.

Analisando a viscosidade em relação à temperatura e ao tempo de incorporação, observa-se, através da Tabela 5.8 e Figura 5.9, que apenas na temperatura de 180°C e tempo de 60 minutos, dois pontos apresentaram valores de viscosidade um pouco maiores que os demais. Dessa maneira, conclui-se que não houve mudanças significativas da viscosidade em relação à temperatura e ao tempo de incorporação, o que realmente interfere em seu valor é o teor de resíduo polimérico adicionado.

#### **5.2.4 - Ensaio do ponto de amolecimento (Método anel e bola)**

De acordo com Botaro *et al.* (2006), o ensaio de anel e bola tem por objetivo medir a consistência da amostra em função da temperatura, podendo ser correlacionada com a dureza do material. Segundo Silva (2004), é através deste ensaio que se obtêm a temperatura de referência para a aplicação do material. Pontos de amolecimento altos são favoráveis às condições de uso do material, uma vez que o CAP não amolecerá em dias quentes, porém sendo necessário maior calor para os trabalhos de aplicação, oferecendo maior risco de explosão. De acordo com Marques (2007), o ponto de amolecimento de um material betuminoso não se dá a uma temperatura definida, havendo uma mudança gradual da consistência com a elevação da temperatura. Sendo assim, é importante avaliar os resultados num intervalo de temperatura, e não apenas em um ponto. A Tabela 5.9 e a Figura 5.10 apresentam os resultados obtidos para os 16 ensaios realizados.

Tabela 5.9. Resultados do ponto de amolecimento do asfalto modificado.

Ponto de amolecimento (°C)				
Teor de polímero (%)	Tempo de mistura (20 minutos)		Tempo de mistura (60 minutos)	
	Temperatura de mistura (°C)		Temperatura de mistura (°C)	
	140	180	140	180
0	54,50	55,75	55,75	55,85
2	52,90	51,50	53,50	51,60
7	52,50	53,00	51,90	54,50
14	51,45	50,85	50,85	52,75

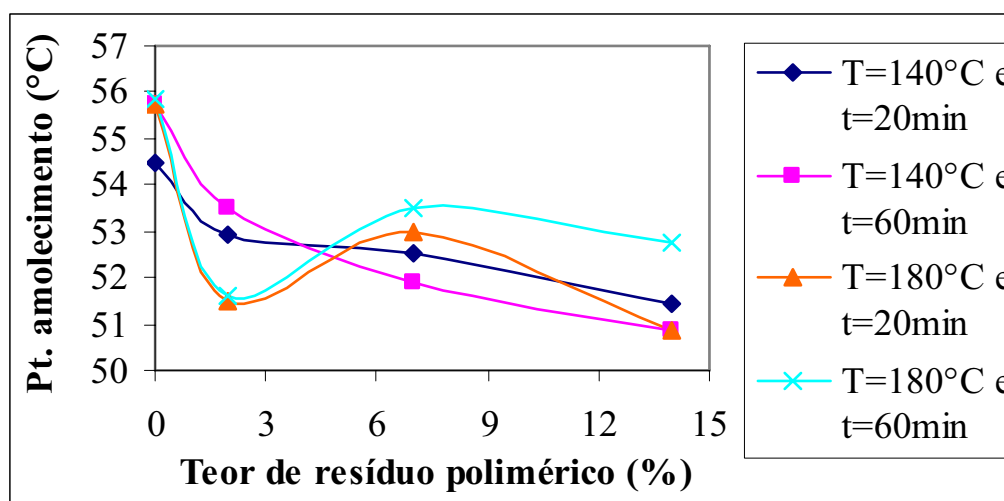


Figura 5.10. Resultados do ponto de amolecimento, obtidos com o asfalto sem resíduo polimérico e com a adição de 2, 7 e 14% de resíduo polimérico.

#### 5.2.4.1 – Influência do teor de resíduo polimérico no ponto de amolecimento

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.9 e na Figura 5.10 conclui-se que houve uma pequena redução do ponto de amolecimento de acordo com o teor de resíduo polimérico adicionado. Observa-se, de maneira geral, uma redução de 55,85°C, para a amostra sem resíduo polimérico, até 50,85°C com 14% de resíduo polimérico adicionado. Como o ponto de amolecimento deve ser avaliado num intervalo de temperatura, esta variação não se torna significativa. O desejado é que houvesse um aumento do ponto de amolecimento, pois, segundo Oda (2000), o aumento do ponto de amolecimento indica um aumento na resistência à deformação permanente das misturas contendo asfalto modificado.

De acordo com Botaro *et al.* (2006), devido aos materiais asfálticos serem constituídos de asfaltenos, maltenos e outros elementos, estes apresentam pontos de fusão diferentes, assim, a mistura desses constituintes leva a um valor médio do ponto de amolecimento. Ainda segundo Botaro *et al.* (2006), em seu trabalho, o componente responsável em aumentar a temperatura do ponto de amolecimento da mistura é o poliestireno, pois o mesmo é um polímero relativamente estável, apresentando temperatura de amolecimento superior a 100°C.

Nesta pesquisa, como não há uma boa compatibilidade entre o resíduo polimérico e o Cimento Asfáltico de Petróleo utilizado, (CAP 50-60) não há influência de sua adição em relação ao aumento da temperatura do ponto de amolecimento. Analisando o ponto de amolecimento em relação à temperatura e ao tempo de incorporação, observa-se, através da Tabela 5.9 e Figura 5.10, que não houve influência desses parâmetros em relação ao ponto de amolecimento.

#### 5.2.4.2 - Determinação do índice de susceptibilidade térmica

O Índice de Susceptibilidade Térmica (IST), também conhecido como índice de Pfeiffer Van Doormal (PVD), pode ser calculado através da Equação (04). Esta equação relaciona valores de penetração e de ponto de amolecimento e tem por finalidade avaliar, quantitativamente, a variação da consistência do asfalto quando exposto às diferentes condições climáticas, utilizando como parâmetro uma faixa de valores especificada pelas normas. É através da determinação da susceptibilidade térmica que se pode prever o comportamento do asfalto, para que este seja aplicado em campo sem haver comprometimento no desempenho do pavimento.

$$PVD = \frac{500x \log PEN + 20PA - 1951}{120 - 50 \log PEN + PA} \quad (04)$$

Onde:

PA: é o ponto de amolecimento do Cimento Asfáltico de Petróleo;

PEN: é a penetração do Cimento Asfáltico de Petróleo.

O que se pode concluir é que quando o índice de Pfeiffer Van Doormal (PVD) apresenta valores menores que (-2) tem-se um asfalto com grande susceptibilidade térmica, e isto interfere em seu desempenho, pois ele amolece rápido com o aumento da temperatura e, em baixas temperaturas, ele torna-se quebradiço. Para um PVD maior que (+2), tem-se um asfalto com baixa susceptibilidade térmica, não sendo indicado para serviços de pavimentação, pois são duros e quebradiços em condições de baixas temperaturas (Marques, 2007). As especificações técnicas do CAP, (classificação por penetração – DNC – 01/92 – REV 02) estabelecem os seguintes limites:  $-1,5 < \text{PVD} < +1$ . Nesta pesquisa calculou-se o índice PVD de todas as amostras, conforme mostrado na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Resultados do índice Pfeiffer Van Doormal (PVD) de acordo com valores de penetração e ponto de amolecimento.

<b>Ponto</b>	<b>Penetração (1/10 mm)</b>	<b>Ponto de amolecimento (°C)</b>	<b>PVD</b>
1	52,83	54,50	0,0049
2	52,16	55,75	0,2522
3	51,66	55,75	0,2284
4	52,33	55,85	0,2822
5	45,66	52,90	-0,7031
6	51,66	53,50	-0,2780
7	42,66	51,50	-1,1776
8	50,33	51,60	-0,7870
9	44,37	52,50	-0,8592
10	45,50	51,90	-0,9437
11	36,66	53,00	-1,1488
12	40,87	54,50	-0,5887
13	51,75	51,45	-0,7585
14	52,33	50,85	-0,8788
15	49,60	50,85	-1,0021
16	49,16	52,75	0,5692

Através dos resultados obtidos pode-se concluir que em todos os pontos calculados os índices PVD apresentaram valores dentro do limite estabelecido pelas especificações ( $-1,5 < \text{PVD} < +1$ ). De acordo com Senço (1997), apud Botaro *et al.* (2006), os asfaltos que apresentam um índice PVD na faixa de (-2 a +2) são asfaltos que apresentam elasticidade, sendo denominados tipo sol ou betumes normais. Esses tipos de asfalto são próprios para os serviços de pavimentação. Assim, o asfalto em questão apresenta-se adequado para aplicações em pavimentação.

### 5.2.5 - Ensaio de ductilidade

A ductilidade é uma propriedade importante, pois avalia a plasticidade necessária do material, quando a base está sujeita as dilatações volumétricas (Silva, 2004). Segundo Specht (2007), certa ductilidade é necessária para que o asfalto possa “acompanhar” as variações dimensionais dos materiais nos quais ele está aplicado sem fissurar ou gretar (abrir fenda).

Os asfaltos que apresentam maior ductilidade são susceptíveis a temperatura e asfaltos com menor ductilidade são oxidados ou deteriorados. Segundo Greco (2007), quanto mais dúctil, maior a flexibilidade do asfalto. Porém é importante ressaltar que tanto ductilidades altas como baixas provocam defeitos no pavimento. Quando se tem alta ductilidade, ocorrem ondulações nos pavimentos devido ao tráfego, e quando a ductilidade é baixa, ocorrem fissuras quando sofre pequenas variações de temperatura (Freitas Amaral, 2007). Uma baixa ductilidade pode levar à ruptura por tração do material betuminoso devido à dilatação do material de suporte e o não acompanhamento do material betuminoso. A Tabela 5.11 e a Figura 5.11 apresentam os resultados obtidos para os 16 ensaios realizados.

Tabela 5.11. Resultados de ductilidade do asfalto modificado

<b>Ductilidade (cm)</b>				
	<b>Tempo de mistura (20minutos)</b>		<b>Tempo de mistura (60minutos)</b>	
<b>Teor de polímero (%)</b>	<b>Temperatura de mistura (°C)</b>		<b>Temperatura de mistura (°C)</b>	
	<b>140</b>	<b>180</b>	<b>140</b>	<b>180</b>
<b>0</b>	>120	>120	>120	>120
<b>2</b>	61,33	65,66	58,00	63,33
<b>7</b>	29,33	38,00	33,00	45,33
<b>14</b>	16,90	20,00	13,30	16,50

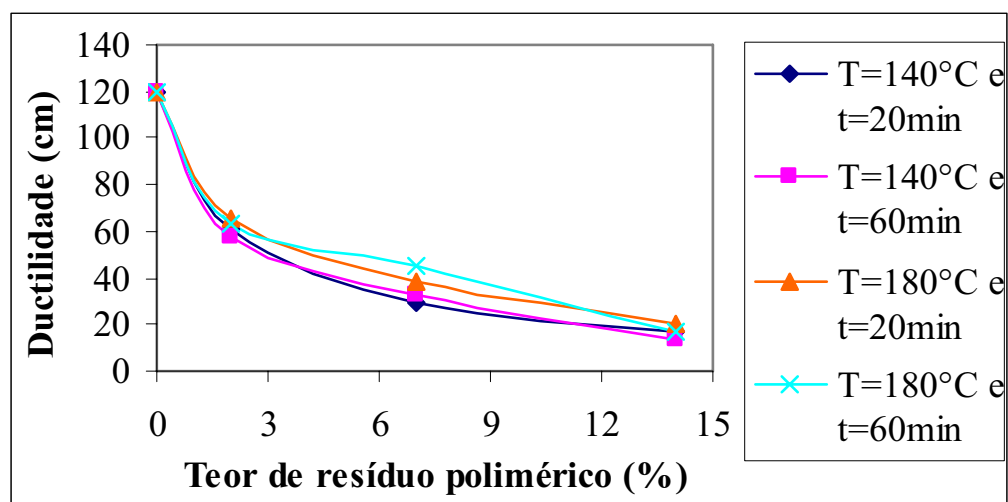


Figura 5.11. Resultados de ductilidade, obtidos com o asfalto sem resíduo polimérico e com a adição de 2, 7 e 14% de resíduo polimérico.

### 5.2.5.1 - Influência do teor de resíduo polimérico nos resultados de ductilidade

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.11 e na Figura 5.11 conclui-se que a ductilidade está diminuindo com o acréscimo do teor de resíduo polimérico adicionado. Os valores variam de 120 cm para a amostra sem resíduo polimérico até 16,5 para amostra com 14% de resíduo polimérico adicionado. Esse resultado indica que este resíduo polimérico não contribuiu para o aumento da plasticidade do asfalto. Dessa forma, as amostras de asfalto modificado com 7 e 14% de resíduo polimérico não apresentam a plasticidade necessária para aplicações em pavimentação, visto que o exigido, de acordo com as especificações, é que o Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-60), sem modificação, tenha uma ductilidade mínima de 60 cm.

## 5.3 – Caracterização do asfalto modificado após tratamento da superfície do resíduo polimérico

Com o intuito de avaliar se o tratamento realizado na superfície do resíduo polimérico iria influenciar nas propriedades do asfalto modificado com este resíduo tratado, fez-se alguns ensaios de caracterização do asfalto modificado obtido. Os ensaios de caracterização foram realizados escolhendo-se as amostras com 7% de resíduo polimérico adicionado e a 180°C, por serem estas as melhores condições experimentais obtidas com a adição do resíduo

polimérico ao Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-60). A Tabela 5.12 mostra os resultados dos ensaios realizados após esse tratamento.

Tabela 5.12. Resultados do asfalto modificado com resíduo polimérico após tratamento na superfície do resíduo polimérico.

Reagentes	Temp. mistura (°C)	Teor de polímero (%)	Tempo mistura (minutos)	Viscosidade Saybolt (SSF)	Ponto fulgor (°C)	Penetração (1/10 mm)	Ponto Amolecimento (°C)
Sem tratamento	180	7	60	299,00	235	40,87	54,50
Peróxido de lauroíla	180	7	60	202,50	150	47,66	50,75
Ácido clorídrico	180	7	60	286,5	236	48,16	53,25
Hidróxido de sódio	180	7	60	309,00	223	46	53,85

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que apenas a viscosidade Saybolt Furol e o ponto de fulgor da amostra tratada com peróxido de lauroíla apresentaram resultados um pouco diferentes. O ponto de fulgor apresentou um valor bastante baixo, comparando-o com as amostras de asfalto modificado com 7%, sem o tratamento da superfície do resíduo polimérico. Da mesma forma, pode-se observar que a viscosidade também apresentou um valor baixo. Esses resultados provavelmente se devem à presença de algum traço do tolueno ainda presente na amostra, o qual foi utilizado para diluir o peróxido de lauroíla.

Para as amostras tratadas com o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio, não foi verificado nenhuma alteração dos resultados, comparando-os com as amostras modificadas com 7% de resíduo polimérico, sem o tratamento da superfície do resíduo polimérico.

**Alguns pesquisadores comentam sobre a compatibilidade entre asfaltos e polímeros**

Lucena, Soares e Soares (2002) analisaram a compatibilidade da amostra de Cimento Asfáltico de Petróleo modificado com o copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) e concluíram que a mistura foi considerada não estocável.

Segundo Bringel *et al.* (2006), algumas vezes pode ocorrer uma separação entre o copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) e o Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP), em virtude da dificuldade de compatibilizar as espécies e se obter um sistema uniforme. Sendo necessário, o uso de um agente compatibilizante, como é o caso de diluentes aromáticos.

Segundo Mourão (2003), um bom asfalto modificado deve apresentar o polímero e o asfalto “entrelaçados” entre si, formando duas fases contínuas, uma permeando a outra. Caso a mistura não seja realizada de forma adequada, ou o polímero e o asfalto não sejam quimicamente compatíveis, formam-se duas fases: ou com a predominância do asfalto, ou com a predominância do polímero.

---

---

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

---

---

## 6 - Conclusão

Neste capítulo são apresentadas as conclusões relacionadas ao desenvolvimento desta pesquisa. Para a caracterização do resíduo polimérico foram feitos os seguintes ensaios: análise granulométrica, espectroscopia no infravermelho, calorimetria diferencial exploratória e termogravimetria. Para o asfalto modificado foram feitos ensaios voltados para avaliar a sua consistência, como os ensaios de: penetração, viscosidade Saybolt Furol e ponto de amolecimento (método anel e bola). Também foram realizados os ensaios de ponto de fulgor e ductilidade.

### 6.1 - Caracterização do resíduo polimérico

- Com relação à análise granulométrica do resíduo polimérico, pode-se concluir que este deve ser incorporado ao asfalto após passar pelo processo de moagem, devendo estar numa faixa que compreende as peneiras com abertura de 0,850 mm até 0,038 mm (ASTM 20 e ASTM 400). Esta faixa granulométrica facilita a incorporação, enquanto que na forma de grãos, como foi recebido da indústria, haveria uma maior tendência do resíduo polimérico sedimentar mais rápido.
- No que se refere à espectroscopia no infravermelho, conforme a análise do espectro, concluiu-se que o resíduo polimérico pode ser classificado como uma resina de poliéster insaturada.
- Através da Calorimetria Diferencial de Varredura ou Exploratória (DSC) foi identificado que a temperatura de transição vítrea do resíduo polimérico é de  $(T_g) = 75^\circ\text{C}$ . Como este resíduo polimérico é termorrígido, sua rigidez ocorre devido a alta densidade das ligações cruzadas, as quais foram formadas durante o processo de cura do polímero. Assim, quanto maior o número de ligações cruzadas, maior é a temperatura de transição vítrea de um termorrígido.

## 6.2 - Caracterização do asfalto modificado

- A adição do resíduo polimérico ao CAP 50-60 resultou em algumas alterações nas propriedades físicas do CAP 50-60, obtendo-se, assim, um material com maior viscosidade e menores valores de penetração, em algumas das percentagens utilizadas. De acordo com os resultados dos ensaios, verifica-se que o percentual de resíduo polimérico é o fator que apresenta a maior influência. Os fatores tempo e temperatura de incorporação apresentaram uma influência não muito significativa.
- Oda (2000), também, obteve resultados semelhantes quando considerou como fatores o teor de borracha, tamanho das partículas de borracha e temperatura de mistura. A análise estatística de seus resultados confirma que a maior influência foi a do teor de borracha, seguida pelo fator temperatura de mistura.
- No ensaio de penetração apenas as amostras com 7% de resíduo polimérico apresentaram resultados compatíveis com os observados na literatura, ou seja, apresentaram uma diminuição significativa da penetração. As amostras com 2% de resíduo polimérico não apresentaram uma diminuição da penetração, pois esta quantidade atua no CAP 50-60 apenas como uma fase dispersa. Nas amostras com 14% observou-se que parte do resíduo polimérico não foi incorporado, funcionando apenas como carga (filler), o que resultou em amostras não homogêneas, interferindo, assim, nos resultados da penetração.
- O ponto de fulgor diminuiu proporcionalmente ao teor de resíduo polimérico adicionado, onde os valores mais baixos foram obtidos nas amostras com 14% de resíduo polimérico. Essa diminuição indica a presença de constituintes voláteis provenientes do resíduo polimérico, visto que este polímero não é puro, tratando-se de uma resina de poliéster. Apesar dessa diminuição não ser desejável, não haverá um comprometimento no uso deste asfalto modificado, visto que, para aplicações em campo, a temperatura de aquecimento está em aproximadamente 135°C.
- Os resultados da viscosidade Saybolt Furol são importantes para avaliar a consistência dos materiais betuminosos, para que estes possam ser liberados para operações de campo. De acordo com a literatura, espera-se um aumento na viscosidade do asfalto

modificado. Os resultados apresentados mostraram que a viscosidade do ligante asfáltico aumentou com o acréscimo do resíduo polimérico e, em alguns casos, com a temperatura e o tempo de mistura.

- No ensaio do ponto de amolecimento (método anel e bola) não houve mudanças significativas do ponto de amolecimento no asfalto modificado. Observou-se, de maneira geral, uma redução de 55,85°C, para a amostra sem resíduo polimérico, até 50,85°C com 14% de resíduo polimérico adicionado. Como os resultados devem ser avaliados num intervalo de temperatura, esta variação não se torna significativa, conforme os resultados obtidos no índice de susceptibilidade térmica do ligante.
- O índice de susceptibilidade térmica do ligante (IST) ou (PVD), em todos os pontos calculados, apresentou valores dentro do limite estabelecido pelas especificações ( $-1,5 < \text{PVD} < +1,0$ ). Os valores extremos do PVD variaram de (-1,17 a +0,56). Assim, o asfalto em questão apresenta-se adequado para aplicações em pavimentação, apresentando um índice de susceptibilidade térmica intermediário, não amolecendo rápido com o aumento da temperatura e não sendo muito quebradiço a baixas temperaturas.
- A ductilidade diminuiu com o acréscimo de teor de resíduo polimérico adicionado. Os valores variaram de 120 cm para a amostra sem resíduo polimérico até 16,5 cm para amostra com 14% de resíduo polimérico adicionado. Assim, este resíduo polimérico não contribuiu para o aumento da plasticidade do asfalto. Dessa forma o CAP 50-60 modificado com 7 e 14% de resíduo polimérico não apresenta a plasticidade necessária para aplicações em pavimentação, de acordo com as especificações vigentes.
- Visando melhorar a compatibilidade do resíduo polimérico com o CAP 50-60, tentou-se tratar a superfície deste resíduo polimérico. Baseado na comparação de resultados entre amostras com tratamento e, amostras sem tratamento, conclui-se que não houve mudanças significativas na superfície do resíduo polimérico com os reagentes utilizados.

---

---

## CAPÍTULO 7

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

---

## 7 - Referências Bibliográficas

ABNT (1990) NBR 7208 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. Materiais betuminosos para pavimentação - terminologia. 2p.

ABNT (2000) NBR 6560 - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. Materiais betuminosos – Determinação do ponto de amolecimento – Método do anel e bola.

ABNT (2001) NBR 6293 - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. Materiais betuminosos – Determinação da ductilidade.

ABNT (2003) NBR 14950 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. Materiais betuminosos – Determinação da viscosidade Saybolt Furol.

ABNT (2007) NBR 14598 - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. Determinação do ponto de fulgor.

ABNT (2007) NBR 6576 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. Materiais asfálticos – Determinação da penetração.

ALENCAR, A.E.V.; BRINGEL, R.M.; SOARES, J.B.; SOARES, S.A. Efeito da presença de aditivos nas propriedades reológicas do ligante asfáltico modificado por EVA. In: Encontro de Asfalto, 18, 2006, Rio de Janeiro.

AMARAL, S. C. *Estudos de misturas asfálticas densas com agregados do estado do Pará, utilizando asfalto convencional (CAP- 40) e asfalto modificado com polímero SBS (Betuflex B 65/60)*. 2000. 218 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Transportes-STT, Escola de Engenharia de São Carlos – EESC, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ANGUAS, P.G.; ALAMILLA, H.D.; LÓPEZ, J.A.G.; MADRIGAL, A.G.; Comportamiento de Mezclas Asfálticas Modificadas con SBR. Publicación Técnica n° 254, Sanfandila, Qro, 2004. Secretaria de comunicaciones y transportes – Instituto Mexicano Del Transporte.

BAUER, L. A. F.; Materiais de Construção 2. LTC (Livros Técnicos e Científicos). 1999. V. 2 - 5ª edição.

BAUER, L. A. F.; Materiais de Construção 1. LTC (Livros Técnicos e Científicos). 2000. V. 1 5ª edição.

BASSETT, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H.; MENDHAM, J.; *Análise inorgânica quantitativa (VOGEL)*. 4ª Edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A. 1981.

BOTARO, V.R.; CASTRO, S.R.; RODRIGUES JUNIOR, F.; CERANTOLA, A.E.; Obtenção e caracterização de blendas de asfalto CAP 20, modificado com poliestireno reciclado, resíduos de pneu e lignina organossolve. *Rem: Revista Escola de Minas*. V.59 n.1. Ouro Preto, Brasil, 2006.

BRODNYAN, J.G.; GASKIN, F.H.; PHILIPPOFF, W.; LENDART, E.G.; *Trans. Soc. Rheol.* 2 p. 285-306. 1958.

BROGNOLI, R.; BETTANIN, N.; RT Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. SENAI. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br>> Acesso em: 17 de fevereiro de 2007.

BRINGEL, R.M.; SOARES, S.A.; SOARES, J.B. *Propriedades químicas e reológicas de asfalto modificado por copolímero EVA*. In: Congresso Brasileiro de P & D e Petróleo e Gás, 3, 2005, Salvador.

BRINGEL, R.M.; ALENCAR, A.E.V.; LUCENA, M.C. C; SOARES, J.B.; SOARES, S.A.; *Comportamento reológico do ligante asfáltico modificado por SBS e diluente aromático como compatibilizante*. In: Encontro de Asfalto, 18, 2006, Rio de Janeiro.

CANEVAROLO Jr., S.V. *Ciência dos polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2004. 1ª Reimpressão.

CASTRO, S.R.; BOTARO, V.R. Modificação de misturas asfálticas: empregos de polímeros recicláveis e melhoria das condições de pavimentação das estradas de Minas Gerais. DEQUI-UFOP, 2004. (Relatório de Iniciação Científica).

CASTRO, F.; Revista química e derivados Editora QD. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/revista/qd419/atualidades5.htm>> Acesso em: 19 de julho de 2007.

CONCER - fazendo seu caminho melhor! Disponível em: <[http://www.concer.com.br/obras\\_andamento\\_asf\\_eco.htm](http://www.concer.com.br/obras_andamento_asf_eco.htm)> Acesso em: 19 de julho de 2007.

COSTA NETO, C. Análise Orgânica – *Métodos e procedimentos para a caracterização de organoquímios*, Vol 2, Editora UFRJ, Rio de Janeiro (2004).

CMT (2001) N.CMT. 4.05.002/01 - Secretaria de Comunicaciones y Transportes, México – Características de Los Materiales (Materiales para pavimentos).

CRAY VALLEY. Disponível em: < [www.crayvalley.com.br/produtos/aplicacoes.php](http://www.crayvalley.com.br/produtos/aplicacoes.php)> Acesso em: 17 de março de 2008.

DUARTE, J. Análise térmica técnicas analíticas I Linde gases LTDA. Disponível em: < [hiq.aga.com.br/International/Web/LG/Br/likegspgbr.nsf/DocByAlias/anal\\_thermal](http://hiq.aga.com.br/International/Web/LG/Br/likegspgbr.nsf/DocByAlias/anal_thermal)>. Acesso em: 08 de junho de 2007.

DNC – Departamento Nacional de Combustíveis - Portaria nº 05, de 11 de março de 1993. Regulamento Técnico DNC Nº 01/92, Rev. 02. Disponível em: < [www.anp.gov.br/doc/portarias/diversos/Portaria\\_DNC\\_005\\_1993.pdf](http://www.anp.gov.br/doc/portarias/diversos/Portaria_DNC_005_1993.pdf)>. Acesso em: 13 de setembro de 2007.

Ecovias: Asfalto de Borracha - Conheça o asfalto que será implantado no Sistema Anchieta - Imigrantes. Disponível em: <[http://guiadolitoral.uol.com.br/litoralnews.asp?id=848&vdata=0&codigo\\_materia=>](http://guiadolitoral.uol.com.br/litoralnews.asp?id=848&vdata=0&codigo_materia=>)> Acesso em: 19 de julho de 2007.

EMBRAPOL – Resina Poliéster. Disponível em: < [www.induspol.com.br/resina.htm](http://www.induspol.com.br/resina.htm) > Acesso em: 05 de janeiro de 2007.

Engineered Materials Handbook Vol. 2: Engineering Plastics Handbook: ASM Publication, 1988, 883p.

FAZZI JÚNIOR, J.N. Identificação de plásticos. Disponível em: < [www.em.pucrs.br/~jfazzi/materiais/identificacao\\_de\\_plasticos.pdf](http://www.em.pucrs.br/~jfazzi/materiais/identificacao_de_plasticos.pdf) > Acesso em: 26 de novembro de 2007.

FELISBERTI, M.I. Introdução a análise térmica de materiais. Disponível em: < [gppol.iqm.unicamp.br/QF573.PDF](http://gppol.iqm.unicamp.br/QF573.PDF) >. Acesso em: 09 de junho de 2007.

FERNANDES JÚNIOR, J. L.; ODA, S.; ZERBINI, L. F. (1999) - *Defeitos e Atividades de Manutenção e Reabilitação em Pavimentos Asfálticos*. Apostila. Escola de Engenharia de São Carlos – USP.

GOMES, M. Sobre os botões – um pouco de história. Disponível em: < <http://mg1.com.sapo.pt/> > Acesso em: 25 de janeiro de 2007.

GRECO, J.A.S. Notas de aula - Conceitos básicos sobre pavimentação. 16f. Disponível em: < [etg.ufmg.br/~jisela/pagina/notas%20conceitos%20basicos%20pavimentacao.pdf](http://etg.ufmg.br/~jisela/pagina/notas%20conceitos%20basicos%20pavimentacao.pdf) >. Acesso em: 14 de dezembro de 2007.

HINISLIOĞLU, S.; AĞAR, E. *Use of waste high density polyethylene as bitumen modifier in asphalt concrete mix*. Materials Letters. USA: v.58, p.267-271, 2004.

INSTITUTO DE ASFALTO. *Manual de Asfalto - Série do manual n° 4(MS-4)*. Lexington (EUA). 2002.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO (IBP). *Informações básicas sobre materiais asfálticos*. Comissão de asfalto. 68p. (1994).

Instituto do PVC. PVC e o Meio Ambiente. Disponível em:<  
<http://www.institutodopvc.org/publico/>> Acesso em: 05 de dezembro de 2006.

JIN, H.; GAO, G.; ZHANG, YO.; ZHANG, YI.; SUN, K.; FAN, YON. Improved properties of polystyrene-modified asphalt through dynamic vulcanization. *Polymer testing*, p. 633-640. 2001.

JUVÊNCIO, E.L. *Estudo do efeito da adição de polímero no comportamento mecânico de misturas betuminosas a frio*. 2001. 101f. Tese (Magister Scientiae) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais.

KIM, K.W.; PARK, Y-C.; YEON,K-S. Tensile reinforcement of asphalt concrete using polymer coating. *Construction and Building Materials*, v.10, n° 2, p. 141-146, 1996.

LEITE, L. F. M. *Curso Básico Intensivo de Pavimentação Urbana – Módulo Básico Ligantes Asfálticos*. Rio de Janeiro, 2003.

LIANG, Z.Z. WO Patent WO 9730121, 1997.

LIMA, C.S.; TOMÉ, L.G.A.; SOARES, J.B.; SOARES, S.A.; *Análise Térmica do Cimento Asfáltico de Petróleo modificado com Borracha*. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 29ª, 2006.

LU, X.; ISACSSON, U.; EKBLAD,J. Rheological properties of SEBS, EVA and EBA polymer modified bitumens. *Materials and Structures*, V. 32, p.131-139. 1999.

LUCENA, M.C.C.; SOARES, S.A.; SOARES, J.B.; *Efeito da adição de SBS nas propriedades químicas e reológicas de asfalto oriundo de petróleo brasileiro*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2, 2002.

MANO, E. B; MENDES, L.C. *Introdução a polímeros*. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1999. 2ª edição.

MARQUES, G.L.O. *Capítulo 7 Ensaaios em materiais asfálticos*. 2007. 10f. Apostila. Faculdade de Engenharia – Departamento de Transportes e Geotecnia Universidade Federal de Juiz de Fora. Disponível em: < [www.pavimentacao.ufjf.br/Cap7.pdf](http://www.pavimentacao.ufjf.br/Cap7.pdf) > Acesso em: 06 de dezembro de 2007.

MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H.; VOSSEBÜRGER, F.J. *Tecnologia dos plásticos*. São Paulo: Edgard Blücher LTDA 2ª reimpressão: 2005.

MILLAMS. História dos botões. Disponível em: < [pt.shvoong.com/books/almanac/1724455-história-dos-botões](http://pt.shvoong.com/books/almanac/1724455-história-dos-botões) > Acesso em: 17 de março de 2008.

MILES, D.C.; BRISTON, J. H. *Tecnologia dos polímeros*. São Paulo: Polígono. 1975.

MORILHA JÚNIOR, A.; GRECA, M. R. *Asfalto Borracha*. 2003. 19f. Disponível em: < [www.iep.org.br/lit/APOSTILA\\_Asfalto\\_Borracha.doc](http://www.iep.org.br/lit/APOSTILA_Asfalto_Borracha.doc) >. Acesso em: 03 de setembro de 2007.

MORRIS, G.R.; McDONALD, C.H. Asphalt-rubber stress- absorbing membranes: field performance and state of the art. *Transportation Research Record* 595, TRB, Washington, DC, p.52-58. 1976.

MOURÃO, F.A.L. *Misturas Asfálticas de Alto Desempenho Tipo SMA*. 2003. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ODA, S. *Análise da viabilidade técnica da utilização do ligante asfalto-borracha em obras de pavimentação*. 2000. 250f. Tese (Doutorado em transportes) – Escola de Engenharia de São Carlos – EESC, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ODA, S.; JÚNIOR, J.L.F. Borracha de pneus como modificador de cimentos asfálticos para uso em obras de pavimentação. *Acta Scientiarum*. v. 23, n. 6, p. 1589-1599, Maringá, Brasil. 2001.

OLIVEIRA, A.J.D. *Caracterização mecânica e reológica de polipropileno reciclado para a indústria automotiva*. 2006. Dissertação (Mestrado) – PUC – Paraná.

PETRUCCI, E.G.R. *Materiais de construção*. São Paulo: Editora Globo, 1998. 12ª Edição.

POLLACO, G.; BERLINCIONI, S.; BIONDI, D.; STASTNA, J.; ZANZOTTO, L. Asphalt modification with different polyethylene-based polymers. *European Polymer Journal*. England: v.41, p.2831-2844, 2005.

POLLACO, G.; STASTNA, J.; BIONDI, D.; ANTONELLI, F.; ZANZOTTO, L. Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts. *Journal of Colloid and Interface Science*. USA: v.11, p.230-245, 2006.

REIS, R.M.M.; SANTO, N.R.E. *Tecnologia de ponta para prolongar a vida dos pavimentos asfálticos*. 3a ed. São Paulo: Ipiranga Asfalto S.A., 1999.

SANTOS, E.F.; SILVA, G.M.; FEITOSA, J.P.A.; SOARES, J.B.; *Caracterização de borracha de pneu moído e de asfalto modificado oriundo de petróleo brasileiro*. 2002. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (UFC) e Departamento de Engenharia de Transporte (UFC).

SANTOS, E.F.; SILVA, G.M.; FEITOSA, J.P.A.; SOARES, J.B.; LEITE, L.F.M.; *Caracterização de cimento asfáltico de petróleo brasileiro modificado por borracha de pneu moído de renovadoras*. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 7º, 2003.

SELMO, S. Notas de aula materiais betuminosos. 2002. 27f. Departamento de Engenharia de Construção Civil – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Disponível em: < [pcc2339.pcc.usp.br/Arquivos/Aula%2013%20MA%20Apostila%20Betuminosos%202002.pdf](http://pcc2339.pcc.usp.br/Arquivos/Aula%2013%20MA%20Apostila%20Betuminosos%202002.pdf) >. Acesso em: 14 de dezembro de 2007.

SENÇO, W. *Manual de técnicas de pavimentação*. São Paulo: Ed. Pini v. 1, 746f. 1997.

SILAEX – Poliéster insaturado. Disponível em: < [www.silaex.com.br/poliéster.htm](http://www.silaex.com.br/poliéster.htm) > Acesso em: 05 de janeiro de 2007.

SILVA, A.J.C. Apostila resumo (Impermeabilização). 2004. 9f. Departamento de Engenharia Civil Universidade Católica de Pernambuco. Disponível em: <[www.tecomat.com.br/angelo/arquivos/imperm\\_aApostila\\_unicap.pdf](http://www.tecomat.com.br/angelo/arquivos/imperm_aApostila_unicap.pdf)>. Acesso em: 16 de julho de 2007.

SPIER, V.C. *Caracterização espectroscópica e cromatográfica de copoliésteres biodegradáveis*. 2005. 66f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Tecnológicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.

STASTNA, J.; ZANZOTTO, L.; VACIN, O.J. Viscosity function in polymer-modified asphalts. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 259, p. 200-207. 2003.

STRONG, B.A. *Plastics materials and processing*. New Jersey: Editora Prentice Hall. 2000. 2ª edição.

TALAVERA, R. R.; MENESES, V. M. C.; MADRID, M.M.; Emulsiones Asfálticas. Documento Técnico N° 23, Sanfandila, Qro, 2001. Secretaria de comunicaciones y transportes – Instituto Mexicano Del Transporte.

VALE, A.C.; SOARES, J.B.; CASAGRANDE, M.D.T. *Aplicabilidade de fibras de coco em misturas asfálticas tipo SMA*. 2007. Laboratório de Mecânica dos Pavimentos/Universidade Federal do Ceará (LMP/UFC).

VALENTE, J. A.; CAMPOS, S.; DUTRA, J. Logística e transportes: Asfalto borracha: uma boa alternativa. Disponível em: <<http://logisticaetransportes.blogspot.com/2007/03/asfalto-borracha-uma-boa-alternativa.html>> Acesso em: 19 de julho de 2007.

ZANIN, M.; MANCINI, S.D. *Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia*. São Carlos: Ed. UFSCAR (2004).

ZANZOTTO, L.; KENNEPOHL, G.J.; Development of rubber and asphalt binders by depolymerization and devulcanization of scrap tires in asphalt. Transportation Research Record 1530, p. 51-58. 1996.

YILDIRIM, Y. *Polymer modified asphalt binders*. Construction and Building Materials. USA: v.21(3), p.66-72, 2007.