

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Dennyele Alves Gama**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE POLÍMEROS REATIVO, NÃO-REATIVO E ÁCIDO  
POLIFOSFÓRICO E SUAS COMBINAÇÕES NAS PROPRIEDADES DE  
LIGANTES ASFÁLTICOS**

Campina Grande – PB

2016

**Denneyele Alves Gama**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE POLÍMEROS REATIVO, NÃO-REATIVO E ÁCIDO  
POLIFOSFÓRICO E SUAS COMBINAÇÕES NAS PROPRIEDADES DE  
LIGANTES ASFÁLTICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

**Orientadores:** Prof. Dr. John Kennedy Guedes Rodrigues  
Prof. Dr. Tomas Jeferson Alves de Melo

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

G184e Gama, Dennyale Alves.  
Efeito da adição de polímeros reativo, não-reativo e ácido polifosfórico e suas combinações nas propriedades de ligantes asfálticos / Dennyale Alves Gama. -- Campina Grande, 2016.  
165 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro Ciências e Tecnologia, 2016.

"Orientação: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo, John Kennedy Guedes Rodrigues".

Referências.

1. Ligante Asfáltico. 2. Polímero Reativo. 3. Combinação de Polímeros. 4. Ligante de Elevado Desempenho. I. Melo, Tomás Jeferson Alves de. II. Rodrigues, John Kennedy Guedes. III. Título.

CDU 621.791/.792(043)

## **VITAE DO CANDIDATO**

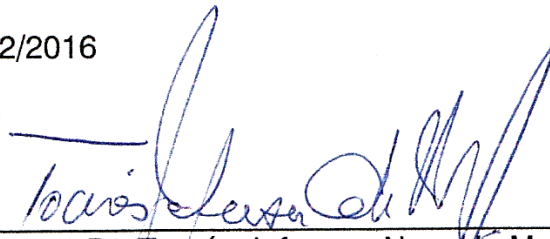
- Engenheira de Civil pela Universidade Federal de Campina Grande (2010).
- Mestre em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Federal de Campina Grande (2012).

DENNYELE ALVES GAMA

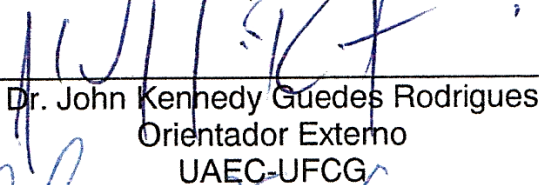
**EFEITO DA ADIÇÃO DE POLÍMEROS REATIVO, NÃO-REATIVO E ÁCIDO  
POLIFOSFÓRICO E SUAS COMBINAÇÕES NAS PROPRIEDADES DE  
LIGANTES ASFÁLTICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

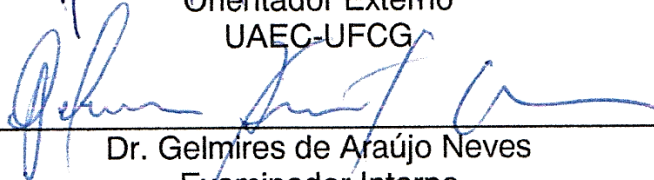
Aprovado em: 06/12/2016



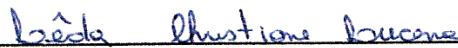
Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo  
Orientador  
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



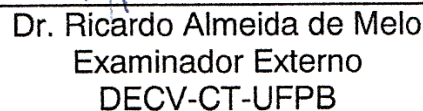
Dr. John Kennedy Guedes Rodrigues  
Orientador Externo  
UAEC-UFCG



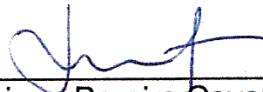
Dr. Gelmires de Araújo Neves  
Examinador Interno  
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr.ª Lêda Christiane Figueiredo Lopes Lucena  
Examinadora Externa  
UAEC-UFCG



Dr. Ricardo Almeida de Melo  
Examinador Externo  
DECV-CT-UFPB



Dr. Fabiano Pereira Cavalcante  
Examinador Externo  
JBR ENGENHARIA LTDA

*“Porque dele, por Ele, e para Ele são todas as coisas.*

*Glórias, pois, a Ele eternamente.”*

Romanos 36:11

## AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus, que me guiou durante esses anos em minha carreira acadêmica, dando-me capacidade a abrindo portas para meu futuro, que me capacitou em cada desafio, que me deu novos sonhos e tem realizado bem mais do que eu poderia imaginar. A Ele toda honra.

À minha família que sempre foi o apoio e suporte que precisei, que me deu formação e caráter e incentivou em minha formação intelectual. À minha mãe, Lineida, aos meus irmãos, Dennyson e Daniel todo meu amor e agradecimento. Aos meus tios e primos, meu pai, Pedro Gama Neto pelo cuidado, meu padrasto José Willer de Oliveira por todo apoio, a todos aqueles que entenderam minha ausência muitas vezes, que me apoiaram na decisão do intercâmbio, e que agora me apoiam em minha decisão de partir, vocês serão sempre meu pilar, meu sustento, meu sangue. Amo todos vocês.

À David Verdugo, que foi um dos maiores e melhores presentes que o doutorado poderia me trazer, como amigo, namorado, noivo e marido. Além de conselheiro, companheiro, incentivador. *“For you all my admiration, love and dedication. Thank you for all the smiles, the incredible moments and the amazing life we have together. Love you with all my heart.”*

Aos meus orientadores John Kennedy e Tomás Jeferson, por todo apoio e contribuição durante todos os anos de pesquisa de doutorado. Ao prof. Reynaldo Roque da *University of Florida* por sua insubstituível ajuda nesta pesquisa e em minha formação, agradeço por ter me recebido durante o intercâmbio e por tanto ter me incentivado nesta pesquisa.

À PRANA Petroquímica Ltda. na pessoa de José Fernando Leal por ter acreditado no potencial em desenvolver esta pesquisa, por fornecer todos os materiais e por todo apoio.

Aos técnicos do Laboratório de Engenharia de Pavimentos da UFCG, Jadilson por toda ajuda e Ildinho por sua disponibilidade e presteza no desenvolvimento dos ensaios.

Ao prof. George Loop da *University of Florida* por tanto contribuir e guiar em minha pesquisa durante o período de intercâmbio, por toda presteza e atenção.

Aos meus eternos “Pibics” Luana, Camila, Paula e Conrado, muito obrigada por toda ajuda e dedicação, pelas horas de laboratório e por ser meu apoio durante etapas de trabalho pesado desta pesquisa.

Aos meus amigos da *University of Florida*, Cristian, Jeremy, David Hernando, and Ryan, “*Thank you all for all the friendship and suport and for giving me an amazing experience at UF*”.

A todos os meus amigos de vida, engenheiros ou não, àqueles que entenderam minha ausência em muitos momentos, que me deram suporte durante minha decisão de passar 1 ano fora, que foram me visitar, que se mantiveram por perto em cada vitória de minha vida, a cada um deles meu muito obrigada!



## RESUMO

A modificação de ligantes asfálticos com polímeros é utilizada como forma de superar algumas desvantagens do ligante puro, e as principais classes de polímeros utilizadas são: elastômeros termoplásticos, termoplásticos e polímeros reativos. Essas duas primeiras melhoram as propriedades do ligante asfáltico, porém, há ocorrência de separação de fase quando o ligante é estocado. Os polímeros reativos possuem uma interação química com o ligante, evitando a separação de fase, entretanto, seu uso é restrito em baixos teores devido ao risco de gelificação do ligante. Como forma de otimizar o uso do polímero reativo, esta pesquisa aponta a combinação com outros polímeros, somando suas propriedades, como uma solução para produção de um ligante elastomérico modificado de elevado desempenho. Os seguintes modificadores foram propostos: 1) terpolímero reativo (RET) de etileno – acrilato de metila – metacrilato de glicidila (EMA-GMA), que fornece propriedades elastoméricas e reação química com o ligante; 2) ácido polifosfórico (PPA 116%), utilizado como um catalisador; e 3) polietileno de alta densidade (PEAD), que contribui com aumento da rigidez em elevadas temperaturas. Com o intuito de otimizar as proporções relativas de cada modificador, uma primeira etapa de testes convencionais – penetração, ponto de amolecimento, recuperação elástica e viscosidade rotacional – foram realizados em ligantes antes e após envelhecimento RTFO. Desta etapa, os teores ideais de cada modificador foram identificados. Numa segunda etapa, utilizando o teor ideal do ligante modificado, testes mecânicos de resistência à tração, dano por umidade induzida, módulo de resiliência, módulo dinâmico, deformação permanente e fadiga em misturas dosadas conforme metodologia Superpave foram realizados. Em adição, ensaios reológicos caracterizaram o desempenho dos modificadores quanto à deformação permanente e resistência ao dano. Os resultados evidenciam a eficácia da modificação do ligante combinando polímeros, todavia, alguns limites são impostos dependendo da finalidade e aplicação.

**Palavras-chave:** Ligante asfáltico. Polímero reativo. Combinação de polímeros. Ligante de elevado desempenho.

## ABSTRACT

Asphalt polymer modification is used as an alternative to offset disadvantages of pure binder. The main classes of polymers currently used are: elastomers, plastomers and reactive polymers. The first two, improve binder properties, however, phase separation can occur during storage. Reactive polymers induce a chemical interaction with asphalt binder, impeding phase separation; however, the amount for modification is restricted to minimal quantities due to the risk of gelification of the binder. This research optimizes the use of reactive polymers – each with with unique beneficial properties – to produce high-performance elastomeric binders. The following modifiers were analyzed for this purpose: 1) reactive terpolymer (RET) of ethylene – metil acrilate – glycydil metacrilate (EMA-GMA), that provide elastomeric properties and aid chemical reaction with the binder; 2) polyphosphoric acid (PPA 166%), as a catalyst; and 3) high density polyethylene (HDPE), that increases stiffness at high temperature. In order to optimize the relative proportion of each modifier, a first stage of conventional testing – penetration, softening point, elastic recovery and rotational viscosity – was performed with binders before and after RTFO aging. From this step, the optimum amount of each polymer was identified. The second stage, using the optimum amount of modifier identified, involved the performance of mechanical tests of maximum strength, sensibility to water damage, resilient modulus, dynamics modulus, permanent deformation and fatigue test on mixtures designed according Superpave method. In addition, rheological tests of characterization of performance of modifiers to rutting and damage resistance were also analyzed. The results highlighted the efficiency of binder modification through the use of polymers. Various limits and amounts of each polymer were identified and are presented for use in high-performance elastomeric binders according to type of application.

**Keywords:** Asphalt binder. Reactive polymer. Combination of polymers. High performance binders.

## PUBLICAÇÕES

### Congressos:

MIRANDA, L. V.; RODRIGUES, J. K. G.; GAMA, D. A. **Estudo das propriedades físicas do cimento asfáltico de petróleo (CAP) com a utilização do metacrilato de glicidila, ácido polifosfórico e terpolímero de etileno para aplicação em misturas asfálticas.** *In: XI Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande-PB, 2014.*

NUNES, C. G. L.; RODRIGUES, J. K. G.; GAMA, D. A. **Caracterização de um ligante asfáltico modificado com terpolímero etileno, de éster acrílico e metacrilato de glicidila para compor as misturas asfálticas de pavimentos rodoviários.** *In: XI Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande-PB, 2014.*

ROCHA, P. I. O.; RODRIGUES, J. K. G.; GAMA, D. A. **Estudo das propriedades físicas e reológicas do ligante asfáltico com a utilização de um terpolímero reativo funcionalizado para aplicação em revestimentos asfálticos.** *In: XII Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande-PB, 2015.*

SILVA, C. C. V. P.; RODRIGUES, J. K. G.; GAMA, D. A. **Avaliação do efeito da adição de ácido polifosfórico no desempenho de ligante asfáltico modificado com terpolímero do tipo RET.** *In: XII Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande-PB, 2015.*

VARELA, L. M.; SILVA, C. C. V. P.; GAMA, D. A.; RODRIGUES, J. K. G. **Estudo da modificação de ligante asfáltico utilizando terpolímero reativo, ácido polifosfórico e polietileno de alta densidade para aplicação em misturas asfálticas.** 45ª RAPv, Reunião Anual de Pavimentação. Brasília-DF, 2016.

### Periódicos:

GAMA, D. A.; ROSA, J. M.; DE MELO, T. J. A.; RODRIGUES, J. K. G. Rheological studies of asphalt modified with elastomeric polymer. **Construction and Building Materials**, v, 106, p. 290–295, 2016.

## LISTA DE FIGURAS

|   |     |
|---|-----|
| Figura 1. Deformação permanente por afundamento de trilhas-de-roda .....  | 22  |
| Figura 2. Trincas por fadiga em pavimentos asfálticos. a) trincas longitudinais, b) trinca do tipo “couro de crocodilo” .....                                       | 23  |
| Figura 3. Decomposição vetorial do módulo complexo.....   | 26  |
| Figura 4. Típico ciclo de fluência e recuperação no ensaio de MSCR.....   | 30  |
| Figura 5. Curva de %Rec versus Jnr (3,2kPa) para caracterização da presença de modificador elastomérico ao ligante asfáltico.....                                   | 32  |
| Figura 6. (a) Incremento da deformação (em graus) no ensaio LAS (Johnson, 2010) e (b) incremento linear de deformação no ensaio LAS modificado (Hintz, 2012). ..... | 34  |
| Figura 7. Curva de fadiga (Nf) (Fonte: Johnson, 2010).....  | 37  |
| Figura 8. Comportamento qualitativo da modificação do ligante em função do grau de inchamento do polímero (Fonte: Polacco <i>et al.</i> , 2015).....                | 41  |
| Figura 9. Separação do ligante em frações segundo sua polaridade, com destaque para os componentes SARA. ....   | 43  |
| Figura 10. Morfologia do ligante modificado com teor de 5% de: (a) LDPE, e (b) LDPE-g-GMA (Fonte: Jun <i>et al.</i> , 2008). ....                                   | 60  |
| Figura 11. Fluxograma de ensaios.....   | 72  |
| Figura 12. Curva de distribuição granulométrica dos agregados.....  | 80  |
| Figura 13. Fluxograma da Dosagem Superpave (Fonte: Bernucci <i>et al.</i> , 2007) .....   | 82  |
| Figura 14. Teores de ligante puro e modificado e seus respectivos volumes de vazios .....   | 88  |
| Figura 15. Regressões das porções de descarregamento do pulso de deslocamento (Fonte: Bernucci <i>et al.</i> , 2007) .....  | 91  |
| Figura 16. Amostra de ensaio <i>Binder Fracture Energy</i> (BFE) antes e após aplicação de tensão até a falha .....   | 94  |
| Figura 17. Cálculo da deformação da seção transversal .....   | 95  |
| Figura 18 . Resultados do ensaio de penetração à 25°C.....  | 99  |
| Figura 19. Resultados de porcentagem de penetração retida (PPR) .....   | 101 |
| Figura 20. Resultados de ponto de amolecimento (PA) antes e após envelhecimento em RTFO, em °C.....   | 102 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 21. Variação de ponto de amolecimento (PA) após envelhecimento em RTFO, em °C.....   | 103 |
| Figura 22. Gráfico de Ponto de Amolecimento versus Penetração com destaque para as linhas de Índice de Susceptibilidade Térmica (IST). .... | 104 |
| Figura 23. Recuperação elástica dos ligantes puro e modificados .....   | 106 |
| Figura 24. Recuperação elástica dos ligantes puro e modificados após envelhecimento RTFO .....  | 107 |
| Figura 25. Ponto de fulgor (°C) dos ligantes puro e modificados .....   | 108 |
| Figura 26. Resultados de viscosidade rotacional em à temperatura de 135°C (20rpm) .....   | 110 |
| Figura 27. Resultados de viscosidade rotacional em equipamento Brookfield a temperatura de 150°C (50rpm).....                               | 111 |
| Figura 28. Resultados de viscosidade rotacional em equipamento Brookfield a temperatura de 177°C (100rpm).....                              | 112 |
| Figura 29. Perda de massa após envelhecimento a curto prazo RTFO .....  | 116 |
| Figura 30. Resistência à tração de corpos de prova com 7% de volume de vazios antes e após condicionamento.....                             | 119 |
| Figura 31. Módulo de resiliência das misturas asfálticas a 10% da RT submetidos a diferentes temperaturas .....                             | 121 |
| Figura 32. Módulo de resiliência das misturas asfálticas a 30% da RT submetidos a diferentes temperaturas .....                             | 121 |
| Figura 33. Porcentagem de recuperação retardada para amostras a de MR a 10% da RT.....  | 123 |
| Figura 34. Porcentagem de recuperação retardada para amostras a de MR a 30% da RT.....  | 123 |
| Figura 35. Resultados de módulo dinâmico em função da frequência de aplicação de carga .....  | 125 |
| Figura 36. Gráfico de número de ciclos em função a tensão aplicada no ensaio de vida de fadiga de misturas asfálticas .....                 | 127 |
| Figura 37. Valores de densidade de energia de fratura (FED) .....   | 129 |
| Figura 38. Curva de Tensão versus Deformação verdadeiras para o ligante PG67-22 e modificados B e C. ....                                   | 131 |
| Figura 39. Curva de Tensão versus Deformação verdadeiras para o ligante PG67-22 e modificados D, E e F. ....                                | 132 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 40. Curva de Tensão versus Deformação verdadeiras para o ligante PG67-22 e modificados G, H e I.....                          | 133 |
| Figura 41. Curva de Tensão versus Deformação verdadeiras para o ligante PG67-22 e modificados J, K e L.....                          | 133 |
| Figura 42. Temperaturas máximas de grau de desempenho dos ligantes asfálticos.....   | 134 |
| Figura 43. Compliança não recuperável (Jnr) a 100Pa e 3200Pa.....  | 136 |
| Figura 44. Diferenças percentuais em complianças não recuperáveis (Jnr,diff %) dos ligantes asfálticos.....                          | 138 |
| Figura 45. Porcentagem de recuperação (%) a 100Pa e 3200Pa.....  | 139 |
| Figura 46. Curva de porcentagem e recuperação versus compliança não-recuperável (Jnr) a 3200Pa-1.....                                | 141 |
| Figura 47. Parâmetro experimental A do ensaio LAS.....   | 142 |
| Figura 48. Variação do número de ciclos na ruptura em função da amplitude de deformação para os ligantes asfálticos A, B e C.....    | 144 |
| Figura 49. Variação do número de ciclos na ruptura em função da amplitude de deformação para os ligantes asfálticos A, D, E e F..... | 145 |
| Figura 50. Variação do número de ciclos na ruptura em função da amplitude de deformação para os ligantes asfálticos A, G, H e I..... | 146 |
| Figura 51. Variação do número de ciclos na ruptura em função da amplitude de deformação para os ligantes asfálticos A, J, K e L..... | 147 |
| Figura 52. Número de ciclos na ruptura em deformação de 2,5% e 5,0%.....   | 148 |

## LISTA DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 1. Classificação dos ligantes quanto ao valor de Jnr de acordo com o critério proposto pela FHWA (Tabela 3 da AASHTO M320). .....                        | 31  |
| Tabela 2. Valores recomendados para o percentual de recuperação de acordo com o critério proposto pelo FHWA. ....   | 31  |
| Tabela 3. Limites da resolução nº 32 da Agência Nacional de Petróleo (ANP) do Brasil.....   | 73  |
| Tabela 4. Teores de polímeros utilizados na modificação do ligante asfáltico em porcentagem por peso de mistura.....  | 74  |
| Tabela 5. Tempos de mistura dos polímeros Polimul S74, Polimul SX500 e PPA116% .....  | 75  |
| Tabela 6. Ensaio de caracterização dos agregados .....  | 80  |
| Tabela 7. Distribuição granulométrica por peneiramento dos agregados.....   | 81  |
| Tabela 8. Massas específicas aparente, real e absorção dos agregados. ....  | 81  |
| Tabela 9. Gmb corrigidos e critérios .....  | 85  |
| Tabela 10. Proporção de agregados para as curvas Superior, Intermediária e Inferior. ....   | 86  |
| Tabela 11. Estimativa do teor de ligante inicial do ligante puro e modificado para as composições superior, intermediária e inferior.....                       | 87  |
| Tabela 12. Critérios de aceitação da dosagem.....   | 88  |
| Tabela 13. Resultados de separação de fase de amostras de ligantes modificados .....  | 109 |
| Tabela 14. Temperaturas de usinagem e de compactação (TU e TC) de acordo com ASTM D2493.....  | 113 |
| Tabela 15 . Temperaturas de usinagem e de compactação (TU e TC) de acordo com o método simplificado proposto por Bahia et al (2001) e Khatri et al (2001) ..... | 114 |
| Tabela 16. Classificação dos ligantes modificados de acordo com a especificação nº32 da ANP.....  | 117 |
| Tabela 17. Resistência à tração por compressão diametral das misturas elaboradas com ligante puro e modificado com polímero.....                                | 118 |
| Tabela 18. Resultados de <i>flow number</i> para misturas asfáltica com ligante puro e AMP.....   | 126 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 19. Classificação de volume de tráfego baseado no valor de $J_{nr}$ a 3200Pa<br>.....                                      | 137 |
| Tabela 20. Parâmetro experimental B do ensaio LAS (valores negativos).....  | 143 |
| Tabela 21. Classificação dos ligantes asfálticos puro e modificados em relação aos<br>parâmetros convencionais e reológicos. .... | 150 |



## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO .....  | 19 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....  | 21 |
| 2.1. Principais defeitos dos pavimentos e a influência dos ligantes asfálticos .....   | 21 |
| 2.2. Reologia de ligantes asfálticos e ensaios reológicos .....  | 23 |
| 2.2.1. O parâmetro $G^*/\sin\delta$ e o desenvolvimento do ensaio de Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas (MSCR) .....                       | 29 |
| 2.2.2. O parâmetro $G^*\cdot\sin\delta$ e o desenvolvimento do ensaio de tolerância ao dano por Varredura Linear de Amplitude Deformação (LAS) ..... | 33 |
| 2.3. Ligantes asfálticos modificados com polímeros .....   | 37 |
| 2.3.1. Perspectiva histórica .....   | 39 |
| 2.3.2. Compatibilidade entre polímero e ligante asfáltico .....  | 40 |
| 2.4. Os principais polímeros utilizados na modificação de ligantes asfálticos .....  | 44 |
| 2.4.1. Elastômeros termoplásticos .....  | 46 |
| 2.4.2. Termoplásticos e poliolefinas.....  | 51 |
| 2.4.3. Polímeros reativos .....  | 54 |
| 2.4.3.1. Polímeros reativos e funcionalização com poliolefinas .....   | 58 |
| 2.4.4. O uso do ácido polifosfórico.....   | 61 |
| 2.4.4.1. Ácido polifosfórico como co-modificador entre ligante e polímeros .....   | 65 |
| 2.5. Conclusões gerais a respeito de ligantes asfálticos modificados por polímeros e catalisador .....   | 68 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS .....   | 70 |
| 3.1. Materiais .....   | 70 |
| 3.1.1. Ligantes Asfáltico .....  | 70 |
| 3.1.2. Modificadores do ligante asfáltico .....  | 70 |
| 3.1.3. Agregados.....  | 71 |
| 3.2. Métodos .....   | 71 |
| 3.2.1. Formulação dos ligantes asfálticos com os modificadores .....   | 73 |
| 3.2.1.1. Determinação do teor de polímero reativo e ácido .....  | 73 |
| 3.2.1.2. Determinação do teor de poliolefina.....  | 74 |
| 3.2.1.3. Determinação das composições de mistura .....   | 74 |
| 3.2.2. Envelhecimento de ligantes asfálticos .....   | 75 |

|            |   |    |
|------------|---|----|
| 3.2.3.     | Envelhecimento a curto prazo .....                                    | 76 |
| 3.2.4.     | Envelhecimento a longo prazo.....                                     | 76 |
| 3.2.5.     | Ensaio com o ligante PG 64-XX.....                                    | 77 |
| 3.2.5.1.   | Ensaio de penetração .....  | 77 |
| 3.2.5.2.   | Ponto de amolecimento.....  | 77 |
| 3.2.5.3.   | Recuperação elástica.....   | 77 |
| 3.2.5.4.   | Ponto de Fulgor.....  | 78 |
| 3.2.5.5.   | Estabilidade à estocagem .....  | 78 |
| 3.2.5.6.   | Viscosidade rotacional .....  | 79 |
| 3.2.6.     | Dosagem Superpave .....   | 79 |
| 3.2.6.1.   | Caracterização dos agregados .....                                    | 79 |
| 3.2.6.1.1. | Massa específica e absorção.....                                      | 81 |
| 3.2.6.2.   | Procedimento de dosagem .....   | 82 |
| 3.2.6.3.   | Determinação do teor de ligante .....                                 | 86 |
| 3.2.6.4.   | Proporções granulométricas .....                                      | 86 |
| 3.2.6.5.   | Compactação dos corpos de prova e estimativa do teor de projeto ..... | 86 |
| 3.2.7.     | Ensaio mecânicos de concreto asfáltico .....                          | 88 |
| 3.2.7.1.   | Resistência à tração.....   | 89 |
| 3.2.7.2.   | Dano por umidade induzida – Lottman modificado .....                  | 89 |
| 3.2.7.3.   | Módulo de resiliência.....  | 90 |
| 3.2.7.4.   | Módulo Dinâmico (ou complexo).....                                    | 92 |
| 3.2.7.5.   | Deformação permanente ( <i>Flow Number</i> ).....                     | 93 |
| 3.2.7.6.   | Ensaio de fadiga.....   | 93 |
| 3.2.8.     | Ensaio com o ligante PG 67-22 .....                                   | 94 |
| 3.2.8.1.   | Energia de fratura do ligante (BFE).....                              | 94 |
| 3.2.8.2.   | Ensaio reológicos com PG 67-22 .....                                  | 96 |
| 3.2.8.2.1. | Grau de desempenho contínuo.....                                      | 96 |
| 3.2.8.2.2. | Fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR) .....             | 96 |
| 3.2.8.2.3. | Varredura linear de amplitude de deformação (LAS).....                | 97 |
| 4.         | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 98 |
| 4.1.       | Ensaio empíricos com ligante Replan 50/70 (PG 64-XX).....             | 98 |
| 4.1.1.     | Ensaio de penetração .....  | 98 |

|          |   |     |
|----------|---|-----|
| 4.1.2.   | Ponto de amolecimento .....   | 101 |
| 4.1.2.1. | Índice de susceptibilidade térmica .....  | 104 |
| 4.1.3.   | Recuperação elástica .....  | 105 |
| 4.1.4.   | Ponto de fulgor.....  | 107 |
| 4.1.5.   | Estabilidade à estocagem.....   | 108 |
| 4.1.6.   | Viscosidade rotacional .....  | 109 |
| 4.1.7.   | Variação de massa após envelhecimento RTFO .....  | 115 |
| 4.2.     | Avaliação dos ligantes modificados com PG64-XX de acordo com ANP nº32<br>116                |     |
| 4.3.     | Ensaio mecânicos com ligante puro e AMP (composição K) .....                                | 118 |
| 4.3.1.   | Resistência à tração .....  | 118 |
| 4.3.2.   | Resistência ao dano por umidade induzida .....  | 119 |
| 4.3.3.   | Módulo de resiliência .....   | 120 |
| 4.3.4.   | Módulo dinâmico .....   | 124 |
| 4.3.5.   | Deformação permanente ( <i>Flow Number</i> ) .....  | 125 |
| 4.3.6.   | Ensaio de fadiga .....  | 127 |
| 4.4.     | Ensaio com o ligante PG 67-22: energia de fratura e reologia.....                           | 128 |
| 4.4.1.   | Energia de fratura do ligante.....  | 128 |
| 4.4.2.   | Ensaio reológicos.....  | 133 |
| 4.4.2.1. | Grau de desempenho contínuo.....  | 134 |
| 4.4.2.2. | Fluência e recuperação sob tensões múltiplas .....  | 135 |
| 4.4.2.3. | Varredura linear de amplitude de deformação (LAS).....                                      | 141 |
| 4.5.     | Avaliação de desempenho dos ligantes modificados de acordo com os<br>ensaio reológicos..... | 148 |
| 5.       | CONCLUSÃO.....  | 151 |
| 6.       | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....   | 153 |
|          | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....  | 154 |
|          | ANEXOS .....  | 165 |

## 1. INTRODUÇÃO

A modificação de ligantes asfálticos com polímeros tem sido amplamente adotada pela indústria de pavimentos como forma de otimizar as propriedades do ligante quanto aos principais defeitos que podem ocorrer nos revestimentos asfálticos: deformação permanente, fadiga e fissuras de origem térmica. Além disso, a modificação de ligantes resulta em economia, uma vez que a melhoria do desempenho do revestimento asfáltico leva ao aumento da vida de serviço do pavimento. A seleção do tipo de polímero ou copolímero, reativo ou não, a ser utilizado na modificação, depende dos requisitos de desempenho requeridos para o revestimento asfáltico.

O copolímero em bloco sintetizado por estireno-butadieno-estireno (SBS), que pertencente à classe dos elastômeros termoplásticos, é o mais amplamente difundido na indústria de modificadores para pavimentação asfáltica devido ao seu bom desempenho. No Brasil, a especificação nº32 da Agência Nacional de Petróleo (ANP) para ligantes asfálticos com característica elastomérica é baseada na modificação do ligante com o polímero SBS. No entanto, no ano de 2009, o mercado de SBS foi atingido por uma escassez de butadieno, que afetou o fornecimento e o custo deste polímero em todo o mundo (Xiao *et al.*, 2014). Desde então, houve uma preocupação da indústria e da academia na pesquisa por diferentes alternativas de polímeros para substituição do SBS, que tivessem desempenho equivalente.

Os polímeros termoplásticos comuns são conhecidos por seu baixo custo em relação aos elastômeros termoplásticos. Em termos de desempenho, quando misturados ao ligante asfáltico promovem aumento da rigidez, que resulta em melhor resistência à deformação permanente (Nuñez *et al.*, 2014). Nesta categoria, as poliolefinas do tipo polietileno (PE) e polipropileno (PP) são destaque e podem ser utilizada tanto sozinho ou misturada com elastômeros como co-modificadores. A grande desvantagem da utilização de termoplásticos comuns como modificador é a separação de fases entre polímero e ligante quando estocado.

Os polímeros reativos (RET) oferecem uma abordagem diferente de modificação, pois há evidências de ocorrência de ligação química covalente entre grupos reativos destes polímeros e o ligante asfáltico (Jasso *et al.*, 2015), evitando

que ocorra a separação de fases. Os principais polímeros RET contêm grupos à base de metacrilato de glicidila (GMA) e um grupo de éster, geralmente metila, etila ou acrilato de butila, e normalmente são utilizados em baixos teores, entre 1,5 a 2,5% por peso de ligante. Quando utilizados em quantidades em excesso, a modificação conduz à formação de um material rígido e insolúvel, denominado GEL (Polacco *et al.*, 2004), e em baixa porcentagem, possuem desempenho inferior ao SBS (Polacco *et al.*, 2015). Desta forma, pesquisadores têm sugerido que a eficácia de RET pode ser melhorada quando utilizada combinando com outros polímeros e/ou ácido polifosfórico (Nuñez, 2014; Domingos, 2015).

Portanto, considerando a importância do uso de polímeros reativos (RET) como modificadores de ligante asfáltico e, como uma alternativa aos elastômeros termoplásticos usuais, uma investigação mais aprofundada se faz necessária. Sabe-se que os RET podem ser uma opção rentável, além de ter bom desempenho comprovado em relação à estabilidade em condições de armazenamento (Polacco *et al.*, 2004). No entanto, a quantidade de RET utilizada na composição com o ligante asfáltico deve ser considerada e o seu desempenho depende do uso de catalisador e/ou co-modificadores (Polacco *et al.*, 2015).

Desta forma, esta pesquisa propõe investigar composições contendo polímero reativo, ácido polifosfórico e uma poliolefina (polímero não-reativo), como forma de aperfeiçoar as propriedades do ligante asfáltico modificado com estes materiais a fim de que possam resistir aos principais defeitos dos pavimentos. Com esse conhecimento, acredita-se ser possível identificar composições e/ou combinação que possam atender às especificações de desempenho de ligantes asfálticos modificados com polímeros e catalisador, isoladamente ou combinados.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo são abordados tópicos sobre a utilização de ligantes asfálticos na pavimentação. Primeiramente, foi realizada uma análise dos principais defeitos de pavimentos asfálticos e suas relações com o comportamento reológico do ligante asfáltico, além dos ensaios de investigação e características reológicas de ligantes. Em seguida, é apresentada uma revisão da literatura sobre o uso de polímeros na modificação de ligantes asfálticos, com destaque para as principais classes: elastômeros, termoplásticos e polímeros reativos (estes últimos podem ter comportamento elastomérico e ser termoplástico, contendo grupos químicos reativos), além da modificação com ácidos. Por fim, é realizada uma análise crítica geral a modificação de ligantes, com ênfase no uso de polímeros reativos.

### **2.1. Principais defeitos dos pavimentos e a influência dos ligantes asfálticos**

A indústria da pavimentação tem se desenvolvido rapidamente ao longo das últimas décadas, e seguindo este desenvolvimento houve um aumento expressivo do volume de tráfego, além do aumento das cargas de veículos. A manutenção insuficiente das vias leva ao aparecimento de significativos defeitos em pavimentos que comprometem sua vida útil. Entende-se por “vida útil” do pavimento como o período ao qual ele oferece condições favoráveis de desempenho e qualidade. Alguns fatores podem reduzir essa vida útil, e as principais falhas em pavimentos que levam à essa redução podem ser agrupados em três categorias: deformação permanente, trincas por fadiga e trincas de origem térmica (Lesueur, 2009).

A deformação permanente consiste no acúmulo de pequenas deformações não recuperáveis resultantes da aplicação das cargas dos veículos. Esse tipo de deformação resulta no afundamento das trilhas de roda nos pavimentos (Figura 1). O pavimento asfáltico é composto por múltiplas camadas – subleito, base, sub-base e revestimento – e os afundamentos de trilhas de roda podem ser oriundos de qualquer uma das camadas. Rodrigues *et al.* (2008) destacaram que as principais causas podem estar relacionadas a má compactação das camadas inferiores e/ou revestimento durante a construção, densificação das camadas abaixo da superfície do pavimento devido à infiltração ou a densificação dos materiais do revestimento,

que pode se dar em consequência da deformação viscosa do ligante asfáltico, juntamente com a deformação plástica dos agregados da mistura asfáltica.

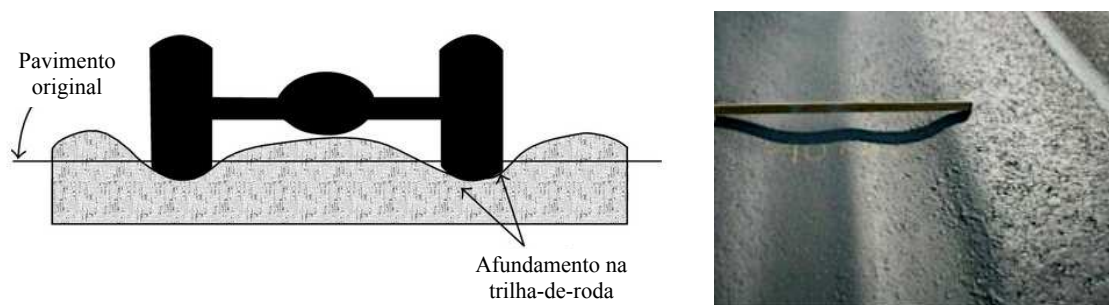


Figura 1. Deformação permanente por afundamento de trilhas-de-roda

Esse tipo de defeito é característico de regiões que possuem altas temperaturas, nesses casos a aplicação de cargas leva a pequenas deformações plásticas na superfície do pavimento. Uma das maneiras de se combater a deformação permanente no revestimento é proporcionando maior resistência ao ligante asfáltico, pela utilização de um ligante com comportamento mais rígido e/ou mais elástico, permitindo que retorne à posição inicial após a dissipação da carga (Sobreiro, 2014).

O segundo tipo de falha mais comum – as trincas de fadiga – também está relacionada ao tráfego, em que a falha pode ocorrer pela aplicação de cargas repetidas. Este fenômeno pode ser entendido como a deterioração de um material submetido às tensões – no caso dos pavimentos, cargas de tráfego – e deformações repetidas que resultam na perda da resistência do material levando à formação de trincas. As trincas por fadiga podem aparecer como fissuras em forma de “teia de aranha” ou “couro de crocodilo” (Figura 2-a). O último tipo de falha, trinca de origem térmica, está relacionado a mudanças sazonais como variações térmicas durante dia-noite, o que resulta em uma fissura quase uniformemente espaçada, orientada ortogonalmente a direção da rodovia (Figura 2-b).

Ao contrário da deformação permanente, a trinca de origem térmica é mais provável de ocorrer em regiões de clima frio, onde o asfalto apresenta um estado vítreo que reduz sua capacidade de dissipação de carga (Lesueur, 2009; Rodrigues *et al.*, 2008). De fato, os defeitos relacionados a deformação permanente demandam maiores recursos na restauração de pavimentos asfálticos.



Figura 2. Trincas por fadiga em pavimentos asfálticos. a) trincas longitudinais, b) trinca do tipo “couro de crocodilo”.

Numa pesquisa anual de dados de rodovias no Brasil, o Departamento Nacional de Infraestrutura e Transportes (DNIT), vinculado ao Ministério dos Transportes, destacou que no Brasil existem 119.936 quilômetros de rodovias federais (DNIT, 2016), desses apenas 12,4% são pavimentados. A malha pavimentada é composta predominantemente de pavimento flexível, e no último relatório do ano de 2015 foram identificados 48,6% das rodovias com algum tipo de deficiência, sendo que em relação ao seu estado de conservação, 35,4% foram classificadas como regular, 10,1% como ruim e 3,1% como péssimo (Pesquisa CNT de Rodovias, 2015).

Vale ressaltar que as falhas descritas anteriormente, que levam às deficiências em pavimentos, podem estar relacionadas ao comportamento viscoelástico do ligante asfáltico. De fato, todas as normas desenvolvidas para caracterização de ligantes são baseadas em reologia. O principal desafio está em investigar testes que relacionem diretamente as funções reológicas clássicas do material com o comportamento em campo do ligante na mistura asfáltica. Isso requer uma boa simulação das ações de tráfego, efeitos atmosféricos e fenômeno de envelhecimento ao qual o ligante é submetido.

## 2.2. Reologia de ligantes asfálticos e ensaios reológicos

A reologia é a ciência que estuda a deformação e fluxo dos materiais, seja nas formas de líquido ou sólido, em termos de elasticidade e viscosidade do material. O ligante asfáltico, por ser um material viscoelástico, pode exibir tanto um comportamento elástico como viscoso, ou ambos, a depender da temperatura ao



qual é submetido. Por isso, o estudo do comportamento reológico de ligantes tem como objetivo principal encontrar a relação entre tensão, deformação, tempo de aplicação de carga e temperatura. A investigação dessas propriedades contribui para a compreensão do desempenho do ligante asfáltico puro e modificado, quando submetidos à tensões provenientes do tráfego.

Mothé (2009) destacou que é importante o entendimento da reologia dos ligantes asfálticos pelas seguintes razões: (i) relacionar as propriedades reológicas com os defeitos na superfície do pavimento; (ii) permitir diferenciar os asfaltos provindos de diferentes petróleos e diferentes processos de refino; (iii) orientar na seleção das temperaturas para as operações de usinagem e construção das camadas asfálticas. As propriedades como viscosidade, rigidez, elasticidade e deformação ao longo do tempo (fluência) são de grande interesse para o entendimento da reologia dos ligantes.

A princípio, na ausência de procedimentos para avaliação de ligantes asfálticos, algumas especificações foram realizadas baseando-se em observações táteis e subjetivas. Em 1988, um pesquisador chamado Bowen propôs quantificar a consistência do ligante por meio do teste de Penetração (Lesueur, 2009). Esse teste, em 1903, foi refinado sendo parecido com o adotado atualmente (DNIT-ME 155/2010). O teste de penetração consiste basicamente em determinar a profundidade, em décimos de milímetros, que uma agulha de massa padronizada (100g) penetra verticalmente, durante 5 segundos em uma amostra à temperatura de 25°C. Esse teste é utilizado no Brasil até hoje para a classificação de ligantes asfálticos conforme a faixa de penetração, em: Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) 30-45, CAP 50-70 e CAP 85-100 (PETROBRAS, 2016).

Outro teste de consistência que continua sendo utilizado em especificações é o Ponto de Amolecimento Anel e Bola (DNIT-ME 131/2010). O ponto de amolecimento é determinado pela temperatura mais baixa na qual uma esfera metálica padronizada pesando em média 3,50g, atravessa um anel padronizado e contendo material betuminoso, percorrendo uma distância de 25,4mm sob condições especificadas. Esta temperatura é um indicativo do ponto de fusão do ligante asfáltico, e também difundido como indicador da resistência do ligante à deformação permanente (Lesueur, 2009).

O ligante asfáltico é um material termoplástico, ou seja, sua consistência muda dependendo da temperatura. Então, o Índice de Susceptibilidade Térmica (IST) foi proposto como uma maneira empírica de se mensurar como a consistência do ligante asfáltico pode ser afetado pela variação de temperatura – uma vez que ligantes muito sensíveis à variação de temperatura não são desejáveis para aplicação, pois podem amolecer muito rapidamente causando deformação plástica ou ser muito rígidos em baixas temperaturas causando fissuras de origem térmica. A fórmula de cálculo do IST foi proposta por Pfeiffer (1950), baseado nos resultados do teste de ponto de amolecimento (PA) e penetração (PEN) a 25°C (Eq. 1):

$$IST = \frac{1952 - 50 \log(PEN) - 20PA}{50 \log(PEN) - PA - 120} \quad (1)$$

Lesueur (2009) destacou que o IST provou ser um forte indicador para classificação do ligante segundo seu comportamento reológico. Os valores de IST podem variar entre -4 para alto índice de susceptibilidade, e +6 para baixo índice de susceptibilidade térmica (Ehinola *et al.*, 2012). Todavia, tais medidas não são consideradas totalmente confiáveis, uma vez que esses ensaios empíricos apresentam limitações inerentes que impedem a determinação de propriedades fundamentais dos ligantes, as quais poderiam ser correlacionadas com o desempenho do pavimento (Fernandes, 2009).

Com o objetivo de estabelecer um sistema para especificar materiais asfálticos baseado em ensaios reológicos, que pudessem ser mais bem relacionados com o desempenho dos materiais em campo, em 1987 foi criado o programa *Strategic Highway Research Program* (SHRP) nos Estados Unidos. Neste programa, se definiu um novo conjunto de ensaios e uma nova classificação de ligantes asfálticos, conhecida como especificações *Superior Performance Pavement* (Superpave) AASHTO M-320, que contribuiu para o desenvolvimento da malha rodoviária americana. Além disso, buscou-se identificar os principais mecanismos de deterioração dos pavimentos, selecionar, desenvolver parâmetros que estivessem relacionados a eles e, finalmente, selecionar métodos de ensaios, definindo as condições de testes e os critérios para especificação dos ligantes (SHRP, 1987).

Entre os equipamentos especificados no SHRP, o Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) mostrou-se extremamente útil para caracterização reológica de

ligantes asfálticos. Os principais parâmetros viscoelásticos obtidos no DSR, sob condições especificadas de temperatura e frequência de carga, são o módulo complexo ( $G^*$ ) e o ângulo de fase ( $\delta$ ). O módulo complexo é definido como a razão entre o máximo de tensão de cisalhamento e o máximo de deformação e, está relacionado, à resistência a deformação quando o asfalto é submetido a uma carga de cisalhamento. O módulo complexo pode ser decomposto em uma componente elástica ( $G'$ ) e outra viscosa ( $G''$ ), como pode ser visto na Figura 3. Estas duas componentes estão relacionadas ao módulo complexo pelas equações 2 e 3:

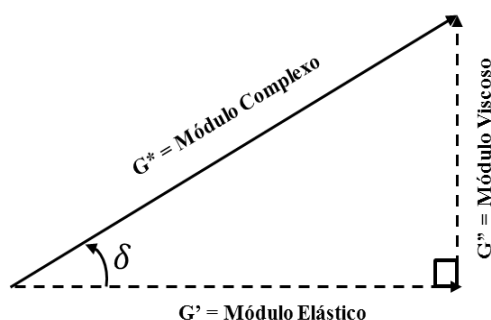


Figura 3. Decomposição vetorial do módulo complexo.

$$G' = G^* \cdot \cos\delta \quad (2)$$

$$G'' = G^* \cdot \sin\delta \quad (3)$$

O ângulo de fase ( $\delta$ ) mede a defasagem entre a aplicação da tensão e a deformação do material em um determinado teste, que é função da característica viscoelástica do material. Assim, se um material é puramente elástico,  $\delta$  é igual a zero grau e a resposta a deformação é imediata; já para um material puramente viscoso,  $\delta$  é igual a  $90^\circ$ . Medidas de ângulo de fase são geralmente consideradas mais sensíveis à estrutura química do material e, conseqüentemente à modificação de asfaltos, do que o módulo complexo (Airey, 2003; Scharramm, 2006).

A tangente do ângulo de fase ( $\tan\delta$ ) fornece uma indicação do balanço do comportamento viscoelástico do material, uma vez que é definida como a razão entre os módulos viscoso e elástico, ou seja,  $\tan\delta = G''/G'$ . Alto módulo complexo  $G^*$  representa uma maior rigidez do material, enquanto um menor valor do ângulo de fase  $\delta$ , e conseqüentemente da  $\tan\delta$ , representa uma maior resposta elástica (Airey, 2003).

No SHRP foi dada uma maior ênfase ao parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$ , obtido em análises conduzidas em DSR sob determinadas condições, como o melhor critério para determinação da temperatura de uso máxima para um ligante de forma a garantir o bom desempenho deste em relação à deformação permanente. A principal ideia sobre o uso deste parâmetro está no fato de que o aumento da resistência à deformação permanente do ligante poderia ser adquirido pelo aumento da resistência total do material sob carga (elevado valor de  $G^*$ ) ou pelo aumento da elasticidade (baixo valor de  $\delta$ ). Portanto, neste ponto de vista, ligantes com alto valor de  $G^*/\text{sen}\delta$  teriam melhor resistência à deformação permanente porque o total de energia dissipada ( $W_c$ ) após cada ciclo (Equação 4) seria reduzida.

$$W_c = \pi \cdot (\sigma_0^2) \left[ \frac{1}{(G^*/\text{sen}\delta)} \right] \quad (4)$$

onde  $\sigma_0$  é a tensão aplicada durante o ciclo.

Baseado nesta equação foi estabelecido um valor mínimo para este parâmetro de forma a garantir o desempenho do ligante à deformação permanente. Pela especificação ASTM D6373/15, o limite superior de temperatura do Grau de Desempenho (PG) é a temperatura na qual o valor de  $G^*/\text{sen}\delta$  é superior a 1,0 kPa para o ligante original (sem envelhecimento) e superior a 2,2 kPa após processo de envelhecimento em RTFO. Assim determina-se a temperatura máxima de PG para o ligante asfáltico assegurando que este forneça resistência ao cisalhamento global da mistura, em termos de elasticidade em altas temperaturas. A escolha dessa temperatura tem como base o fato de que, quando em serviço, o pavimento é submetido a cargas cíclicas que tendem a deformá-lo, sendo que parte dessa deformação se torna permanente, pois está relacionada ao trabalho desenvolvido e não recuperado, que é dissipado em forma de calor.

O PG de um ligante é definido por duas temperaturas que delimitam a sua faixa de utilização, uma indicando a temperatura máxima para uso, de forma a manter um desempenho satisfatório (baixa deformação permanente), e outra a temperatura mínima de forma a evitar o trincamento por baixa temperatura. Por exemplo, um ligante com PG 70-10 apresenta propriedades físicas adequadas entre -10 e 70°C. As temperaturas foram estabelecidas iniciando em 46°C até 82°C variando em degraus de seis em seis graus Celsius.

Todavia, esse parâmetro foi questionado quando à capacidade de detecção e toda contribuição elástica proporcionada pela adição de polímero ao ligante, além de se destacar que este não é suficiente para caracterização quanto a resistência à deformação permanente, uma vez que o ensaio é realizado na faixa de viscoelasticidade linear do ligante asfáltico. Por exemplo, Dressen *et al.* (2009) avaliaram ligantes com relação ao seu desempenho à deformação permanente comparando os resultados reológicos do parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$  a 60°C com um teste em simulador de tráfego em laboratório, seus resultados mostraram uma correlação fraca ( $R^2 = 0,27$ ) entre os parâmetros.

Acredita-se que a baixa correlação entre os resultados encontrados pela especificação Superpave e os resultados de campo devam estar relacionados à real condição de tensão de deformação a que o material é submetido, muito distinto das condições do teste, conduzido a baixas deformações e sob pequeno número de ciclos. Medidas na região de viscoelasticidade linear não representam a verdadeira condição a que a mistura é submetida, principalmente no caso de asfaltos modificados (Fernandes, 2009). Mais considerações a respeito disso serão realizadas no tópico 2.2.1.

Outro parâmetro adotado pela especificação Superpave para prever desempenho do ligante foi  $G^*\text{sen}\delta$ , adotado como critério de fadiga, sendo aplicado à amostras após envelhecimento de curto e de longo prazo (RTFO e PAV, respectivamente) pelo fato da fadiga tratar-se de um desgaste a longo prazo. Todavia, estudos realizados mostraram que os valores de  $G^*\text{sen}\delta$  obtidos para ligantes asfálticos não apresentam boa correlação com resultados de fadiga conduzidos em laboratório com misturas asfálticas preparadas a partir dos mesmos (Johnson e Bahia, 2010).

Chacur e Nascimento (2010) avaliaram o desempenho de diferentes ligantes asfálticos quanto à fadiga, comparando ensaios reológicos medidos por meio do parâmetro  $G^*\text{sen}\delta$  com ensaios de vida de fadiga obtidos por mistura asfáltica. Os resultados dos autores mostraram baixa correlação ( $R^2 = 0,017$ ) entre o parâmetro de fadiga da especificação Superpave e os ensaios realizados em mistura asfáltica. Outras considerações a respeito disso, e novas proposições de ensaios serão discutidas no tópico 2.2.2.

Apesar da baixa correlação verificada entre os parâmetros reológicos estabelecidos pela especificação Superpave, uma vantagem em se conduzir a análise em equipamentos como o DSR é a possibilidade de medir as propriedades de interesse em condições próximas às condições de uso do pavimento asfáltico. No caso da temperatura, o uso de um pavimento é normalmente da ordem de 60°C, podendo os testes em DSR ser conduzidos próximos a esta temperatura. Além disso, a frequência aplicada sobre o corpo de prova durante o ensaio pode ser relacionada às condições de tráfego a que o material é submetido (Spetch, 2004).

### **2.2.1. O parâmetro $G^*/\sin\delta$ e o desenvolvimento do ensaio de Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas (MSCR)**

Um dos principais objetivos da especificação Superpave foi identificar propriedades reológicas e estabelecer de novos parâmetros de ensaios, baseados no uso do DSR, que pudessem ser relacionados com o desempenho do pavimento em campo. Na ocasião, o uso do parâmetro  $G^*/\sin\delta$  foi apontado para mensurar o potencial de resistência à deformação permanente dos ligantes, conforme comentado anteriormente. Todavia, estudos posteriores mostraram que este parâmetro não é um bom indicador da resistência à deformação permanente de ligantes, principalmente em se tratando de ligantes modificados (D'Angelo *et al.*, 2007). Em uma revisão da literatura a respeito do tema, Domingos e Faxina (2015) destacaram que uma vez que as cargas de tráfego são aplicadas em ciclos, seguindo de períodos de descanso, os testes com aplicação repetida de cargas seriam mais adequados para caracterizar a resistência à deformação permanente dos ligantes puros ou modificados. Nesse contexto, foi proposto o teste de Fluência e Recuperação sob tensões Múltiplas (MSCR) (D'Angelo, 2009).

O teste de MSCR (ASHTO TP70/13 e ASTM D7405-a/2010) é realizado na temperatura máxima do grau de desempenho (PG) do ligante, com o material obtido após teste de envelhecimento em estufa (RTFO). Neste teste são aplicados vinte ciclos de 10s, sendo que para os dez primeiros é aplicada uma tensão de 100Pa e para os demais uma tensão de 3.200Pa. Em todos os ciclos, a tensão é aplicada por um de 1s e relaxada por 9s. A primeira etapa do teste simula uma condição de tráfego normal e a segunda de tráfego intenso com o objetivo de avaliar a habilidade do material em manter sua resposta elástica. Durante o método acompanha-se a

deformação do material com o tempo, como ilustrado Figura 4.

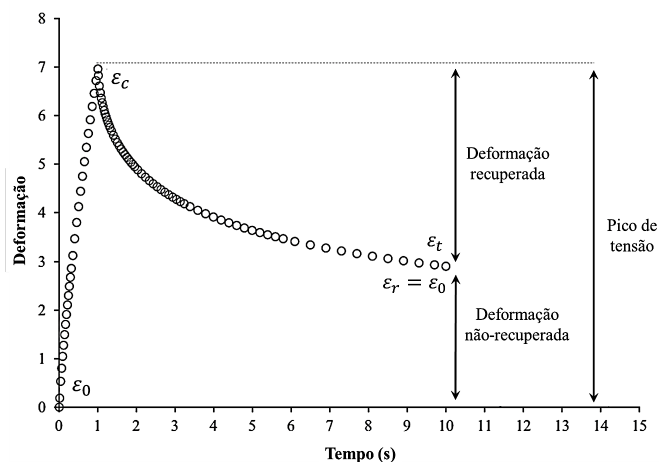


Figura 4. Típico ciclo de fluência e recuperação no ensaio de MSCR.

Com os dados citados, a compliança não-recuperável  $J_{nr}(\sigma, N)$  e a porcentagem de recuperação  $\%Rec(\sigma, N)$  são calculados segundo as Equações 5 e 6, respectivamente. O valor de  $J_{nr}(\sigma, N)$  e  $\%Rec(\sigma, N)$  é a média dos dez ciclos realizados durante o ensaio.

$$J_{nr}(\sigma, N) = \frac{\text{Deformação não-recuperada}}{\text{Tensão aplicada}} \quad (5)$$

$$\%Rec(\sigma, N) = \frac{\text{Deformação recuperada}}{\text{Pico de deformação}} \times 10 \quad (6)$$

O parâmetro  $J_{nr}$  é apresentado como um indicador da resistência à deformação permanente dos ligantes asfálticos, sendo que quanto menor o valor de  $J_{nr}$ , menor a deformação não-recuperada e, portanto, o ligante é mais resistente a deformação. Zhang *et al.* (2015) realizou um estudo laboratorial para avaliar a correlação entre os parâmetros  $G^*/\text{sen}\delta$  e  $J_{nr}$  em relação ao ensaio mecânico em mistura asfáltica a quente (HMA) de resistência à deformação permanente, *Hamburg Wheel tracking Test* (HWTT). Seus resultados mostraram maior correlação entre o parâmetro  $J_{nr}$  e o ensaio mecânico ( $R^2 = 0,85$ ), do que o parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$  ( $R^2 = 0,44$ ).

Em decorrência dos estudos envolvendo MSCR, a *Federal Highway Administration* (FHWA) desenvolveu uma nova classificação de ligantes asfálticos em que o ligante é classificado de acordo com o valor de  $J_{nr}$  (3,2kPa) em níveis de

carregamento de tráfego, conforme Tabela 1. Para situação de tráfego mais pesado, a consideração é feita por meio da redução do valor máximo do Jnr, resultando em um material mais rígido, e, portanto, mais resistente à deformação permanente (Domingos, 2011).

Tabela 1. Classificação dos ligantes quanto ao valor de Jnr de acordo com o critério proposto pela FHWA (Tabela 3 da AASHTO M320).

| Propriedade                              | Jnr (1/kPa) máximo | Tipo de tráfego         | Número de passadas em um eixo padrão (ESALs) |
|--|--------------------|-------------------------|--|
| Jnr a 3,2kPa na temperatura máxima de PG | 4,0                | Padrão (S)              | < 10 milhões                                 |
|  | 2,0                | Pesado (H)              | > 10 milhões                                 |
|  | 1,0                | Muito Pesado (V)        | > 30 milhões                                 |
|  | 0,5                | Extremamente Pesado (E) | > 100 milhões                                |

Além disso, embora o parâmetro Jnr seja o parâmetro representativo da resistência à deformação permanente do ligante asfáltico, valores mínimos de %Rec foram recomendados pela AASHTO TP60/13 para o ligante de acordo com seu Jnr (Tabela 2).

Tabela 2. Valores recomendados para o percentual de recuperação de acordo com o critério proposto pelo FHWA.

| Compliance não-recuperável a 3,2kPa (1/kPa) | Percentual de recuperação mínimo (em %) |
|---|---|
| 1,01 a 2,00                                 | 30                                      |
| 0,51 a 1,00                                 | 35                                      |
| 0,251 a 0,50                                | 45                                      |
| 0,125 a 0,25                                | 50                                      |

Domingos (2011) destacou que o percentual de recuperação indica uma resposta elástica do material, de modo que valores elevados de %Rec indicam uma significativa resposta elástica do material. É possível representar esses valores por meio de um gráfico (Figura 5) para avaliação da resposta elástica do ligante em relação à compliance não-recuperável (Jnr) ambos a 3,2kPa. Assim, foi sugerida uma linha, definida pela equação  $y = 29,371 \cdot x^{-0,2611}$ , como um indicador da presença de modificador elastomérico ao ligante asfáltico.



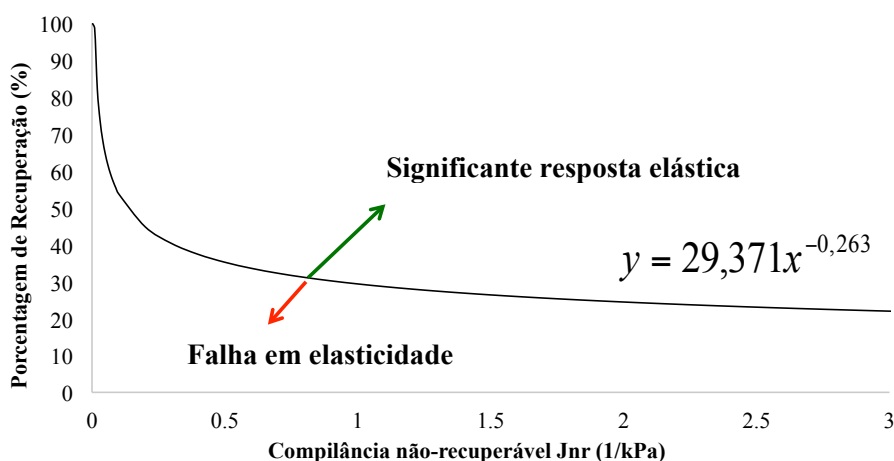


Figura 5. Curva de %Rec versus Jnr (3,2kPa) para caracterização da presença de modificador elastomérico ao ligante asfáltico.

Embora a representação de Jnr seja levada em consideração a 3,2kPa para caracterização da resistência à deformação permanente dos ligantes asfálticos, o valor de Jnr a 0,1kPa também é importante, uma vez que é necessário assegurar que o material não seja demasiadamente sensível à mudança nos níveis de tensão. Desta forma, calcula-se a relação entre as complanças não recuperáveis (Jnr<sub>diff</sub>) a 3,2kPa (Jnr<sub>3200</sub>) e a 0,1kPa (Jnr<sub>100</sub>) (Equação 7). O valor de Jnr<sub>diff</sub> não deve ultrapassar 75%.

$$Jnr_{diff} = \left( \frac{Jnr_{3,2} - Jnr_{0,1}}{Jnr_{0,1}} \right) \cdot 100 \quad (7)$$

Deste modo, este novo critério de resistência dos ligantes asfálticos à deformação permanente apresenta vantagens em relação ao critério original da especificação Superpave. De acordo com Domingos (2011) uma das vantagens é que a temperatura do PG do ligante asfáltico é mantida durante o ensaio, de modo que o material não tem sua temperatura máxima alterada por conta dos fatores de tráfego. Outra vantagem, relacionada à primeira, está na consideração dos carregamentos de tráfego mais pesados, a qual é feita de uma maneira mais próxima daquela que realmente ocorre nos pavimentos e não por meio de ajustes simplificados para a obtenção de ligantes asfálticos mais rígidos.

### 2.2.2. O parâmetro $G^* \cdot \text{sen} \delta$ e o desenvolvimento do ensaio de tolerância ao dano por Varredura Linear de Amplitude Deformação (LAS)

Estudos realizados pelo SHRP adotaram o parâmetro  $G^* \cdot \text{sen} \delta$  como critério de fadiga dos ligantes asfálticos. No entanto, após sua implementação, foi constatado que este parâmetro não era suficiente para representar a resistência do ligante asfáltico à fadiga, pois o ensaio é realizado na zona de viscoelasticidade linear do ligante, e em baixos níveis de deformação. Todavia, de acordo com Johnson (2010) danos por fadiga ocorrem na região de viscoelasticidade não-linear e com altas deformações.

Desta forma, a SHRP sugeriu o ensaio de cisalhamento contínuo que levasse o ligante à falha no DSR, denominado *Time Sweep Test* (Teste de varredura de frequência no tempo), com deformação controlada, que consistia na aplicação de ciclos de carregamento repetidos, numa determinada amplitude de deformação, a 10 Hz, em diferentes níveis de deformação (de 1% a 3%) definidos em função da estrutura do pavimento e do carregamento do tráfego. A curva de módulo  $G^*$  versus número de ciclos era obtida. O ensaio baseava-se na definição de dano por fadiga e o critério de ruptura dado pelo número de ciclos (Nf) para o qual o  $G^*$  equivalia a redução de 50% do  $G^*$  inicial. No entanto, esse ensaio não apresentou boa repetibilidade, e o seu tempo de execução era longo. Por fim, o teste não serviu como ensaio de especificação (Hintz *et al.*, 2010).

Tendo em vista os problemas com repetibilidade e tempo de execução do ensaio de varredura no tempo, Johnson e Bahia (2010) propuseram um novo ensaio denominado *Linear Amplitude Sweep* (LAS) – varredura linear de amplitude de deformação. Neste ensaio, o carregamento é feito com incrementos progressivos de deformações para acelerar o dano. O teste é dividido em duas etapas: na primeira, é realizada uma varredura de frequência (entre 0,1 e 30 Hz) para determinar as propriedades reológicas na região de viscoelasticidade linear, com amplitude de deformação de 0,1%; na segunda etapa é realizada uma varredura de amplitude de deformação entre 0,1% e 30% com frequência de 10 Hz, onde os parâmetros do modelo de fadiga são determinados.

A sequência de carregamento consiste em intervalos de 10 segundos a uma

amplitude de deformação constante, sendo cada intervalo seguido por outro intervalo com uma amplitude de deformação maior, conforme apresentado Figura 6 (a). Posteriormente, Hintz (2012) propôs tornar o incremento de deformação linear, conforme indicado na Figura 6 (b). O procedimento de aquisição de dados dura cerca de 10 minutos, o ensaio foi normatizado pela AASHTO TP 101-12-UL “Estimativa de Tolerância ao dano de Ligantes Asfálticos utilizando Varredura Linear de Amplitude de Deformação (LAS)”.

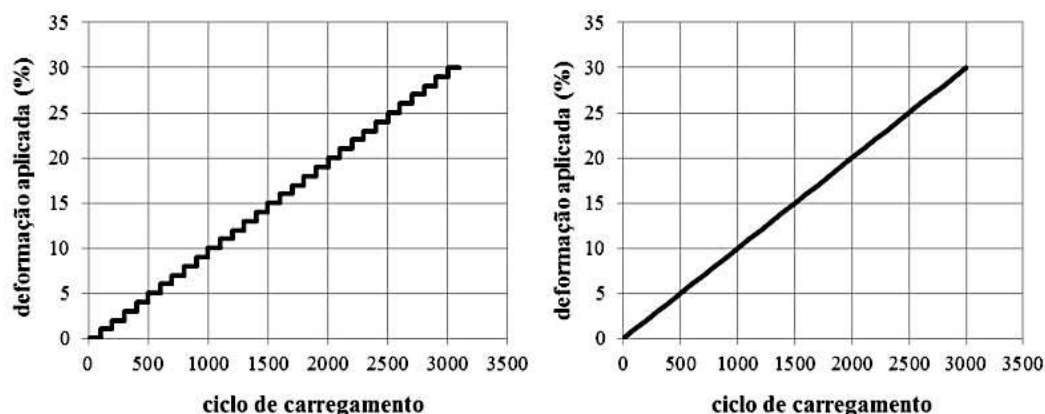


Figura 6. (a) Incremento da deformação (em degraus) no ensaio LAS (Johnson, 2010) e (b) incremento linear de deformação no ensaio LAS modificado (Hintz, 2012).

Para análise dos dados e determinação do modelo de fadiga dos ligantes asfálticos é utilizada a teoria do dano viscoelástico contínuo (VECD), que utiliza o desvio do comportamento viscoelástico linear e a redução na rigidez da amostra para caracterizar o aumento do dano (Johnson e Bahia, 2010). O principal benefício da utilização desta teoria está no fato de que ela torna possível construir um modelo de dano do material diante de uma variedade de condições. A aplicação do princípio VECD segue a teoria de Scharpery (1975), na qual a taxa de propagação do dano equivale à razão entre a energia do material, ou do trabalho realizado, pelo dano acumulado (Equação 8).

$$\frac{dD}{dt} = \left( \frac{\partial W}{\partial t} \right)^\alpha \quad (8)$$

onde  $t$  = tempo,  $W$  = trabalho executado,  $D$  = intensidade do dano, e  $\alpha$  = constante do material, relacionada com a taxa na qual ocorre o progresso do dano.

O valor de  $\alpha$  é  $1 + 1/m$ , onde  $m$  é a inclinação da curva de relaxação  $\log E(t) / \log(t)$  para um dado material. Essa curva é gerada convertendo os dados de varredura de frequência em módulo de relaxação usando aproximação. A quantificação do dano é derivada da equação da energia dissipada sob condição de tensão controlada (Equação 9).

$$W = \pi \cdot \gamma_0^2 \cdot |G^*| \cdot \text{sen}\delta \quad (9)$$

onde  $W$  = energia dissipada,  $\gamma_0$  = deformação de cisalhamento,  $G^*$  = módulo complexo, e  $\delta$  = ângulo de fase.

A intensidade de dano ( $D$ ) é calculada substituindo a Equação 9 em 8 e integrando numericamente (Equação 10):

$$D(t) \cong \sum_{i=1}^n [\pi I_D \gamma_0^2 (|G^*| \sin \delta_{i-1} - |G^*| \text{sen} \delta_i)]^{\frac{\alpha}{1+\alpha}} (t_i - t_{i-1})^{\frac{\alpha}{1+\alpha}} \quad (10)$$

onde  $I_D$  é o valor do dano inicial do  $|G^*|$ .

Johnson e Bahia (2010) propuseram usar  $|G^*| \cdot \text{sen}\delta$  como um parâmetro da integridade do material e  $|G^*| \cdot \text{sen}\delta$  *versus* dano:

$$|G^*| \cdot \text{sen}\delta = C_0 - C_1(D)^{C_2} \quad (11)$$

onde  $C_0$ ,  $C_1$  e  $C_2$  são coeficientes do modelo.  $C_1$  pode ser adquirido da media do valor de  $|G^*| \cdot \text{sen}\delta$  durante 0,1% da amplitude de deformação,  $C_1$  e  $C_2$  são dados experimentais.

Tendo conhecido os parâmetros  $C_1$  e  $C_2$ , a derivada da Equação 11 em relação a  $D$  pode ser determinada e substituída na Equação 8, e então integrada para obter a relação do número de ciclos até a falha ( $N_f$ ) e a amplitude de deformação para definir o critério de falha:

$$N_f = \frac{f(D_f)^k}{k \left( \pi \frac{I_D}{|G^*|} C_1 C_2 \right)^\alpha} |G^*|^{-\alpha} (Y_{\max})^{-2\alpha} \quad (12)$$

onde  $k = 1 + (1 - C_2)\alpha$ ,  $f$  = frequência (Hz),  $|G^*|$  = módulo complexo, e  $D_f$  = acúmulo de dano até a falha.

A simplificação da Equação 12 leva a seguinte Equação:

$$N_f = A(\gamma_{\max})^B \quad (13)$$

onde  $N_f$  = Vida de fadiga,  $B = -2\alpha$ , e  $\gamma_{\max}$  é a máxima deformação esperada para uma dada estrutura de pavimento. O parâmetro A é calculado por meio da Equação 14:

$$A = \frac{f(D_f)^k}{k\left(\pi \frac{I_D}{|G^*|} C_1 C_2\right)^\alpha} |G^*|^{-\alpha} \quad (14)$$

onde,  $\alpha$  é obtido da varredura de frequência e pode ser calculada usando a inclinação da curva log-log  $G'(\omega)$ .  $G'(\omega) = |G^*| \cdot \cos\delta(\omega)$  e  $\alpha = 1 + 1/m$ , onde  $m$  é a inclinação da curva log-log  $G'(\omega)$ .

O parâmetro A reflete a integridade do material em função da variação do dano acumulado. Se o material preservar essa integridade, o valor de A será mais elevado, o que reflete aumento da vida de fadiga. O parâmetro B por sua vez, é calculado da varredura de frequência, dependendo exclusivamente do valor de  $\alpha$ , e reflete a sensibilidade do material ao nível de deformação, ou seja, menos sensíveis terão menores valores de B.

Com a aplicação da teoria VECD é construída a curva de fadiga (Figura 7) que permite obter informações sobre o comportamento do ligante asfáltico com relação ao dano, em uma ampla faixa de deformações e de ciclos de carregamentos (Hintz, 2012). Esta curva fornece o número de ciclos até à falha ( $N_f$ ), que é um indicador do volume de tráfego que seria suportado pelo material, em função da deformação aplicada, que é função da estrutura do pavimento. Johnson (2010) e Hintz (2012) conduziram diversos estudos para a validação do LAS obtendo correlação com o ensaio de Varredura de Frequência – citado anteriormente como o ensaio de longa duração.

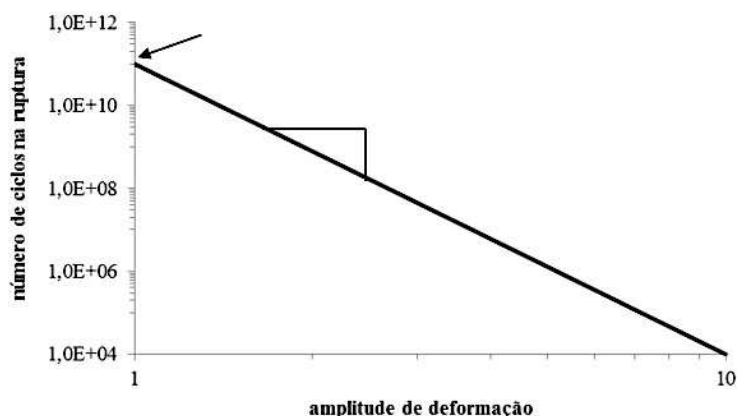


Figura 7. Curva de fadiga (Nf) (Fonte: Johnson, 2010).

Estudos recentes (Mannan *et al.*, 2015; Saboo e Kumar, 2016) têm provado as correlações satisfatórias existentes entre o parâmetro de vida de fadiga (Nf) do ensaio LAS com ensaios de fadiga de misturas asfálticas, o que reforça os benefícios do seu uso em comparação com o parâmetro  $G^*\text{sen}\delta$  ou o ensaio de varredura de frequência. Portanto, é possível concluir que houve um esforço da comunidade acadêmica no desenvolvimento de novos critérios e avaliações de ligantes asfálticos, além dos tradicionais ensaios de penetração e ponto de amolecimento. Os ensaios reológicos, como grau de desempenho (PG), MSCR ou LAS podem ajudar a prever o comportamento do ligante asfáltico com relação aos principais defeitos que podem ocorrer nos pavimentos: deformação permanente e fadiga – quando relacionados ao ligante. Além disso, é possível tornar mais criteriosa a avaliação de propriedades de ligantes modificados com relação à melhoria de desempenho do pavimento.

### 2.3. Ligantes asfálticos modificados com polímeros

Ligantes asfálticos modificados têm seu conceito e tecnologia originados da necessidade de melhoria de desempenho e durabilidade pavimentos, com conseqüente aumento de sua vida útil. Uma forma de aperfeiçoar esta durabilidade é pela otimização de suas propriedades reológicas. Isso pode ser obtido a partir do uso de modificadores das suas propriedades e o principal tipo de modificador são os materiais poliméricos (Kalantar *et al.*, 2012). Na escolha dessa tecnologia é importante ressaltar que diferentes tipos de pavimento podem ter diferentes exigências de desempenho. Além disso, do ponto de vista econômico, nem sempre

a modificação do ligante pode ser apontada como a melhor opção para melhorar a qualidade da rodovia (Zhu *et al.*, 2014).

No caso do asfalto modificado por polímero, o custo é relacionado com a quantidade de polímero adicionado, e a escolha do teor de polímero geralmente tem uma influência importante sobre o grau de desempenho do pavimento. Então, deve-se saber qual é o grau necessário de desempenho que se deseja alcançar, e em seguida, tomar a decisão de usar ligante modificado ou não, e em que quantidade. Num dos primeiros trabalhos a discutir sobre essas questões econômicas, Airey (1997) destacou que as vantagens da modificação do ligante asfáltico só podem ser observadas em longo prazo, por meio da melhoria do desempenho e conseqüentemente na diminuição da necessidade de manutenção do pavimento. Neste caso, a combinação dos altos custos iniciais e pouca necessidade de manutenção promove uma melhor solução efetiva se comparada a ter baixos custos iniciais requerendo diversas manutenções ao longo da vida útil da rodovia.

Desde o início da introdução dos ligantes asfálticos modificados por polímero (AMP) na indústria de pavimentos, pesquisadores têm utilizado quase todos os tipos de polímeros disponíveis. Todavia, os polímeros precisam atender a uma longa lista de requisitos incluindo adequadas propriedades mecânicas, economia, estabilidade a estocagem e temperatura de compactação compatível com os processos e máquinas de construção de pavimentos (Negrão, 2006). Dadas essas limitações, e em contraste com a grande variedade de polímeros disponíveis no mercado, apenas um pequeno número é utilizado na indústria da pavimentação. Atualmente, os principais polímeros utilizados podem ser classificados de acordo com sua importância em três categorias: (i) elastômeros termoplásticos – que correspondem a 75% dos modificadores; (ii) termoplásticos – que corresponde a 15%; e os 10% restantes que envolvem, entre outros modificadores, (iii) polímeros reativos (Polacco *et al.*, 2015).

Os polímeros elastômeros são capazes de conferir propriedades elásticas ao ligante modificado, enquanto que termoplásticos e polímeros reativos são adicionados para melhorar a rigidez e reduzir as deformações permanentes sofridas pelo pavimento. A diferença entre cada um também está no que diz respeito à compatibilidade entre o ligante asfáltico e o polímero, pois dependendo da

concentração pode ocorrer separação de fase quando o material for armazenado a elevadas temperaturas e na ausência de agitação (Negrão, 2006).

### 2.3.1. Perspectiva histórica

A utilização de ligantes asfálticos modificados com polímeros (AMP) é extensivamente coberta pela propriedade intelectual. A primeira patente relativa a composição de asfalto e polisobutileno foi concedida em 1940 para Anderson P. E Nelson K. (Anderson, 1940 *apud* Zhu *et al.*, 2014). Após isso, nos anos 50 iniciou-se o uso de neoprene latex nos estados Unidos (Yildirim, 2007).

Os polímeros do tipo termoplásticos foram os mais populares comercialmente nos anos 1950 e 1960 nos Estados Unidos. Somente após isso, em 1965, houve a introdução do SBS (copolímero de estireno butadieno estireno), que ficou mais popular nos anos 1970, na Europa. Durante esta época, os pesquisadores mostraram que a adição de polímeros, incluindo termoplásticos e elastômeros termoplásticos, poderiam melhorar algumas propriedades do ligante asfáltico na pavimentação, tais como a redução da sensibilidade à temperatura e aumento da resistência à deformação (Zhu *et al.*, 2014). Em 1978, Chaffin *et al.* relatou os problemas potenciais do ligante asfáltico modificado com elastômeros em relação à estabilidade de armazenamento.

Durante os anos 1980 a demanda por uma camada mais fina de revestimento dirigiu investigações mais sistemáticas para focar na modificação do ligante com polímeros. Em 1982, Kraus *et al.*, estudaram a morfologia de ligante modificado por elastômeros e relataram um tipo de inchaço dos polímeros no asfalto que melhorava sua interatividade. Em 1987, o Congresso dos Estados Unidos criou o *Strategic Highway Research Program* (SHRP) que promoveu a popularidade do AMP por meio do desenvolvimento de uma especificação baseada no desempenho para ambos os ligantes convencionais e modificados, com ênfase na reologia.

No início da década de 1990, aumentou o interesse na pesquisa de modificação de ligantes com polímero em muitos países. Nos dias atuais, os líderes em pesquisa sobre ligantes asfálticos modificado por polímero são os Estados Unidos, China, França e Itália. Além disso, existem trabalhos importantes sendo desenvolvidos no Japão, Alemanha, Rússia, Grã-Bretanha e Canadá (Kalantar *et al.*,



2012). Ambas as vantagens e desvantagens dos AMPs têm sido analisadas. Por um lado, têm-se concluído que a modificação do polímero resulta em algumas propriedades melhoradas de asfalto, tais como melhor recuperação elástica, maior resistência à fissuração a baixa temperatura e uma maior resistência ao amolecimento em altas temperaturas (Tayfur *et al.*, 2007; Gorkem *et al.*, 2009; Alatas e Yilmaz, 2013; Jasso *et al.*, 2015; Xiao *et al.*, 2014). Por outro lado, alguns inconvenientes foram comprovados, tais como a instabilidade térmica de alguns modificadores de polímeros e problemas de separação de fase quando o ligante modificado é estocado em elevada temperatura – o que acontece durante o intervalo entre a mistura com o polímero e a posterior aplicação em campo (Pérez-Lepe *et al.*, 2006; Habib *et al.*, 2011).

Segundo Zhu *et al.* (2014), depois dos anos 2000, investigações sobre os AMPs foram divididas em duas áreas: (1) continuavam a investigar profundamente o mecanismo de modificação com polímeros e (2) tentavam superar as desvantagens de alguns AMPs. O primeiro campo se concentrou principalmente na microestrutura, deformação, fissura, envelhecimento e fadiga dos AMPs. No que diz respeito às tentativas de superar as desvantagens, foram estudadas diversas maneiras, incluindo vulcanização com enxofre, uso de antioxidantes e funcionalização – que inclui a aplicação de polímeros reativos. Considerações a respeito de compatibilidade da mistura entre ligante e polímero serão realizadas no tópico 2.3.2.

### **2.3.2. Compatibilidade entre polímero e ligante asfáltico**

De acordo com Lesueur (2009), todos os ligantes asfálticos modificados com os polímeros comerciais são heterogêneos se observados em escala micro. Desta forma, o termo compatibilidade na modificação de ligantes com polímeros é dado como “*Um sistema que será homogêneo, se julgado a olho nu, porém heterogêneo via microscópio*” (Lesueur, 2009). Para entender melhor sobre esses mecanismos de compatibilidade, Polacco *et al.* (2015) realizaram uma revisão bibliográfica onde relatam que a característica essencial da modificação do ligante não é obtida na simples mistura com o polímero. A melhoria da qualidade e características reológicas do ligante se dá quando ocorre uma inversão de fase (IF) onde a morfologia apropriada é obtida.

O processo de dissolução do polímero ocorre em duas etapas termodinâmicas: a primeira consiste no inchamento do polímero e a segunda na mobilidade das moléculas. Com relação ao inchamento, este é dado como o ponto crítico de absorção de solvente, em que há aumento da massa e volume específicos (Sousa *et al.*, 2013). Durante o processo de mistura do ligante com polímero, observa-se uma morfologia bifásica formada por uma fase rica em polímero (FRP) e uma fase rica em asfalto (FRA). Dependendo da habilidade de inchamento do polímero e das condições operacionais da mistura (tempo, temperatura, rotação do misturador, etc), diferentes morfologias podem ser obtidas.

De acordo com Polacco *et al.* (2015) quando se tem uma FRP dispersa numa pequena quantidade de FRA, basicamente não há mudança nas propriedades do ligante. Porém, quando uma quantidade suficiente de FRP se dispersa numa FRA, esta torna-se uma fase contínua, o que corresponde a inversão de fase (IF) mencionada anteriormente, na qual passa a não mais existir FRA e o polímero passa a exercer uma grande influência nas propriedades do ligante (Izzi *et al.*, 2013). Esse é o ponto ideal da modificação, em que durante o inchamento o polímero não tem sua estrutura química destruída, pois se isso acontecer, o polímero passa a não mais ter efeito sobre o ligante e apenas age aumentando a sua viscosidade (Polacco *et al.*, 2015). A Figura 8 apresenta uma ilustração que retrata esse efeito qualitativo da modificação do ligante em função do grau de inchamento do polímero.

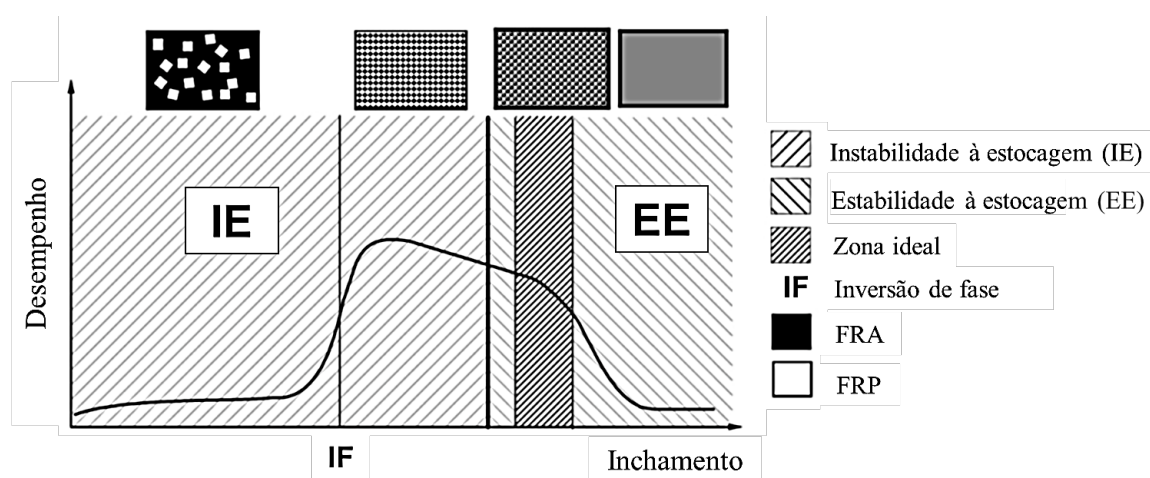


Figura 8. Comportamento qualitativo da modificação do ligante em função do grau de inchamento do polímero (Fonte: Polacco *et al.*, 2015)

Na Figura 8, o eixo das abcissas pode ser visto como tempo (ou temperatura) de mistura que leva a uma completa dissolução do polímero. Com um baixo grau de inchamento (ou tempo de mistura) a FRP é dispersa na FRA, mas não tem significativa influência no desempenho do ligante (linha vertical). Quando ocorre a inversão de fase há uma mudança nas propriedades do ligante e aumento do seu desempenho, mas o sistema ainda não é estável a estocagem. A medida que se aumenta o grau de inchamento, há uma modesta redução da performance, porém a estabilidade a estocagem é atingida, entrando numa zona de completa estabilidade, mostrada como zona ideal (Polacco *et al.*, 2015).

Observando o esquema da Figura 8 da esquerda para a direita, é possível identificar que há uma melhoria gradual do nível de FRA/FRP até o material se tornar homogêneo (em cinza). Porém, essa completa dissolução pode não ser alcançada somente com tempo de mistura ou temperatura, outros fatores podem interferir nesse processo, como por exemplo: composição do ligante asfáltico, tipo e quantidade de polímero e condições de operação durante a mistura. Além de tudo, por razões econômicas, o tempo e temperatura de mistura devem ser o menor possível, além de que esses fatores influenciam diretamente no processo de envelhecimento gradativo do ligante. Quanto mais longo e agressivo for o processo, mais mudanças desfavoráveis, como envelhecimento e oxidação, podem acontecer tanto no ligante quanto no polímero (Ouyang *et al.*, 2006).

Com relação ao tipo de polímero, suas características influenciam diretamente na compatibilidade da mistura. Fatores como classe, densidade, polaridade e solubilidade são essenciais no processo de seleção do polímero (Wang *et al.*, 2010). A estrutura química e reatividade do polímero afetam a compatibilidade com o ligante, o que afeta diretamente seu desempenho (Yut e Zofka, 2014). Sendo assim, nem todos os polímeros são passíveis de serem adicionados ao ligante asfáltico e nem sempre se pode alcançar condições favoráveis de estabilidade à estocagem. Nos processos de modificação é fundamental verificar a compatibilidade entre o polímero e o ligante, pois problemas de heterogeneidade podem piorar seu comportamento, e como mencionado anteriormente, a quantidade de polímero a ser incorporada também depende das propriedades finais desejadas.

Além disso, é importante ressaltar que para um dado polímero, a seleção do ligante de base tem importante efeito na qualidade final do produto, pois cada ligante tem uma estrutura química particular, dependendo de sua fonte e/ou dos processos de refinamento. Uma maneira simples de entender a relação entre os componentes químicos do ligante e as propriedades de engenharia é classificando sua composição ao invés de tentar identificar sua exata estrutura molecular. Os atributos mais comuns utilizados para isto são: peso molecular, caráter iônico e polaridade. Destes, a polaridade tem provado ser o meio mais útil de entender a relação entre a química do ligante e reologia (Sultana e Bhasin, 2014).

As frações polares de quaisquer ligantes asfálticos podem ser agrupadas em duas categorias: asfaltenos e maltenos. Este último subdividido em saturados, aromáticos e resinas (Figura 9). Esses componentes são denominados SARA. O peso molecular das frações SARA aumenta segundo a ordem S<A<R<A (Masson, 2008).

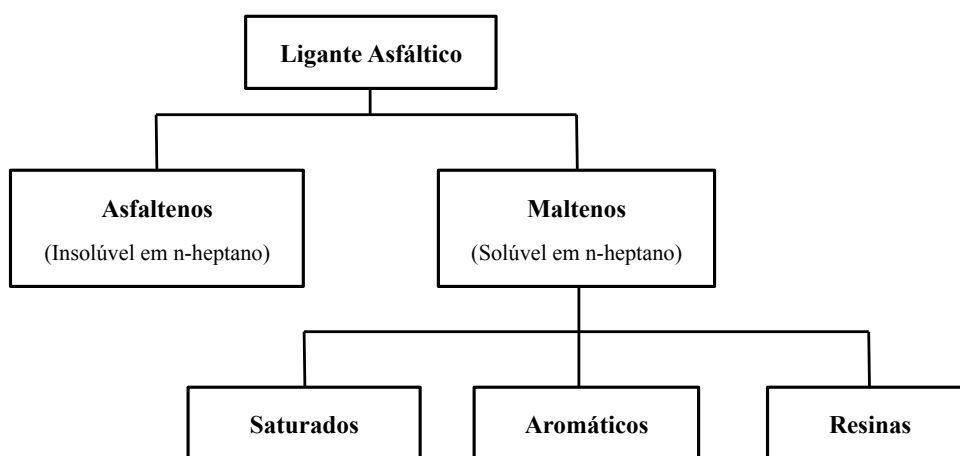


Figura 9. Separação do ligante em frações segundo sua polaridade, com destaque para os componentes SARA.

A estrutura química afeta a estrutura interna do ligante, que por sua vez, tem fundamental importância do ponto de vista reológico. Um elevado teor de resinas e aromáticos aumenta a habilidade solvente, isto é, boa mobilidade às micelas de asfaleno, resultando num tipo de ligante asfáltico denominado "SOL". Por outro lado, quando este teor é baixo há uma tendência maior das micelas de asfaleno se unirem até formarem uma ligação contínua, na qual os componentes mais leves são restritos para preencher os vazios intermicelares, resultando num tipo de asfalto

denominado “GEL” (Lesueur, 2009). Grande parte dos ligantes asfálticos apresenta comportamento intermediário, uma vez que sua estrutura é uma mistura das micelas existentes no ligante asfáltico do tipo SOL e a estrutura do ligante asfáltico tipo GEL. Esses ligantes asfálticos são classificados como ligantes SOL-GEL, ao passo que os asfaltos envelhecidos ou oxidados apresentam propriedades do tipo GEL (Lesueur, 2009).

Segundo Lesueur (2009) o ligante asfáltico possui uma mistura complexa de moléculas com diferentes massas molares e polaridades que se arranjam mais ou menos organizadamente em um sistema micelar, onde a arquitetura final possui ligações fracas, e dependem de interações físico-químicas entre seus constituintes. Desta forma, sua composição é altamente dependente de fatores como temperatura, tensões e deformações aplicadas no material. Isso significa que as propriedades do ligante são sensíveis às condições operacionais, que podem ser observadas por meio de análises reológicas, que caracterizam sua constituição e/ou estrutura.

Adicionalmente, num AMP o ligante asfáltico de base corresponde geralmente a cerca de 95% por peso da composição (Yildirim, 2007), ou seja, um ligante de base de boa qualidade ajuda na melhoria dos efeitos da modificação com o polímero. A respeito da compatibilidade entre polímero e ligante asfáltico, algumas teorias relatam que, baseados nas frações SARA, altos teores de asfaltenos podem diminuir a compatibilidade entre ligante e polímero, enquanto que, os níveis de aromáticos precisam cair para se atingir boa compatibilidade (Lesueur, 2009).

#### **2.4. Os principais polímeros utilizados na modificação de ligantes asfálticos**

A utilização de polímeros sintéticos na pavimentação asfáltica foi iniciada após a Segunda Guerra Mundial (Zhu *et al.*, 2014). Hoje em dia, muitos polímeros são conhecidos por modificarem significativamente as propriedades reológicas de ligantes – em quantidades que variam de geralmente 2% a 6% por peso. Dos polímeros mais utilizados atualmente, pode-se citar:

- a) borrachas sintéticas, como por exemplo copolímeros de estireno-butadieno (SBR ou tribloco SBS), conhecidos como elastômeros termoplásticos;

- b) copolímeros de etileno-acetato de vinila (EVA) ou de moléculas relacionadas (etileno metacrilato, etileno butilacrilato, etc), conhecidos como copolímeros termoplásticos;
- c) poliolefinas, a exemplo do polietileno (PE) e polipropileno (PP);
- d) copolímeros aleatórios como etileno, glicidil metacrilato (GMA) e um grupo éster (geralmente metila, etila, ou butilacrilato), referenciados como Terpolímeros Reativos de Etileno (RET), por causa de supostas reações químicas que ocorrem entre o ligante e o polímero.

Shivokhin *et al.* (2012) classificaram os polímeros utilizados na modificação de ligantes asfálticos em dois tipos: os “passivos” e “ativos”, se referindo a compatibilidade entre polímeros e ligante. Os “passivos” seriam os polímeros e copolímeros convencionais, como SBR, SBS, PE, e EVA, pois são exemplos de polímeros adicionados ao ligante asfáltico numa mistura apenas física. Os denominados “ativos” são os polímeros que têm a capacidade de reagir quimicamente com o ligante asfáltico. Exemplos de polímeros reativos aplicados na pavimentação são os à base de GMA (metacrilato de glicidila). No Brasil, os polímeros mais amplamente utilizados na modificação de ligantes asfálticos para fins de pavimentação são: SBS, SBR, EVA e o do tipo reativo (RET) (Negrão, 2006).

Com relação a estas classes e tipos de polímeros utilizados na modificação de ligantes, Zhu *et al.* (2014) e Aziz *et al.* (2015) destacaram alguns exemplos pontuando suas vantagens e desvantagens, conforme Quadro 1. As principais características observadas estão relacionadas a custo e desempenho, principalmente à estocagem, o que restringe o uso de certos polímeros para aplicação em pavimentos. Pois a separação de fase, resultante da incompatibilidade com o ligante asfáltico, que resulta em duas fases (FRA e FRP) é indesejável e limita o uso destes materiais na pavimentação.

Os subitens 2.4.1 a 2.4.4 apresentam alguns destes principais modificadores, e seus efeitos nas propriedades do ligante asfáltico, tendo como base resultados de estudos laboratoriais.

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens de alguns polímeros como modificadores de ligantes asfálticos (Fonte: Zhu *et al.*, 2014; Aziz *et al.*, 2015).

| <b>Categorias</b>          | <b>Exemplos</b> | <b>Vantagens</b>  | <b>Desvantagens</b>  |
|----------------------------|-----------------|---|--|
| Termoplásticos             | - PE<br>- PP    | - boas propriedades a altas temperaturas<br>- baixo custo<br>- resistência ao envelhecimento  | - elasticidade limitada<br>- difícil dispersão no ligante<br>- altos teores são necessários para atingir melhores propriedades<br>- problemas de separação de fase               |
|                            | - EVA<br>- EBA  | - boa estabilidade a estocagem<br>- boa resistência a fissura   | - recuperação elástica limitada<br>- limitação de propriedades à baixa temperatura   |
| Elastômeros Termoplásticos | - SBS           | - alta flexibilidade em baixas temperaturas<br>- resistência à deformação permanente<br>- aumento da rigidez<br>- reduz sensibilidade a temperatura | - alto custo<br>- resistência ao envelhecimento menor que poliolefinas<br>- problemas de compatibilidade com alguns ligantes<br>- baixa resistência ao calor, oxidação           |
|                            | - SIS           | - alta resistência ao envelhecimento<br>- melhoria da adesividade com agregado<br>- boa estabilidade, quando usado em baixos teores                 | - reduz relativamente a elasticidade<br>- alto custo<br>- assim como o SBS, necessita de asfalto com alto teor de aromáticos e baixo teor de asfalto para melhor compatibilidade |

#### 2.4.1. Elastômeros termoplásticos

A classe de polímeros elastômeros é a mais utilizada em todo mundo na pavimentação asfáltica e, portanto, a mais estudada por pesquisadores e mais citada na literatura científica. O polímero mais popular desta classe é o SBS (Airey, 2003), apontado por Yildirim (2007) como provavelmente o mais apropriado para modificação de ligantes. Neste tópico, SBS será tratado como um exemplo de elastômero termoplástico.

Quando misturado ao ligante asfáltico, a força e elasticidade fornecidas pelo polímero SBS provém de uma ligação cruzada de suas moléculas em uma rede tridimensional. De acordo com Airey (2003) e Polacco *et al.* (2015), os blocos de

poliestireno imprimem força e durabilidade em elevada temperatura, enquanto que o polibutadieno e sua matriz de borracha, fornece ao material sua excepcional elasticidade. Essa combinação faz com que, quando adicionado ao ligante, o polímero forneça excelente resistência à deformação permanente (Huang e Tang, 2015), fadiga (Modarres, 2013) e resistência à fissura (Kim *et al.*, 2003).

O teor de SBS adicionado em ligantes varia em torno de 2 a 5% por peso e altos teores podem ser considerados como uma desvantagem em termos econômicos (Jasso *et al.*, 2015) além de algumas limitações técnicas, que serão discutidas a seguir. Nos Estados Unidos, por exemplo, 80% dos departamentos de transporte estaduais adotaram o SBS como modificador (Casola, 2006). No Brasil, o polímero SBS foi adotado como padrão para as especificações de ligantes elastomérico modificado. A ANP nº 32 de 2007 estabeleceu que os ligantes devem ser classificados em: 50/75-E, 60/85-E e 65/90-E. Esses diferentes tipos são classificados numericamente, pelo Ponto de Amolecimento mínimo (°C) e pela Recuperação Elástica mínima à 25°C (%). Portanto, o ligante 60/85-E possui ponto de amolecimento mínimo de 60°C e 85% de recuperação elástica no ductilômetro. Tais especificações foram normatizadas pela DNIT 129/2011.

Airey (2003) analisou as propriedades reológicas de dois ligantes modificados com mesmo grau de penetração, porém, de diferentes frações dos componentes SARA. Os teores de polímeros utilizados foram de 3%, 5% e 7% de SBS. Os resultados do autor mostraram uma diminuição da penetração e aumento do ponto de amolecimento com o aumento do teor de SBS. Além disso, houve uma significativa redução da susceptibilidade térmica (IST) do ligante modificado, particularmente com altos teores de SBS. Observou-se também, um aumento da recuperação elástica do ligante modificado, sendo maior, quanto maior o teor de polímero adicionado.

Os resultados reológicos de módulo complexo ( $G^*$ ) versus temperatura de Airey (2003) destacaram uma maior sensibilidade nos diferentes ligantes de base modificados em relação aos testes convencionais. O autor enfatizou que uma considerável evidência de modificação polimérica pode ser observada em elevada temperatura, pela região de *plateau* com diferentes tendências (menores  $G^*$ ) para os ligantes modificados. Além disso, o autor destacou que o ângulo de fase é



geralmente mais sensível às mudanças na estrutura química do ligante, do que módulo complexo. Foi observado aumento na resposta elástica (pela redução do ângulo de fase) dos ligantes modificados, comparados com seus respectivos ligantes de base. Esse comportamento, conforme Airey (2003) ocorre porque em elevada temperatura a viscosidade do ligante é tão baixa que permite a rede elástica do polímero influenciar nas propriedades mecânicas do ligante.

Assim como Airey (2003) observou diferentes propriedades reológicas em diferentes ligantes, quando modificados com SBS, Liang *et al.* (2015) comprovaram que baseados nas frações SARA, diferentes ligantes de base apresentam diferentes compatibilidades com o polímero. De acordo com suas investigações, ligantes com alto teor de aromáticos e baixo teor de asfaltenos têm melhor dispersão com o SBS. Porém, Lu *et al.* (1999), num dos primeiros trabalhos a respeito do assunto, já haviam destacado que quando analisaram vários aspectos como composição do asfalto, estrutura do polímero e teor de polímero em diferentes ligantes de base, todos eles apresentaram baixa compatibilidade, conseqüentemente a inversão de fase só foi atingida com 6% de SBS. No entanto, foi provado que esta compatibilidade tem forte dependência da composição química do ligante.

Lu *et al.* (1997) correlacionaram o índice de separação de fase do ligante com polímero SBS, com as frações SARA. Foi observado que um elevado teor de aromáticos e baixo teor de asfaltenos favoreceu à compatibilidade. Assim os autores concluíram que para a produção de um ligante asfáltico modificado de boa compatibilidade, o teor de aromáticos deve ser suficientemente elevado para competir com os asfaltenos, desta forma a compatibilidade do SBS pode ser melhorada pela adição de óleo aromático ou pela redução do teor de asfaltenos dos ligantes. Porém, um teor muito elevado de aromáticos pode dissolver os blocos de poliestireno e comprometer os benefícios do copolímero SBS (Kanabar, 2010).

Diversos agentes compatibilizantes foram estudados como forma de diminuir os problemas de estabilidade à estocagem dos ligantes modificados com SBS, dentre eles se destaca a vulcanização, que consiste na adição de um agente reticulador – comumente enxofre – sob agitação durante o processo de mistura (Lesueur, 2009). A utilização de enxofre na vulcanização foi citada por Zhu *et al.* (2014), como capaz de fornecer uma ligação química cruzada entre as moléculas do

polímero e do ligante por meio de ligações de sulfureto e/ou polissulfureto. Essa ligação cruzada das moléculas de polímero leva a formação de uma rede polimérica estável, o que reduz a possibilidade de separação de fase.

Pesquisas têm provado que a vulcanização por enxofre além de melhorar a estabilidade à estocagem do ligante com SBS, também leva a uma melhoria nas propriedades reológicas do ligante modificado, a exemplo da pesquisa de Wen *et al* (2002). Em análises reológicas do ligante modificado com 3,5% de SBS com e sem enxofre, os resultados mostraram que o módulo complexo ( $G^*$ ) do ligante modificado com adição de 10% por peso de enxofre é maior do que o sem adição, além disso há redução do ângulo de fase (maior elasticidade). Concluiu-se então que o aumento no teor de enxofre melhorou o grau de vulcanização química do SBS, além de otimizar suas propriedades reológicas, com diminuição da dureza e aumento da elasticidade.

Huang e Tang (2014) analisaram as propriedades elásticas e de deformação não-recuperada de ligantes modificados com diferentes teores de SBS com e sem vulcanização por enxofre por meio do ensaio de fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR). Os resultados de porcentagem de recuperação mostram que o uso de enxofre como agente de reticulação melhora potencialmente a porcentagem e recuperação do ligante modificado com SBS, ou seja, otimiza sua elasticidade, fato também comprovado por D'Angelo e Dogré (2009). Os autores observaram ainda que, com o aumento do teor de SBS, os ligantes antes e após reticulação possuem menor diferença de porcentagem e recuperação, isso indica que o enxofre é mais efetivo em baixos teores de SBS. Com relação à deformação não recuperada, seus resultados mostram que houve diminuição expressiva dessa deformação para o ligante com SBS reticulado, o que implica que o agente de reticulação (enxofre) melhorou as propriedades a alta temperatura do ligante modificado, indicando maior resistência à deformação permanente.

Zhang *et al.* (2010) avaliaram as propriedades após envelhecimento do ligante modificado com SBS antes e após vulcanização por enxofre (reticulação). As conclusões dos autores foram que o envelhecimento levou à degradação do ligante reticulado e aumentou sua viscosidade, como também o envelhecimento mudou a composição do ligante asfáltico e melhorou sua elasticidade. Além disso, o ligante

apresentou aumento do comportamento viscoso, o que melhora o comportamento à fluência. Por outro lado, houve diminuição da resistência à deformação permanente.

Apesar do uso eminente de enxofre no processo de vulcanização para reticulação do ligante modificado com SBS, Polacco e Filippi (2014) destacam que esta tecnologia possui algumas desvantagens e pontos a serem investigados, como por exemplo, a quantidade adicionada, as condições operacionais e o risco de gelificação do ligante. Vale enfatizar, ainda, que o enxofre não é um agente compatibilizante – o que daria compatibilidade química do ligante com o SBS – trata-se de um agente de reticulação, que apenas impede que haja separação de fase durante a estocagem. Ademais, os autores afirmam que há uma principal preocupação do uso de enxofre na vulcanização, devido à liberação de sulfeto de hidrogênio no processo de mistura do ligante. Por isso, os autores propõem seu uso apenas em pequenas quantidades, já que o uso de outros agentes reticulantes pode ser inviável economicamente.

Com isso, pode-se concluir que, apesar de o polímero SBS ser largamente usado pela indústria de ligantes modificados para aplicação em pavimentos asfálticos, há algumas desvantagens relacionadas ao seu uso, sendo as principais delas o alto custo e separação de fase. Devido ao fato deste polímero ser o mais utilizado na modificação de ligantes e, como mencionado anteriormente, apontado como o melhor em termos de desempenho, há algumas lacunas que precisam ser investigadas. No tocante a essas lacunas, a introdução de diferentes polímeros tem sido levada em conta por pesquisadores em todo o mundo (Zhu *et al.*, 2014).

Como prova disso, Xiao *et al.* (2014) relataram que no ano de 2008 o mercado de SBS foi atingido por uma grande queda de suprimento de butadieno, o que afetou a produção de ligantes com SBS em todo o mundo. Na ocasião a AMAP (*The Association of Modified Asphalt Producers*) dos Estados Unidos sugeriu uma lista de alternativas em caso de futuros problemas de suprimento. Entre eles, foram citados: o copolímero de Etileno Acetato de Vinila (EVA) sozinho o misturado com SBS, Terpolímero reativo (RET) e uso de ácido polifosfórico (PPA) como co-modificador com SBS ou como catalisador com o polímero RET (AMAP, 2009). As investigações recentes sobre o uso destes polímeros serão apresentadas nos tópicos seguintes.

#### 2.4.2. Termoplásticos e poliolefinas

Os termoplásticos correspondem a segunda principal categoria de polímeros utilizados na modificação de ligantes asfálticos com a grande vantagem de serem mais barato que o elastômero termoplástico SBS, porém completamente diferente em termos de desempenho. A característica “plástica” desta classe, em vez da “elástica” dos elastômeros faz destes polímeros – quando aplicados na pavimentação asfáltica – apresentarem características de aumento da rigidez e melhoria das deformações sobre as cargas de tráfego (Polacco *et al.*, 2015). As poliolefinas, importante categoria dos termoplásticos, foram as primeiras a serem testadas na modificação de ligantes (Giavarini *et al.*, 1996). Segundo Zhu *et al.* (2014) na categoria das poliolefinas vários materiais incluindo polietileno (PE), polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (HDPE ou PEAD), polietileno de baixa densidade (LDPE ou PEBD) e polietileno de baixa densidade linear (LLDPE ou PELBD), foram estudados para modificação de ligante asfáltico (Polacco *et al.*, 2005; Attaelmanan *et al.*, 2011), devido ao relativo baixo custo e os benefícios que eles podem trazer.

Durante o processo de mistura da poliolefina com o ligante, elas geralmente incham pelos componentes leves de asfalto e uma estrutura bifásica é formada, com uma fase de poliolefina (FRP) e uma fase de asfalto (FRA) (Pérez-Lepe *et al.*, 2006). Quando se aumenta a concentração de poliolefina no ligante – cerca de 5 a 7% por peso – acontece a inversão de fase (IF). Todavia, Polacco *et al.* (2006) afirmaram que a compatibilidade das poliolefinas com o ligante asfáltico é muito baixa, devido à natureza não polar e não aromática desses materiais, por este motivo, muitas pesquisas focaram em estudar a falta de compatibilidade desses polímeros e como tentar superá-las.

Pérez-Lepe *et al.* (2006), no intuito de entender o mecanismo que leva à instabilidade entre o HDPE e ligante asfáltico, realizou misturas com teores de 1% a 5% por peso de HDPE e realizou teste de estabilidade à estocagem, separando amostras em um recipiente cilíndrico por 24hs em estufa a 180°C. Amostras do topo e da base do ligante foram retiradas, após o período de estocagem, e realizaram-se testes reológicos de varredura de frequência. Seus resultados mostraram que há uma clara distinção entre as propriedades reológicas dos ligantes modificados após

estocagem. Antes da estocagem (0h) foi possível distinguir as mudanças nas propriedades do ligante pelo aumento do  $G'$  progressivamente com o aumento da frequência. Após 24hs de estocagem, uma fase rica em polímero (FRP) foi formada, independente do teor de HDPE adicionado – ou seja, há um alto grau de separação de fase mesmo com baixos teores de polímero. Os autores observaram que o mecanismo de separação se dá pela migração do polímero para o topo do recipiente, e um elevado grau de inchamento do polímero, que mesmo fundido com a elevada temperatura, não se envolve na matriz do ligante asfáltico.

Uma série de alternativas foi testada como forma de viabilizar o uso das poliolefinas para a modificação de ligantes, uma vez que quando misturada sozinha, o risco de separação de fase inviabiliza seu uso fazendo com que essa composição só seja útil para aplicação em membranas impermeáveis (Pérez-Lepe *et al.*, 2006; Zhu *et al.*, 2014; Polacco *et al.*, 2015). Dentre as alternativas, as principais envolvem a adição de ácido polifosfórico (Giavarini *et al.*, 1996), enxerto com anidrido maleico (Li *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2013; Vargas *et al.*, 2013; Ma *et al.*, 2016) e a funcionalização com grupos químicos reativos (Jun *et al.*, 2008).

Giavarini *et al.* (1996) conseguiu estabilizar o ligante e o polietileno (PE) pela adição de ácido polifosfórico (PPA), em teores de 1 a 5% por peso. O processo de mistura se deu pela adição PPA primeiramente, e após mistura de 1h – chamado de “pré-tratamento” do ligante – o PE foi adicionado em teores de 2 a 10% por peso. Esse pré-tratamento ocorreu pelo fato de acreditar-se que a instabilidade da poliolefina não é somente uma questão física, por diferença de densidades e viscosidades, mas a estrutura química do ligante também interfere neste processo. Os resultados dos autores indicaram melhoria na estabilidade à estocagem além de otimização de propriedades reológicas, pelo fato de o ácido melhorar a homogeneização devido à mudança de sua estrutura para GEL. Eles também concluíram que o teor de PE pode ser reduzido pela metade uma vez que se adiciona de ácido, mantendo as mesmas propriedades reológicas.

A alternativa de estabilização de poliolefina utilizando anidrido maleico foi estudada por Vargas *et al.* (2013), que modificaram o ligante com o polietileno de baixa e alta densidade (LDPE e HDPE) antes e após o enxerto com anidrido maleico – por meio de extrusão reativa – que correspondem a LDPE-g-MA e HDPE-g-MA

respectivamente. Os polímeros foram adicionados no teor de 4% por peso. Os resultados e Ponto de amolecimento (PA), Penetração (PEN) e de separação de fase pela diferença de ponto de amolecimento de topo e base após estocagem em estufa a 160°C por 72h mostraram que a adição de PE, de forma geral, diminuiu a penetração e aumentou a temperatura de ponto de amolecimento dos ligantes. Porém, as mudanças provocadas pelo HDPE foram mais pronunciadas se comparadas ao LDPE.

Segundo Vargas *et al.* (2013), a adição de anidrido maleico aumentou ainda mais o ponto de amolecimento e diminuiu a penetração, além de melhoria da estabilidade a estocagem do ligante modificado pela reação do grupo funcional MA com os grupos carboxílicos presentes no asfalto. A amostra de HDPE-g-MA apresentou o melhor índice de estabilidade à estocagem, como uma maior otimização do ponto de amolecimento. Com relação às análises reológicas, os resultados indicaram que o HDPE-g-MA apresenta um elevado módulo em altas temperaturas, característica que é preferível para aplicação em climas quentes, pois resulta em melhor resistência à deformação permanente.

Zhang *et al.* (2013) propôs uma composição de 4% de HDPE com 1,3% de SBS com e sem adição de LDPE-g-MA em diferentes teores. Essa composição foi sugerida pelo conhecimento prévio de pesquisas anteriores em que termoplásticos e elastômeros têm suas vantagens e limitações, e, portanto, podem ser utilizados em conjunto como forma de otimizar suas características. Os resultados mostraram uma diminuição da penetração do ligante modificado pela adição de LDPE-g-MA, assim como melhoria na estabilidade à estocagem pela adição de teores de 0,2% e 0,4% de LDPE-g-MA. Apesar disto, os autores destacaram que a adição de LDPE-g-MA não se mostrou favorável na resistência à deformação permanente em altas temperaturas, pois há diminuição do parâmetro  $G^*/\sin\delta$ , o que indica diminuição da resistência à deformação permanente.

Diante destas pesquisas é possível observar que, apesar do baixo custo e alta produção de poliolefinas, seu uso na modificação de ligante asfálticos está condicionada à composição com outros polímeros, sempre tendo que se atentar para o desempenho quanto a estabilidade à estocagem. Assim sendo, outra maneira de se utilizar dos termoplásticos em ligantes asfálticos é pela utilização do

copolímero de EVA. Se comparado ao polietileno, no EVA, a presença de grupos polares de acetato, reduz o grau de cristalização e aumenta a polaridade do polímero, o que melhora a estabilidade à estocagem deste termoplástico (Zhu *et al*, 2014). Todavia, assim como os demais termoplásticos, o uso de anidrido maleico como forma de melhorar sua dispersão no ligante asfáltico se faz necessária para melhoria de sua estabilidade (Luo e Chen, 2011).

Portanto, verifica-se que os termoplásticos e principalmente poliolefinas possuem baixa compatibilidade com o ligante asfáltico devido a sua composição química. De acordo com Polacco *et al.* (2015) é necessário criar uma ligação covalente para se obter estabilidade, então eles propuseram a utilização de poliolefinas funcionalizadas para que possa reagir com o ligante asfáltico. Para isso, se faz necessária a utilização de polímeros reativos (RET), que são à base de etileno, mas que contém um grupo éster (geralmente metila, ou acrilato de butila), e metacrilato de glicidila (GMA). Os polímeros RET foram desenvolvidos para serem compatibilizantes de poliolefinas com outros polímeros, incluindo o ligante asfáltico, suas características e propriedades serão discutidas mais profundamente no tópico seguinte.

### **2.4.3. Polímeros reativos**

A modificação de ligantes com elastômeros termoplásticos e termoplásticos convencionais é caracterizada por uma interação física entre ligante e polímero, enquanto que os polímeros reativos oferecem um diferente tipo de modificação. Uma rede polimérica de natureza química é formada pela presença de grupos funcionais supostamente capazes de se ligar à molécula de asfalto, por isso a utilização do termo “reativo”. Os polímeros reativos foram desenvolvidos para serem agentes compatibilizantes de misturas com poliolefinas e outros polímeros que contenham grupos funcionais que possam reagir com entre si formando um sistema tridimensional (Polacco *et al.*, 2006). Segundo Polacco *et al.* (2004), alguns exemplos desses polímeros são elastômeros termoplásticos funcionalizados com anidrido maleico e terpolímeros reativos a base de etileno (RET) que possuam um grupo éster (geralmente metila, etila ou butilacrilato), e metacrilato de glicidila (GMA). Os terpolímeros RET serão tratados neste tópico como exemplo de desempenho dos polímeros reativos.

Polacco *et al.* (2015) citaram que uma das principais vantagens do uso de polímeros RET comparados ao uso de poliolefinas é a reação química. Essa reação ocorre uma vez que os grupos de GMA reagem com os grupos funcionais carboxílicos presentes na molécula de asfalto, e é otimizada quando a mistura é colocada sob elevada temperatura, pressão ou pelo uso de catalisador (Jasso *et al.*, 2015), por isso é comum após a mistura do ligante realizar um período de cura (ou estagiamento) para que possa haver reação dos anéis epóxi presentes no GMA (Pérez-Lepe *et al.*, 2007). Nestas condições, uma rede tridimensional é formada por ligações covalentes entre as moléculas do polímero, levando à formação de uma rede polimérica de natureza química, ao invés de uma rede física, como a que ocorre com o uso de outros polímeros.

Pérez-Lepe *et al.* (2007) fez um estudo da estabilidade à estocagem em elevada temperatura envolvendo ligantes modificados com HDPE (em teores de 1% a 5%), SBS (em teor de 5%) e um polímero reativo de etileno-acrilato de butila-metacrilato de glicidila - EBA-GMA (em teor de 2%). Os ligantes foram estocados à temperatura de 180°C em um tubo cilíndrico em diferentes tempos, e realizadas análises reológicas. Os resultados da viscosidade do topo dos cilindros, após estocagem, mostraram que adição de diferentes teores de HDPE leva ao aumento da viscosidade, e após 24h de estocagem um expressivo aumento da viscosidade do topo do cilindro é observado em 24h. Neste caso não houve clara distinção do teor do terpolímero, uma vez que toda matriz de FRP tendeu a se deslocar para o topo do cilindro, assim como foi observado em seu estudo reológico no ano anterior (Pérez-Lepe *et al.*, 2006).

Em relação ao SBS, os autores observaram que apesar de ser o polímero internacionalmente difundido na modificação de ligantes, um alto índice de separação de fase foi observado, sendo ainda mais elevado à medida que se aumentou o tempo de estocagem. O ligante modificado com polímero RET (EGA), após 72h de estocagem apresentou certa mudança de viscosidade do topo da amostra, o que retrata que em condições extremas de temperatura e tempo, certo grau de instabilidade também pode ser observado mesmo que com o polímero reativo. Contudo, os autores concluíram que o uso do RET continua sendo a melhor opção em termos de desempenho à estocagem, e mais favorável ao uso pelo ponto de vista prático (Pérez-Lepe *et al.*, 2007).



Existem também certos pontos negativos a serem considerados com relação ao uso de polímeros RET na modificação de ligantes asfálticos. O primeiro deles é seu alto custo inicial, e o segundo, o risco de gelificação do ligante. Conforme discutido anteriormente, quando o ligante asfáltico passa do estado SOL para GEL ocorre enrijecimento e formação de um material insolúvel. Durante a modificação do ligante com RET, o elevado número de grupos funcionais GMA numa única molécula de RET leva ao risco de gelificação do ligante quando em contato com as moléculas de asfaleno (Polacco *et al.*, 2015). Desta forma, para evitar o risco de gelificação, o teor de RET adicionado ao ligante deve ser limitado à faixa entre 1,5% a 2,5% por peso (Polacco *et al.*, 2004). Nestas quantidades, a FRP se dispersa homogeneamente na FRA (Bulatović *et al.*, 2014).

Polacco *et al.* (2004) analisaram o uso do polímero RET de etileno –acrilato de butila-metacrilato de glicidila (EBA-GMA) com diferentes teores de GMA. Foram eles: Elvaloy® AM (5,3% de GMA) e Elvaloy® EP 4170 (9% de GMA) em dois ligantes asfálticos de base denominados ligante A (penetração 70/100 e ponto de amolecimento 46°C) e ligante B (penetração 70/100 e ponto de amolecimento 47°C). Os teores de polímero adicionados foram variando de 1% a 2,5% testados progressivamente de acordo com observação do ponto de amolecimento após a mistura em diferentes tempos de cura, de 0h, 24h e 48h. Um dos objetivos do estudo foi verificar se haveria diferença de propriedades os tipos de ligantes, qual deles seria o mais adequado para uso, e em que teor de polímero, a fim de evitar a formação de gel.

Os resultados de Polacco *et al.* (2004) apontaram que para o ligante A, não foi observada gelificação do ligante quando modificado com o RET de baixo teor de GMA (AM) mesmo quando submetido a 48h de cura. Uma importante observação foi feita, o ponto de amolecimento dos ligantes tendeu a crescer após os tempos de cura, mostrando que o processo de mistura (de 30min) não foi suficiente para levar a completa reação do ligante e polímero. Com relação ao ligante B, houve alta tendência de gelificação, isso prova que, de fato, a utilização de diferentes ligantes leva a formação de diferentes condições de gelificação. Este fato mostra a dependência da química do asfalto no desempenho da modificação. Polacco *et al.*, (2004) ressaltaram que o polímero RET com baixo teor de GMA é preferível, uma

vez que tem menor risco de gelificação, e que o ligante com melhor desempenho seria o B com adição de 1,75% de RET AM.

Bulatović *et al.* (2014) realizaram um estudo semelhante, porém, com análise das frações SARA na influência do desempenho final de dois ligantes asfálticos de penetração 70/100 e 50/70 modificados com polímeros RET de etileno-acrilato de butila-metracrilato de glicidila (EBA-GMA) com diferentes quantidades de GMA: Elvaloy® AM (5,3% de GMA) e Elvaloy® EP 4170 (9% de GMA), cada um em teores de 1,6% e 1,9% por peso de ligante. Os autores concluíram que, em geral, a adição de EBA-GMA levou ao aumento do ponto e amolecimento e diminuição da penetração, o que sugere o efeito favorável do terpolímero, uma vez que alto ponto de amolecimento indica menor susceptibilidade à deformação permanente. Todavia, foi enfatizado que para melhorar o desempenho do ligante modificado o polímero deveria agir aumentando o ponto de amolecimento e recuperação elástica sem diminuir drasticamente a penetração, isso só acontece com o ligante 50/70 com 1,6% de Elvaloy® 4170.

Outra observação realizada por Bulatović *et al.* (2014) é que os ligantes modificados têm maior IST, o que indica maior resistência à fissura em baixa temperatura e deformação permanente em elevadas temperaturas. A recuperação elástica dos ligantes também aumenta pela adição dos modificadores. Em relação à resistência à deformação permanente e altas temperaturas, pelo ensaio de PG máximo, observou-se que a adição do terpolímero RET aumentou a resistência à deformação dos ligantes modificados. Além disso, os ligantes foram estocados em elevada temperatura para observar separação de fase pela diferença de ponto de amolecimento. Os ligantes apresentaram ótimo desempenho à estocagem graças à reação química entre o ligante e o terpolímero RET.

Apesar do bom desempenho do ligante modificado com polímero a base de GMA, é destacado o cuidado que se deve ter com a gelificação de certos ligantes asfálticos pela adição de maiores teores de terpolímero reativo, que no caso dos estudos de Bulatović *et al.* (2014) ocorreu com 1,9% de EBA-GMA. As conclusões dos autores ressaltam que o elevado teor de asfaltenos, no caso deste polímero, favorece a reatividade, e o polímero com maior teor de GMA seria mais efetivo em

termos de melhorias nas propriedades reológicas. Todavia, o teor adicionado deve ser verificado para que não haja tendência de gelificação do ligante.

Polacco *et al.* (2015), todavia, enfatizaram que a adição de baixos teores de RET leva a uma preocupação com o desempenho do ligante modificado, uma vez que teores limitados não são ideais para uso na modificação pois as melhorias de propriedades são fracas se comparadas a outros polímeros. Desta forma, estudos recentes focados na otimização do uso do polímero reativo para modificação de ligantes asfálticos têm sido reportados em duas vertentes: i) funcionalização do polímero reativo à base de GMA com poliolefinas – por funcionalização entende-se adição de grupos funcionais para obtenção de funções específicas do ligante modificado; e ii) otimização da reação entre ligante asfáltico e polímero reativo, pela adição de catalisador – o mais comumente utilizado, ácido polifosfórico (PPA). Assim, os próximos tópicos abordarão experiências no uso destas tecnologias em polímeros reativos, incluindo o uso do PPA como catalisador para outros polímeros.

#### **2.4.3.1. Polímeros reativos e funcionalização com poliolefinas**

Um dos primeiros trabalhos a reportar modificação de ligantes asfálticos com poliolefinas funcionalizadas com polímero reativo foi Polacco *et al.* (2005). Os autores testaram ligantes modificados com diversas poliolefinas (LDPE, HDPE) e poliolefinas funcionalizadas (PE-GMA), comerciais e produzidas em laboratório. Os ligantes foram modificados com teor de 6% destes polímeros. Os resultados indicaram aumento de ponto de amolecimento dos ligantes modificados com poliolefinas (de 47°C para 53°C), e quando modificados com PE-GMA este aumento foi ainda mais expressivo (59°C), principalmente após 24h de cura (73°C). As análises mostraram que todos os ligantes – incluindo a poliolefina funcionalizada – apresentaram separação de fase (analisada visualmente), provavelmente devido ao elevado teor de polímero adicionado, isso indica que a adição de grupos funcionais à poliolefina foi efetiva em termos de propriedades do ligante, todavia para este caso, não foi suficiente para criar uma mistura estável.

Jun *et al.* (2008) analisaram propriedades reológicas e de estabilidade à estocagem do ligante modificado com uma poliolefina (LPDE) e poliolefina funcionalizada com GMA (LPDE-g-GMA) por meio de enxertia em laboratório – não

há referências sobre o processo. A modificação se deu em teores de 3%, 4%, 5% e 6% de ambos os polímeros. Os resultados obtidos pelos autores revelam, primeiramente, uma expressiva diferença de ponto de amolecimento entre os polímeros adicionados, o ligante modificado com LDPE-g-GMA apresenta maiores valores de ponto de amolecimento. Este fato revela, assim como discutido anteriormente, que a poliolefina não forma nenhuma estrutura de rede com o ligante, já a funcionalização com GMA leva à reação entre o grupo epóxi e o grupo funcional do asfalto formando uma ligação éster que gera uma estrutura de rede entre o LDPE-g-GMA e o ligante.

Melhorias de propriedades em baixas temperaturas também foram observadas por Jun *et al.* (2008) por meio do teste de ductilidade a 10°C para o polímero funcionalizado. De acordo com o aumento do teor de LDPE a ductilidade diminuiu enquanto que para o LDPE-g-GMA aumentou. Isso é explicado pelo fato de o LDPE ser disperso no ligante apenas fisicamente, e as partículas dispersas formam pontos de concentração de tensão, levando à maior fragilidade do material. Por outro lado, a estrutura interna do LDPE-g-GMA está quimicamente ligada ao ligante, e o resultado desta compatibilidade é provado pelo aumento da ductilidade. O índice de susceptibilidade térmica (IST) do ligante aumentou de acordo com o aumento do teor de polímero, o que prova que a adição dos polímeros diminui a susceptibilidade do ligante à variação de temperatura.

Nos resultados de estabilidade à estocagem, de acordo com Jun *et al.* (2008), os ligantes modificados com LDPE apresentaram aglomeração visual do polímero ao topo do cilindro após 48h estocados a 163°C. Por outro lado, a diferença de temperatura entre os modificados com LDPE-g-GMA variaram entre 0,3°C e 2,5°C para adição de 4% e 6% respectivamente de polímeros, valores aceitáveis para ligantes modificados. Isso evidencia que o confinamento do polímero no ligante, reforçado pela compatibilidade existente entre ambos, faz com que o polímero não migre para diferentes partes sob confinamento, evitando a segregação.

Por meio de microscopia de fluorescência (Figura 10), Jun *et al.* (2008) verificaram a morfologia dos ligantes modificados. O LDPE (Figura 10-a) apresentou uma distribuição irregular e tamanhos diferentes de partículas, onde é possível observar as frações FRA e FRP, isso justifica a alta instabilidade ao armazenamento

deste ligante. O ligante modificado com LDPE-g-GMA (Figura 10-b) tem formato e tamanho de partículas diferentes e mais homogêneas, além de menor dispersão. O limite entre ligante e LDPE-g-GMA é suave, isso indica que este tipo de material tem boa estabilidade ao armazenamento.

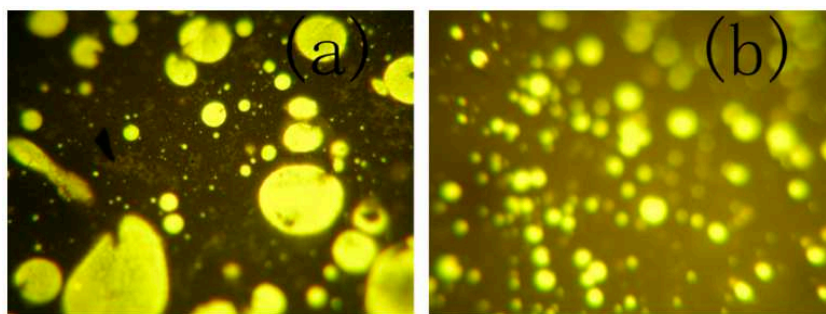


Figura 10. Morfologia do ligante modificado com teor de 5% de: (a) LDPE, e (b) LDPE-g-GMA (Fonte: Jun *et al.*, 2008).

Numa outra abordagem do uso de polímero RET com poliolefina, Polacco *et al.* (2015) propuseram que a combinação destes dois materiais não necessariamente precisam ser pela forma de funcionalização, mas o uso combinado de uma poliolefinas com RET poderia ser estudada como forma de obter duplo benefício: estabilizar a poliolefinas à estocagem e, por outro lado, otimizar o uso do RET. Todavia, essa combinação não havia sido testada, até que Varela *et al.* (2016) propuseram a co-modificação do polímero RET à base de GMA (Polimul® S74) com diferentes teores de HDPE (Polimul® SX500) de 0,1% a 1,0%. A co-modificação foi realizada pela adição da poliolefina durante o processo de mistura do ligante REVAP de penetração 50/70 (misturado a 2000rpm em 165°C), com 1,8% de RET. Além disso, foi utilizado PPA como catalisador.

Os resultados de Varela *et al.* (2016), mostraram que a modificação com o polímero reativo ao ligante levou a um enrijecimento e aumento de sua elasticidade, e a adição de HDPE otimizou essas propriedades, conforme apontado por Jun *et al.* (2008) e Vargas *et al.* (2013). A dureza dos ligantes, medida por meio do ensaio de penetração, foi maior com o aumento do teor da poliolefinas. A elasticidade – embora tenha aumentado – permaneceu constante mesmo com maiores teores de HDPE, mostrando que o HDPE aumenta a dureza, conseqüentemente contribuindo com o incremento da elasticidade, todavia, por ser um termoplástico, a adição de diferentes teores não produz maior elasticidade. Após RTFO foi verificada

gelificação do ligante – identificada pela alta dureza e viscosidade – provavelmente devido ao alto cisalhamento utilizado durante o processo de mistura.

#### **2.4.4. O uso do ácido polifosfórico**

O ácido polifosfórico (PPA) tem sido utilizado nos Estados Unidos na modificação de ligantes asfálticos desde a década de 1970, na tentativa de aumentar a viscosidade sem reduzir substancialmente a dureza, com o objetivo de obter ligantes asfálticos com maior resistência à deformação permanente, além de produzir um material com menor sensibilidade à variação de temperatura (Baumgardner *et al.*, 2012). Porém, o mecanismo de modificação depende das características químicas do ligante asfáltico.

Lesueur (2009) destacou que o ácido como modificador do ligante asfáltico age por meio da neutralização das interações polares entre as moléculas de asfaleno, ou pela protonação – adição de um próton  $H^+$  – formando um ácido conjugado. O efeito geral adquirido é o aumento da solvatação dos asfalenos, aumentando a fração de sólidos e, portanto, sua viscosidade. Kodrat *et al.* (2007) afirmam que um dos principais efeitos da modificação de ligantes com ácido polifosfórico é no aumento da temperatura de grau de desempenho (PG), beneficiando propriedades em altas temperaturas.

Como contribuição para a compreensão das reações que possam ocorrer entre ácido e ligante asfáltico, Masson (2008) fez uma revisão sobre as características químicas de ambos os materiais. O pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) e o ácido ortofosfórico ( $H_3PO_4$ ) são os compostos básicos para produção PPA. O fósforo é oxidado em pentóxido de fósforo, e se cristaliza como  $P_4O_{10}$  após a sua reação com a água, produzindo o ácido fosfórico. O PPA é um polímero de  $H_3PO_4$  (D'Angelo *et al.*, 2012), sendo disponível em vários graus dados em porcentagem. A modificação do ligante asfáltico pode ser realizada com qualquer grau de ácido fosfórico. Comercialmente podem ser encontrados graus diferentes de ácido fosfórico contendo diferentes quantidades de ácido ortofosfórico, tais como 50%, 75%, 85% e 100%. No entanto, os ácidos polifosfórico que contêm, por exemplo, quantidades de 105 e 115% de ácido são os mais indicados (Chemik, 2012).

Arnold *et al.* (2009) analisaram o efeito de ácidos fosfóricos em graus variando de 50% a 115% em propriedades reológicas de ligante asfáltico modificado. Os teores de ácido para a modificação do ligante foram baseados nos níveis de ácido ortofosfórico, ou seja, mantendo sempre em 100%. O efeito do ácido foi analisado segundo o parâmetro reológico  $G^*/\text{sen}\delta$  a 64°C. Os autores concluíram que o ligante modificado com ácido fosfórico 50% (denominado ácido verde) foi o que apresentou maior rigidez, atribuída à presença de ácidos fortes (fluorídrico e ácido sulfúrico). Todavia, a natureza altamente corrosiva deste ácido impede a sua utilização na indústria do asfalto. Os demais ácidos apresentaram comportamento bem semelhante, sendo o 115% o mais provável para uso em ligantes asfálticos.

Com o intuito de verificar a estabilidade à estocagem dos ligantes modificados com PPA, Reinke e Glidden (2012) analisaram a dureza (por meio do parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$ ) de amostras do topo e da base de ligantes modificados com diversos teores de PPA, após estocagem em estufa a 163°C por 4 dias. Observou-se pouca variação do  $G^*/\text{sen}\delta$  dos ligantes modificados mesmo que com diferentes teores de PPA. A rigidez dos ligantes antes e após a estocagem permaneceu dentro de uma mesma faixa aceitável, o que faz com que os autores concluíssem que os ligantes modificados com PPA não aparentam apresentar separação de fase após estocagem.

Yan *et al.* (2013) estudaram três ligantes de base modificados com PPA 105% em teores de 0% a 2,0% em relação à composição química e características físicas. Os autores mostraram que os asfaltenos aumentam quase que linearmente com o aumento do teor de PPA adicionado ao ligante, enquanto que as resinas decrescem, também, quase que linearmente com a adição de PPA. Isso indica que alguns componentes de resina se convertem em asfaltenos pela perda de ligação de hidrogênio e desagregação de asfaltenos, resultando em uma maior dispersão dos domínios de asfaltenos. Durante este processo, a ligação cruzada de segmentos reativos forma uma matriz de material ligado de forma covalente entre as resinas e asfaltenos após a adição de PPA, isto é, resinas de PPA-asfaltenos, o que contribui para o aumento dos asfaltenos. Por outro lado, as influências do PPA nos saturados e aromáticos não são bem distintas.

Com relação às propriedades físicas do ligante, Yan *et al.* (2013) observaram que o ponto de amolecimento aumentou gradualmente com o aumento do teor de PPA, o mesmo ocorreu com a viscosidade do ligante. Isso indica melhoria nas propriedades em elevadas temperaturas do ligante modificado. Com relação à penetração e ductilidade, os valores tenderam a diminuir com o aumento do teor de PPA. Yan *et al.* (2013) destacam que a ductilidade da ligante asfáltico é altamente influenciada pelo teor de resinas em ligante, e as resinas do ligante são notavelmente diminuídas com o aumento da PPA, e, por conseguinte, a sua ductilidade é reduzida.

Pamplona *et al.* (2012) analisaram propriedades reológicas de ligantes modificados com PPA em teores que variaram de 0% a 2,0% por meio de ensaios de grau de desempenho contínuo (PG), fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR) e varredura de amplitude linear (LAS). Os autores utilizaram três diferentes ligantes de base, de mesma penetração 50/70. O grau de desempenho contínuo dos ligantes modificados foi analisado segundo a especificação Superpave utilizando o parâmetro de rigidez  $G^*/\sin\delta$  em elevada temperatura. Os resultados obtidos mostraram que os diferentes ligantes de base obtiveram desempenhos distintos quando modificados com o mesmo teor de PPA – isso reforça de que o efeito da modificação com PPA depende da composição química do ligante asfáltico de base. Os autores destacaram ainda, que para elevar o PG dos ligantes em um nível, são necessários diferentes teores de PPA a depender do ligante de base.

Pamplona *et al.* (2012) analisaram ainda, o efeito da adição de diferentes teores de PPA sobre as propriedades do ensaio de fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR), que foram: porcentagem de recuperação (%Rec) e compliança não-recuperável (Jnr), ambos em níveis de 100Pa e 3200Pa. Os resultados mostraram que os diferentes ligantes de base apresentam diferentes propriedades quando modificados com PPA. Por meio dos resultados, os autores definiram teores ótimos para cada tipo de ligante baseado nos maiores valores recuperação elástica e resistência à deformação permanente (menor Jnr) máxima. Os teores ótimos variaram entre 1,0% e 2,0% de PPA.

Por meio dos estudos apresentados, é possível observar que a modificação de ligantes com ácido polifosfórico leva ao aumento da rigidez do ligante, pelo



aumento da viscosidade, ponto de amolecimento, e diminuição do parâmetro Jnr. Desta forma, os autores concluem o efeito benéfico da modificação na resistência à deformação permanente do ligante modificado, principalmente em elevadas temperaturas. Em sequência, Pamplona *et al.* (2014) estudaram a resistência ao dano de amostras de ligante modificados com os mesmos teores de PPA por meio do ensaio de varredura de amplitude linear (LAS).

Os resultados da curva de vida de fadiga de Pamplona *et al.* (2014) mostram um aumento da resistência ao acúmulo de dano dos ligantes com adição de PPA, observadas pelo maior número de ciclos até a falha no início da deformação. Todavia, a medida que se aumentou a deformação aplicada, os ligantes modificados com PPA passaram a ser mais sensíveis e, portanto, resistiram menos a deformação, diminuindo assim, a vida de fadiga. Assim, o uso do PPA se mostrou favorável apenas quando o pavimento estiver sujeito a pequenas deformações (condição típica de pavimentos com comportamento deflectométrico mais próximo do rígido). Pavimentos sujeitos a grandes deformações não seriam beneficiados pela adição de PPA ao ligante asfáltico, uma vez que se verifica redução da vida de fadiga com o aumento da proporção de PPA adicionada ao ligante asfáltico.

Além disso, autores como Kodrat *et al.* (2007), baseando-se em observações de trechos experimentais construídos no Canadá utilizando ligante modificado com PPA, se mostram receosos quanto à gestão desta tecnologia, devido ao aparecimento precoce de trincas por fadiga dos pavimentos quando submetidos a invernos rigorosos. Os testes laboratoriais mostraram que os efeitos da adição do PPA na rigidez do ligante em baixas temperaturas são quase insignificantes, porém, em temperatura ambiente, a tolerância às fissuras por fadiga pode ser prejudicada.

Entretanto, vale salientar que o uso do PPA em ligantes não está restrito a modificação individualmente, Kodrat *et al.* (2007) apontaram que a adição de PPA pode ser feita também como um acelerador da reação química entre o terpolímero reativo e o ligante asfáltico, acarretando a redução no teor de polímero ou até mesmo em combinação com outros polímeros, a exemplo do SBS (Martin e Baumgardner, 2006). Assim sendo, estudos relacionados ao uso de PPA como

catalisador ou co-modificador com outros polímeros serão apresentados na próxima seção.

#### **2.4.4.1. Ácido polifosfórico como co-modificador entre ligante e polímeros**

Kodrat *et al.* (2007) destacaram que o ácido polifosfórico (PPA) pode ser utilizado como um agente catalisador entre o polímero reativo (RET) e ligante asfáltico, como forma de otimizar a reação entre ligante ou como co-modificador com outros polímeros ajudando na redução do teor necessário polímero para atingir maior desempenho. Ou seja, o uso de PPA combinado com o polímero seria mais eficiente do que o uso destes separadamente, uma vez que se assume que o ligante apresentará um efeito sinérgico dos materiais (Lesueur, 2009).

Kanabar (2010) observou isto por meio de ensaios de PG em ligantes modificados com 1,8% Elvaloy® AM (5,3% de GMA) e 1,3% Elvaloy® EP 4170 (9% de GMA) com e sem adição de PPA. O autor observou um aumento progressivo do PG do ligante quando modificado com 1,2% PPA, inclusive mantendo esse aumento após envelhecimento. O ligante modificado com 1,3% de Elvaloy® EP 4170 (menor teor de GMA) apresentou aumento da temperatura de PG, porém, após a adição de PPA esse aumento foi ainda mais significativo. Isso mostra que, com a adição de PPA ao ligante modificado com menor teor de Elvaloy®, é possível observar propriedades semelhantes ao modificado com maior teor. Isso é um benefício em termos de custo, uma vez que o polímero é um material mais caro e, portanto, seu uso pode ser otimizado pelo PPA – conforme indicado por Kodrat *et al.* (2007), além do ácido ser mais barato. Nesses casos, vale salientar que os ligantes modificados com 1,3% e/ou 1,8% de Elvaloy® com e sem PPA obtiveram desempenho semelhante ou melhor que o ligante modificado com 2,5% de SBS.

Domingos e Faxina (2015) investigaram as propriedades de fluência e recuperação por meio do ensaio MSCR para um ligante modificado com 1,3% de PPA, comparado com o modificado com a composição de 1,3% de Elvaloy® EP 4170 e 0,3% de PPA. As análises foram realizadas em temperaturas de 52°C, 58°C, 64°C, 70°C e 76°C. Os resultados de porcentagem e recuperação mostram que as modificações foram benéficas, aumentando a elasticidade dos ligantes, esse aumento é mais expressivo no ligante modificado com RET e PPA, este segundo

mantém seu comportamento elástico mais consistente mesmo que com o aumento da temperatura e variação de tensão aplicada.

Com relação à compliança não recuperável – parâmetro que indica resistência à deformação permanente, Domingos e Faxina (2013) observaram o efeito positivo do PPA no aumento da resistência à deformação do ligante pela diminuição do Jnr se comparado ao ligante não-modificado. Contudo, o ligante modificado com RET adição de PPA apresenta menor Jnr ligado ao maior %Rec, o que faz com que este ligante seja classificado como elastomérico, pela elevada resposta elástica. Esses resultados que concordam com os encontrados por Kanabar (2010).

Em outro trabalho, Jasso *et al.* (2015) fez uma análise reológica do ligante modificado com 0,6% de Elvaloy® EP 417, 0,2% de PPA 115% e a composição destes dois. Apesar de ressaltar que o teor de polímero reativo foi menor do que o recomendado para uso (mínimo 1,5%) – e, portanto, não foi observada criação de uma rede polimérica suficiente para melhorar a performance geral do ligante modificado – os resultados reológicos de curva mestra mostraram que a resposta elástica dos ligantes modificados com Elvaloy foram otimizadas pela adição de PPA, observado pela diminuição da tangente do ângulo de fase na zona de baixa frequência (elevadas temperaturas). O ligante modificado somente com polímero RET tem elasticidade semelhante ao modificado apenas com PPA, nos teores que foram utilizados. Todavia, ao se adicionar PPA como catalisador, há uma diminuição mais expressiva do ângulo de fase.

Por meio destes estudos, é possível destacar que o uso do ácido polifosfórico, além de modificador das propriedades dos ligantes – principalmente em elevadas temperaturas pelo aumento do PG – é benéfico na mistura do polímero RET e o ligante asfáltico. Desta forma, o uso do polímero reativo, que é restrito a teores de 1,5% a 2,5% pode ser otimizado pela adição do PPA, beneficiando na diminuição do teor de polímero necessário a atender elevados requisitos de performance, como PG, elasticidade, e resistência à deformação permanente em elevadas temperaturas.

Além disso, o PPA pode ser utilizado na co-modificação de outros polímeros. Nuñez *et al.* (2014) realizaram estudos reológicos de deformação permanente (ensaio de MSCR) e resistência ao dano (LAS) de amostras modificadas com 6,0% de Polietileno (PE), comparadas com amostras da composição de 3,0% de PE com adição de 0,5% de PPA, ou modificadas apenas com 1,2% de PPA. Os resultados mostraram que a adição de PPA ao ligante modificado com PE pode ser benéfica em elevadas temperaturas pela melhoria da elasticidade do ligante e aumento da resistência à deformação permanente, medidas por meio dos parâmetros %Rec e Jnr respectivamente, no ensaio MSCR. Além disso, melhoria na resistência ao dano do ligante asfáltico foi observada por meio do ensaio de LAS. Foi observado um aumento do número de ciclos até a falha do ligante modificado com a poliolefina e PPA sob baixa deformação, indicativo da resistência do material ao dano. Todavia, sob alta deformação o ligante puro teve melhor desempenho.

Xiao *et al.* (2015) realizaram estudos reológicos com composições de dois ligantes de PG64-22 modificados com SBS, polietileno oxidado (OPE), PE-g-MA – em teores de 3,0% – e borracha reciclada, em teor de 10%. Os autores analisaram as propriedades dos ligantes modificados com e sem adição de PPA – diminuindo o teor dos polímeros em 1%, quando adicionado 0,5% de PPA. Os resultados de PG indicaram que houve aumento da rigidez dos ligantes pela modificação com os polímeros, observados pelo aumento da temperatura máxima de PG dos ligantes modificados. Além disso, quando houve diminuição do teor dos polímeros e adição de PPA, os ligantes modificados com SBS+PPA e PE-g-MA+PPA obtiveram aumento da temperatura de PG, e os demais, mantiveram o mesmo nível. Esses resultados indicam que, a redução de 1,0% destes polímeros foi compensada pela adição de 0,5% de PPA.

Gama *et al.* (2016) avaliaram as propriedades reológicas de uma ligante REPLAN PG64-XX modificado com 1,8% de RET (Polimul S74®) com teores de poliolefina (Polimul SX500®) de 0%, 0,1%, 0,3% e 0,5% e adição de 0,15% de PPA. Os resultados de Gama *et al.* (2016) mostram que, de acordo com o parâmetro  $G^*/\sin\delta$ , há um aumento da rigidez e conseqüentemente resistência à deformação do ligante modificado, este efeito é bem mais expressivo nas temperaturas de 46°C a 58°C. A temperatura máxima de PG dos ligantes modificados também foi

aumentada, passando de PG64-XX para PG 70-XX quando modificado com polímero RET e PG-76-XX quando adicionado a poliolefina. Além disso, a porcentagem de recuperação também é melhorada. Por fim, concluiu-se que adição de poliolefina proporcionou um aumento tanto na rigidez e quando da resposta elástica do ligante modificado com RET. E a utilização destes polímeros em conjunto pode resultar numa mistura de asfalto modificado com elevado desempenho em elevadas temperaturas.

Rosa Júnior (2015) analisou curvas mestras de varredura de frequência de ligantes modificados com 1,8% de RET (Polimul S74®) com teores de poliolefina (Polimul SX500®) de 0%, 0,1%, 0,3% e 0,5% e adição de 0,15% de PPA. Os resultados do autor mostraram que em zonas de baixa temperatura, o ligante puro e os modificados possuem módulo complexo em valores bem próximos. Em zonas de elevadas temperaturas, as curvas divergem e o efeito da modificação com polímero é enfatizada, onde o ligante puro possui baixo módulo complexo e os ligantes modificados se tornam mais rígidos (maior módulo) à medida que se adiciona a poliolefinas no ligante com polímero reativo e PPA.

## **2.5. Conclusões gerais a respeito de ligantes asfálticos modificados por polímeros e catalisador**

Conforme os dados e discussões apresentados neste capítulo pode-se concluir que as características reológicas dos ligantes modificados é dependente da classe de polímeros utilizada, além da composição química do ligante asfáltico. Todas as classes e tipos de polímeros utilizados na modificação de ligantes apresentam algum tipo de vantagens, geralmente relacionadas as características do polímero – aumento da rigidez, elasticidade, resistência a deformação permanente do ligante, que pode resultar no aumento da durabilidade do pavimento. No processo de modificação alguns polímeros também podem apresentar desvantagens – geralmente relacionadas ao custo e a compatibilidade. Foi observado, por exemplo, que os polímeros termoplásticos aumentam a rigidez do ligante acarretando na melhoria da resistência a deformação, porém não melhoram elasticidade. Por outro lado, os elastômeros termoplásticos melhoram a elasticidade, aumenta a resistência à fadiga e fissuras, todavia o alto custo restringe seu uso em certos teores.

Em geral, ambas as classes apresentam problemas relacionados à estabilidade ao armazenamento do ligante em elevadas temperaturas, sendo este o alvo de diversas pesquisas. Para polímeros termoplásticos, a natureza deste material não permite interação química ou dispersão no ligante asfáltico. Baixos teores proporcionam apenas aumento da viscosidade do ligante modificado, enquanto que elevados teores, aumentam a rigidez e resistência à deformação, mas com elevado índice de segregação. Diversas alternativas para estabilização dos termoplásticos foram testadas, entretanto, ao que se percebe nenhuma delas foi suficiente para superar esta desvantagem, fazendo com que o uso de termoplásticos fique restrito à aplicação em membranas impermeáveis.

Em relação aos elastômeros, estes possuem melhor dispersão com o ligante, porém, quando submetidos a elevadas temperaturas e tempos de espera a separação de fase também é evidente. Por isso, o seu uso é difundido em combinação com agentes reticulantes. O polímero SBS, por exemplo, é o mais difundido mundialmente na modificação de ligantes, sendo inclusive utilizado em especificações de ligantes de elevado desempenho. Todavia, há uma tendência do mercado na procura de diferentes alternativas ao SBS pela justificativa da separação de fase, além do interesse de mercado de se promover um produto que possa concorrer em termos de desempenho e economia.

O uso de polímeros reativos e ácidos tem sido apontado como alternativa de desempenho de ligantes modificados, além de apresentarem estabilidade à estocagem, identificada pela ocorrência de reação química entre ligante asfáltico e o modificador. Contudo, problemas de gelificação do ligante restringem os teores que podem ser utilizados, fazendo com que o desempenho geral destes modificadores seja menor que a dos elastômeros termoplásticos, por exemplo. Neste caso, o uso combinado de polímeros pode ser utilizado como forma de conseguir benefícios e superar as desvantagens dos modificadores quando aplicados isoladamente. Desta forma, a combinação do terpolímero reativo EMA-GMA com uma poliolefina (HDPE) e a incorporação de ácido polifosfórico (PPA) no ligante asfáltico é proposto nesta pesquisa, como uma alternativa para aumento do desempenho do ligante asfáltico modificado.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados na pesquisa e os procedimentos de ensaios para caracterizar o ligante puro e os ligantes modificados. Ensaios para mensurar consistência, durabilidade, segurança, desempenho, e propriedades mecânicas foram realizados nos materiais constituintes e nas misturas usadas de acordo com as normas de órgãos reguladores Nacionais e Internacionais (ABNT, DNIT, AASHTO e ASTM).

#### **3.1. Materiais**

##### **3.1.1. Ligantes Asfáltico**

Os ligantes asfálticos utilizados nesta pesquisa foram dois: o proveniente da refinaria Replan de penetração 50/70 e PG64-XX e o ligante PG67-22, proveniente de refinaria do estado da Flórida-EUA. Os testes em cada ligante foram divididos nas seguintes etapas:

- i) Ensaios de caracterização empíricos e de mistura asfáltica realizados na Universidade Federal de Campina Grande utilizando o ligante asfáltico 50/70 (PG 64-XX) proveniente da refinaria de Paulínia (Replan), localizada em São José dos Campos – SP.
- ii) Ensaios reológicos realizados na Universidade da Flórida – EUA, com ligante asfáltico PG 67-22 da região da Flórida, Estados Unidos.

##### **3.1.2. Modificadores do ligante asfáltico**

Nesta pesquisa foram utilizados, dois polímeros e um ácido polifosfórico citados abaixo. As fichas técnicas dos materiais se encontram nos Anexos. Todos os materiais foram fornecidos pela PRANA Petroquímica Ltda.

- i) Terpolímero Reativo (RET) de Etileno Acrilato de Metila e Metacrilato de Glicidila (EMA-GMA), com teor de GMA de 6%, comercialmente denominado Polimul S74®;
- ii) Polietileno de Alta Densidade (PEAD), comercialmente denominado Polimul SX-500®;

- iii) Ácido polifosfórico (PPA) a 116%.

### 3.1.3. Agregados

Para as misturas de concreto asfáltico foram utilizados Brita #19, Brita#9.5, Areia, Pó de Pedra e Filler (cal hidratada) da região de Campina Grande - PB.

### 3.2. Métodos

Para avaliação do desempenho dos ligantes modificados, foram realizados ensaios de caracterização empírica, ensaios com agregados e testes mecânicos em amostras dosadas segundo a metodologia Superpave. Os ensaios do ligante Replan 50/70 de PG 64-XX foram realizados no laboratório de Engenharia de Pavimentos da Universidade Federal de Campina Grande. E os ensaios reológicos e de energia de fratura do ligante (BFE) foram realizados no Departamento de Transportes da Flórida (EUA), com ligante PG 67-22. No fluxograma apresentado na Figura 11 estão apresentados os procedimentos seguidos na metodologia, onde os ensaios com PG 67-22 estão apresentados em caixa tracejada. A seguir está apresentada a ordem de realização dos ensaios.

Ensaio com ligante Replan PG64-XX:

- (i) Mistura de ligante asfáltico com polímeros;
- (ii) Envelhecimento à curto prazo RTFO;
- (iii) Ensaios de caracterização empíricos;
- (iv) Escolha da composição ideal conforme desempenho nos ensaios empíricos;
- (v) Caracterização dos agregados;
- (vi) Dosagem Superpave para produção de corpos de prova;
- (vii) Ensaios mecânicos em corpos de prova;

Ensaio com ligante PG67-22:

- (viii) Mistura de ligante asfáltico com polímeros;
- (ix) Envelhecimento à curto prazo RTFO e longo prazo PAV;
- (x) Ensaios reológicos e de energia de fratura do ligante.



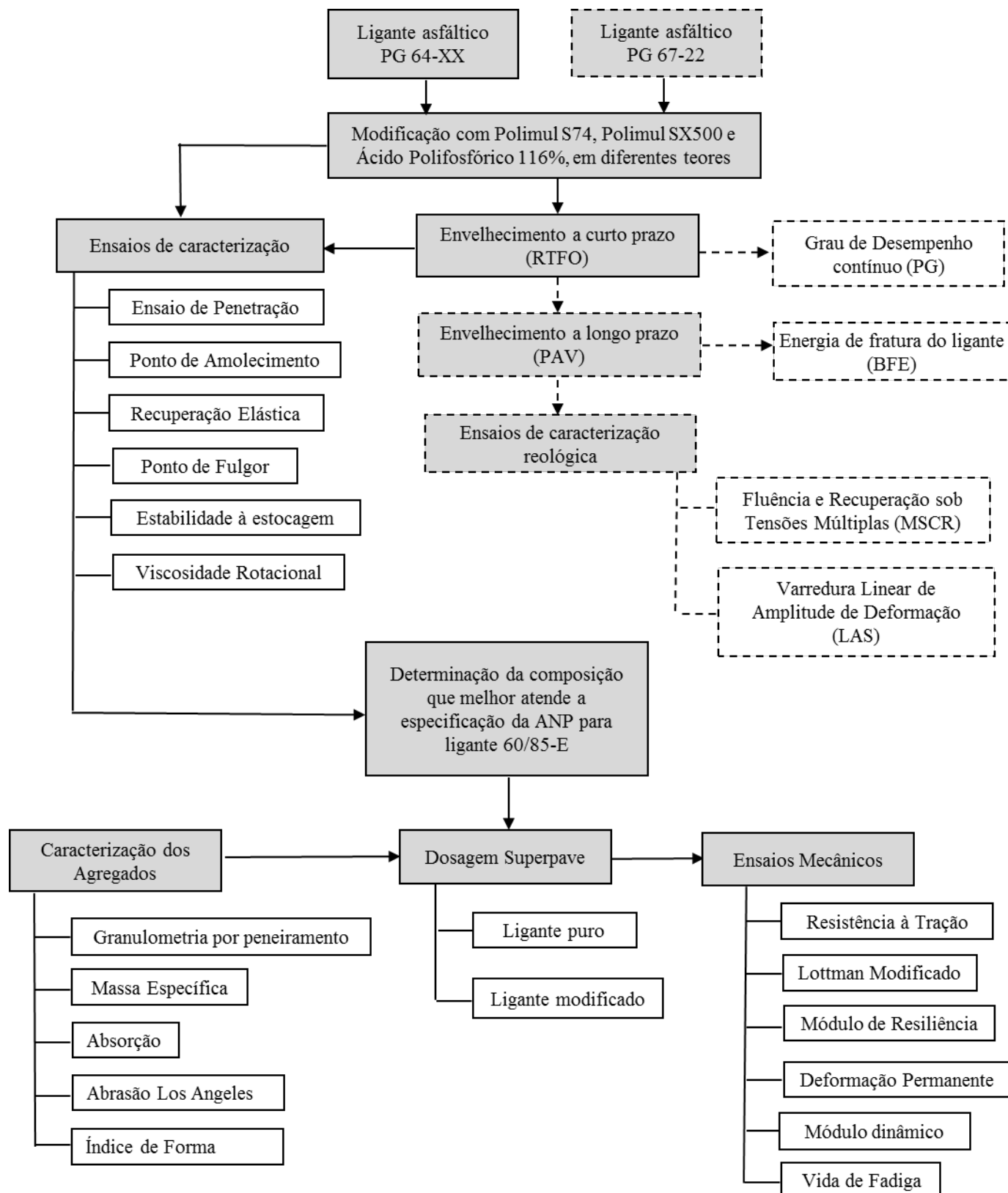


Figura 11. Fluxograma de ensaios.

\*- - - - - ensaios realizados com ligante PG 67-22 na Universidade da Flórida-EUA

### 3.2.1. Formulação dos ligantes asfálticos com os modificadores

Com o intuito de determinar os teores de polímero ideais para modificação do ligante asfáltico, utilizou-se como parâmetro as especificações da resolução nº 32 de 21 de setembro de 2010 da Agência Nacional de Petróleo (ANP) – Regulamento Técnico ANP nº 04/2010 para ligantes asfálticos elastoméricos. Diante do objetivo principal deste trabalho – da utilização de polímeros para produção de um asfalto elastomérico – foi tomado como limites de especificação o ligante caracterizado como 60/85-E como parâmetro norteador de suas propriedades. As especificações podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3. Limites da resolução nº 32 da Agência Nacional de Petróleo (ANP) do Brasil para ligantes 60/85-E.

| <i>Ensaio na amostra</i>   | <i>Métodos</i> | <i>Limites</i> |
|--|----------------|----------------|
| Penetração 25°C, 5s, 100g, dmm                                       | NBR 6576       | 40-70          |
| Ponto de Amolecimento mín., °C                                       | NBR 6560       | 60             |
| Viscosidade Brookfield a 135°C, <i>spindle</i> 21, 20 rpm, máx, cP   | NBR 15184      | 3000           |
| Viscosidade Brookfield a 155°C, <i>spindle</i> 21, 50 rpm, máx., cP  | NBR 15184      | 2000           |
| Viscosidade Brookfield a 175°C, <i>spindle</i> 21, 100 rpm, máx., cP | NBR 15184      | 1000           |
| Ponto de Fulgor, mín   | NBR 11341      | 235            |
| Ensaio de separação de fase, máx., °C                                | NBR 15166      | 5              |
| Recuperação elástica a 25°C, 20 cm, mín., %                          | NBR 15086      | 85             |
| Varição de massa, máx., %  | ASTM D2872     | 1              |
| Varição do Ponto de Amolecimento, °C, máx.                           | NBR 6560       | -5 a +7        |
| Percentagem de Penetração original, mín.                             | NBR 6576       | 60             |
| Percentagem de Recuperação Elástica Original a 25 °C, mín            | NBR 15086      | 80             |

#### 3.2.1.1. Determinação do teor de polímero reativo e ácido

Pesquisas realizadas utilizando terpolímero RET na modificação de ligantes asfálticos recomendam que o teor de RET deve estar na faixa de 1,5 a 2,5% por peso de material para que apresente propriedades elásticas sem que ocorra gelificação do ligante. Para o polímero reativo Polimul S74® fornecido pela PRANA Petroquímica, com base em pesquisa bibliográfica (Bulatović *et al.*, 2014; Polacco *et al.*, 2015) e experiências realizadas (Gama *et al.*, 2016; Varela *et al.*, 2016) o teor utilizado foi de 1,8% por peso de ligante asfáltico. De forma a otimizar o uso do Polimul S74 para adequação aos requisitos da especificação da ANP para ligantes 60/85-E, foi utilizado ácido polifosfórico nos teores de 0,15% e 0,30% por peso como

catalisador da reação entre o Polimul S74 e o ligante asfáltico. O ácido polifosfórico foi adicionado também isoladamente como modificador nestes mesmos teores.

### 3.2.1.2. Determinação do teor de poliolefina

O Polimul SX500® foi utilizado como co-modificador para o ligante modificado com Polimul S74® e como modificador isoladamente. A utilização deste polímero se deu nos teores de 0,1%, 0,3% e 0,5% (Rosa Júnior, 2015; Gama *et al.*, 2016; Varela *et al.*, 2016) por peso de ligante. Isoladamente como modificador, a poliolefina foi adicionada – apenas a nível de observação – no teor de 0,3% por peso de ligante asfáltico. Os teores de 0,1% e 0,5% não foram testados nestas condições por apresentarem, em geral, o mesmo comportamento que 0,3%, pois estes são considerados teores muito baixos para poliolefinas (Polacco *et al.*, 2015).

### 3.2.1.3. Determinação das composições de mistura

Para avaliar as propriedades do ligante modificado com o Polimul S74® isoladamente, e combinado com os outros modificadores, as composições foram divididas em 5 grupos conforme tabela 4.

Tabela 4. Teores de polímeros utilizados na modificação do ligante asfáltico em porcentagem por peso de mistura.

| Amostra | Polimul S74 | Polimul SX 500 | PPA 116% | Ligante Asfáltico |
|---------|-------------|----------------|----------|-------------------|
| A       | -           | -              | -        | 100%              |
| B       | -           | -              | 0,15%    | 99,85%            |
| C       | -           | -              | 0,30%    | 99,70%            |
| D       | 1,80%       | -              | -        | 98,20%            |
| E       | 1,80%       | -              | 0,15%    | 98,05%            |
| F       | 1,80%       | -              | 0,30%    | 97,90%            |
| G       | -           | 0,30%          | -        | 99,70%            |
| H       | 1,80%       | 0,30%          | -        | 97,90%            |
| I       | 1,80%       | 0,30%          | 0,30%    | 97,60%            |
| J       | 1,80%       | 0,10%          | 0,15%    | 97,95%            |
| K       | 1,80%       | 0,30%          | 0,15%    | 97,75%            |
| L       | 1,80%       | 0,50%          | 0,15%    | 97,55%            |

Os grupos foram denominados de “A” a “L” conforme detalhado na Tabela 4: (i) Ligante puro, denominado “A” utilizado como base para verificação do efeito dos modificadores; (ii) Amostras “B” e “C” adicionando apenas PPA; (iii) amostras “D”, “E” e “F” adicionando 1,8% por peso de Polimul S74® e adicionando diferentes

teores e de PPA; (iv) amostras “G”, “H” e “I” fixando 0,3% de Polimul SX500® e adicionando Polimul S74 com e sem PPA; e (v) “J”, “K” e “L” fixando 1,8% de Polimul S74® e 0,15% PPA e variando o teor de Polimul SX500®.

A mistura dos polímeros com o ligante asfáltico foi realizada em laboratório utilizando um agitador mecânico com rotação de 500rpm. O ligante asfáltico foi aquecido a uma temperatura entre 160-165°C e essa temperatura mantida durante todo o processo, tomando-se o cuidado para não atingir temperaturas superiores a 175°C. A adição dos polímeros se deu na ordem apresentada na Tabela 5, respeitando os tempos de mistura especificados.

Tabela 5. Tempos de mistura dos polímeros Polimul S74, Polimul SX500 e PPA116%

| Amostra | Polimul S74 | Polimul SX 500 | PPA 116% |
|---------|-------------|----------------|----------|
| A       | -           | -              | -        |
| B       | -           | -              | 30min    |
| C       | -           | -              | 30min    |
| D       | 1h          | -              | -        |
| E       | 1h          | -              | 30min    |
| F       | 1h          | -              | 30min    |
| G       | -           | 30min          | -        |
| H       | 1h          | 30min          | 30min    |
| I       | 1h          | 30min          | 30min    |
| J       | 1h          | 30min          | 30min    |
| K       | 1h          | 30min          | 30min    |
| L       | 1h          | 30min          | 30min    |

Após o processo de mistura, os ligantes com adição de Polimul S74® foram deixados em um período de cura realizado em estufa a 160°C por 12 horas, para simulação do processo industrial de espera para aplicação em campo (Pérez-Lepe *et al.*, 2007; Jasso *et al.*, 2015). Após o processo de cura os ligantes foram ensaiados de acordo com os métodos conforme Fluxograma apresentado anteriormente na Figura 11.

### 3.2.2. Envelhecimento de ligantes asfálticos

Envelhecimento de um ligante asfáltico pode ser definido como sendo o processo de endurecimento que este sofre durante a estocagem, usinagem, aplicação e em serviço, responsável pela alteração de suas características físicas, químicas e reológicas que causam um aumento na sua consistência. Estes testes avaliam propriedades relacionadas a durabilidade do ligante asfáltico, uma vez que o

envelhecimento a curto prazo ocorre durante mistura com agregados e aplicação, e o envelhecimento a longo prazo, durante a vida de serviço do pavimento.

### **3.2.3. Envelhecimento a curto prazo**

O envelhecimento de curto prazo é decorrente da usinagem, transporte, distribuição e compactação da mistura asfáltica na pista. Durante estas etapas, o ligante asfáltico é exposto à altas temperaturas e grande superfície de exposição. O ensaio que realiza a simulação do envelhecimento do ligante asfáltico por oxidação e evaporação a curto prazo é o *Rolling Thin Film Oven Test* (RTFO) regido pela ASTM D2572/2010. O efeito desse envelhecimento é avaliado com base nas alterações das propriedades medidas antes e após o procedimento e pela porcentagem de massa antes e após o processo.

Neste ensaio, oito recipientes cilíndricos de vidro contendo 35 gramas de ligante são fixados em uma prateleira vertical rotativa. Durante o teste, o ligante asfáltico flui continuamente em volta da superfície interna de cada recipiente, como uma película relativamente fina (1,25 mm) com ar pré-aquecido periodicamente soprado dentro de cada jarro de vidro. A amostra literalmente rola no recipiente de vidro durante 85 minutos à temperatura de 163°C com ventilação. Após este procedimento, é possível submeter o ligante asfáltico residual a vários ensaios, como penetração, ponto de amolecimento, ductilidade, viscosidade, etc, além da obtenção da perda de massa.

### **3.2.4. Envelhecimento a longo prazo**

O ligante asfáltico próximo à superfície do revestimento endurece mais rapidamente do que aquele no interior da camada asfáltica. O constante contato entre o ligante asfáltico e o oxigênio, as altas temperaturas na superfície do revestimento e a foto-oxidação do ligante asfáltico devido à radiação ultravioleta, são os responsáveis por tal ocorrência. O ensaio que simula o envelhecimento oxidativo ao longo da vida útil do pavimento é o *Pressure Aging Vessel* (PAV), que consiste em um vaso de envelhecimento sob pressão que simula o endurecimento oxidativo do ligante, podendo simular vidas de serviço de até 15 anos. Este ensaio é regido pela norma ASTM 6521/2013, neste caso, uma parcela da amostra de RTFO é submetida a envelhecimento a 100°C durante 20 horas em um vaso pressurizado

com ar sob pressão de 2,10MPa. Após esse procedimento, as amostras são levadas à estufa de vácuo a 170°C a 15kPa por 30min. Após os condicionamentos, os ensaios de interesse são realizados.

### **3.2.5. Ensaio com o ligante PG 64-XX**

#### **3.2.5.1. Ensaio de penetração**

O ensaio é regido pelas normas DNIT-ME 155/2010 ou NBR 6576/2007 que classifica o ligante asfáltico quanto a sua dureza. Ele consiste em determinar a profundidade, em décimos de milímetros, que uma agulha de 100g penetra verticalmente, durante 5 segundos em uma amostra de ligante a uma temperatura de 25°C. O ensaio de penetração foi realizado em duplicata, com 5 furos em cada amostra, os resultados são a média desses valores com discrepância máxima de 15%.

#### **3.2.5.2. Ponto de amolecimento**

Este ensaio é regido pela norma DNIT ME 131/2010 ou NBR 6560/2008. O ponto de amolecimento é a mais baixa temperatura na qual uma esfera metálica padronizada pesando em média 3,50g, atravessa um anel também padronizado e cheio com o material betuminoso, percorrendo uma distância de 25,4mm, sob condições especificadas. O ponto de amolecimento refere-se à média das temperaturas em que as duas esferas envolvidas pelo ligante asfáltico deslocam-se para baixo e tocam a placa de fundo. O ensaio de ponto de amolecimento foi realizado em duplicata, com 2 esferas em cada amostra, os resultados são a média desses valores com discrepância máxima de 15%.

#### **3.2.5.3. Recuperação elástica**

Recuperação elástica é uma medida da capacidade de retorno elástico do ligante asfáltico, após interrupção da tração mecânica especificada à velocidade de 5cm/min e à 25°C. Este ensaio é utilizado como uma medida classificatória para ligantes elastoméricos e é um meio eficaz para identificação da presença de polímero elastomérico no ligante asfáltico. Ligantes puros possuem recuperação elástica próximo de zero e a adição de polímeros pode elevar o valor de recuperação elástica a cerca de 90%.

O ensaio é preconizado pela norma DNIT ME 130/2010 ou NBR 15086/2006. A amostra de ligante asfáltico é tracionada numa distância de 20cm a uma velocidade de 5cm/min. Após a tração, a amostra é seccionada ao meio e observa-se após 60 min a distância de retorno elástico obtida. A recuperação elástica é dada pela relação em porcentagem, da distância inicial e final após a recuperação. O ensaio de recuperação elástica foi realizado em triplicata, e os resultados são a média desses valores com discrepância máxima de 15%.

#### **3.2.5.4. Ponto de Fulgor**

Ponto de Fulgor (DNER ME 148/94) é a menor temperatura na qual os vapores emanados durante o aquecimento do material betuminoso se inflamam quando sobre ele passa uma chama sob determinadas condições. Esse ensaio tem por finalidade evitar acidentes de trabalho e verificar possível contaminação do cimento asfáltico com asfalto diluído. Alguns estudiosos acham que os ligantes asfálticos com elevado ponto de fulgor têm elevada durabilidade, embora não esteja ainda perfeitamente comprovado. De maneira geral os ligantes têm Ponto de Fulgor normalmente superior a 230°C. Portanto, a sua contaminação com o asfalto diluído diminui sensivelmente a temperatura de inflamação do ligante e reflete-se também, na aptidão à compactação da mistura betuminosa.

#### **3.2.5.5. Estabilidade à estocagem**

A separação de fase é uma das grandes questões que determinam a aptidão de um polímero para ser utilizado como modificador. Se há indícios de que ao ser estocado em elevada temperatura a fase polimérica tende a migrar para o topo ou base do tanque, uma amostra heterogênea é gerada e pode ser incompatível para aplicações em campo. A verificação quanto à estabilidade ao armazenamento de ligantes asfálticos modificados com polímero é verificada por do método normativo DNIT-ME 384/1999 ou NBR 15166/2004, que consiste em colocar a amostra modificada em um tubo padrão com 500 mL e, após 72 horas em estufa a 163°C, determinar os pontos de amolecimento de amostras retiradas no topo e na base do recipiente. A estabilidade a estocagem é dada diferença das temperaturas entre os pontos de amolecimento do topo e da base.

### 3.2.5.6. Viscosidade rotacional

Medidas de viscosidade são importantes na caracterização dos ligantes asfálticos puros e modificados, pois fornecem informações sobre as propriedades de processamento, mistura e lançamento do ligante, até sua aplicação em serviços de pavimentação. O ensaio para determinar a viscosidade dos ligantes asfálticos foi realizado em um viscosímetro rotacional do tipo Brookfield, modelo DVII+ acoplado a um controlador de temperatura Thermosel.

O equipamento tem como finalidade determinar as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos convencionais e modificados durante o manuseio e a usinagem da mistura asfáltica a altas temperaturas. A viscosidade é medida por meio do torque necessário para girar uma haste de prova (*spindle*) imersa na amostra de asfalto. O ensaio é regido pela norma ABNT NBR 15184/2007, considerando as temperaturas de 135°C, 150°C e 177°C e velocidades de 20, 50 e 100rpm, respectivamente.

### 3.2.6. Dosagem Superpave

A metodologia Superpave (*Superior Performing Asphalt Pavements*) foi desenvolvida pelo *Strategic Highway Research Program* (SHRP). A principal finalidade é atender e minimizar a deformação permanente, trincas por fadiga e variação de temperatura. Segundo Cominsky *et al.* (1994) o objetivo desta metodologia é desenvolver uma mistura econômica de ligante asfáltico e agregado que alcance um nível de desempenho compatível com as demandas de tráfego, ambiente e estrutura do pavimento. O procedimento consiste, basicamente, em estimar o teor de projeto de ligante asfáltico por meio da fixação do volume de vazios, conhecendo-se a granulometria, massa específica e absorção dos materiais disponíveis. Neste trabalho, entende-se o procedimento de dosagem como parte da metodologia, portanto, os resultados de caracterização de agregados para dosagem, assim como o procedimento serão apresentados como etapas metodológicas.

#### 3.2.6.1. Caracterização dos agregados

Os ensaios de caracterização dos agregados foram realizados segundo as normas descritas na Tabela 6.



Tabela 6. Ensaios de caracterização dos agregados

| Ensaio   | Norma          |
|--|----------------|
| Granulometria por peneiramento                 | DNIT-ME 083/98 |
| Massa específica e absorção do agregado graúdo | DNIT-ME 081/98 |
| Massa específica e absorção do agregados miúdo | NBR NM 52/2002 |
| Absorção                                       | DNIT-ME 081/98 |
| Abrasão Los Angeles                            | DNIT-ME 035/98 |
| Índice de forma                                | DNIT-ME 086/94 |

O ensaio de granulometria dos agregados utilizados nesta pesquisa foi realizado segundo a norma DNIT-ME 083/98, com peneiras de malhas de abertura 0,075mm, 0,18mm, 0,42mm, 2,0mm, 4,8mm, 9,5mm, 12,7mm e 19,1mm. O material utilizado foi colocado em estufa a 110°C por 4 horas para a retirada da umidade e o peneiramento foi realizado manualmente. A Figura 12 e Tabela 7 apresentam a distribuição dos tamanhos das partículas dos grãos dos agregados.

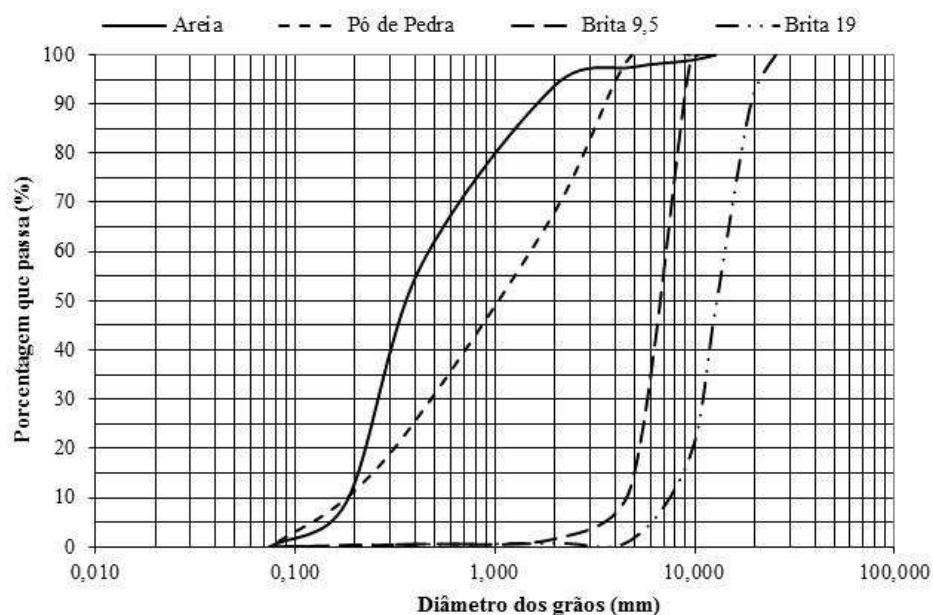


Figura 12. Curva de distribuição granulométrica dos agregados

A curva de granulometria representa a distribuição, em porcentagem, dos diversos tamanhos de grãos, e a determinação das dimensões das partículas do agregado e de suas respectivas porcentagens de ocorrência. Por meio da análise granulométrica é possível obter conhecimento sobre cada agregado isoladamente, para compor a mistura ideal para o dimensionamento do pavimento. Observa-se que as curvas das britas 9,5 e 19 possuem características de graduação uniforme, com grande maioria dos agregados apresentando mesma faixa de tamanho dos grãos. O

pó de pedra apresenta graduação contínua, com maior diversificação do tamanho das partículas. A areia possui graduação aberta, entre partículas graúdas ou miúdas.

Tabela 7. Distribuição granulométrica por peneiramento dos agregados.

| Diâm. (mm) | % Passa |             |              |             |
|------------|---------|-------------|--------------|-------------|
|            | Areia   | Pó de Pedra | Brita N° 9.5 | Brita N° 19 |
| 25.40      | 100.00  | 100.00      | 100.00       | 100.00      |
| 19.10      | 100.00  | 100.00      | 100.00       | 90.03       |
| 12.70      | 100.00  | 100.00      | 100.00       | 48.30       |
| 9.50       | 98.87   | 100.00      | 98.52        | 18.53       |
| 4.80       | 97.46   | 99.81       | 12.37        | 1.39        |
| 2.00       | 93.79   | 68.20       | 1.68         | 0.75        |
| 0.42       | 56.57   | 26.80       | 0.56         | 0.52        |
| 0.18       | 9.01    | 9.88        | 0.27         | 0.29        |
| 0.07       | 0.00    | 0.00        | 0.00         | 0.00        |

### 3.2.6.1.1. Massa específica e absorção

Na Tabela 8 estão inseridos os valores de massa específica real e aparente, e absorção dos agregados. Os valores de densidade real e aparente dos agregados foram realizados com duas repetições, e se encontraram dentro os valores reportados na literatura para cada tipo de material.

Tabela 8. Massas específicas aparente, real e absorção dos agregados.

| Agregado    | Massa específica aparente ( $G_{sb}$ ) ( $g/cm^3$ ) | Massa específica real ( $G_{sa}$ ) ( $g/cm^3$ ) | Absorção (%) | Índice de Forma | Abrasão Los Angeles (%) |
|-------------|---|---|--------------|-----------------|-------------------------|
| Brita #19   | 2.64  | 2.68  | 0.54         | 0,86            | 37,06%                  |
| Brita #9,5  | 2.64  | 2.72  | 0.44         | 0,75            | 44,50%                  |
| Areia       | 2.30  | 2.32  | 0.30         | -               | -                       |
| Pó de pedra | 2.26  | 2.25  | 0.24         | -               | -                       |

A metodologia Superpave os dados de massa específica aparente ( $G_{sb}$ ) e Real ( $G_{sa}$ ) são utilizados na determinação do teor de projeto de ligante asfáltico na dosagem Superpave. A absorção da brita 19mm foi de 0,54% e de 0,44% para a brita 9,5mm. A norma 031/2006 ES do DNIT para pavimentos flexíveis não cita valores de absorção para os agregados. No entanto, a absorção de ligante asfáltico pelo agregado pode influenciar positivamente no fenômeno da adesividade, se a absorção ocorrer em pequena magnitude, melhora o intertravamento mecânico da mistura; por outro lado, se a absorção for muito alta, há diminuição da espessura da película de ligante asfáltico sobre o agregado, tornando a mistura mais suscetível à ação deletéria da água e aumento do consumo de ligante asfáltico. Os agregados

gráudos foram submetidos ao ensaio de abrasão Los Angeles e atenderam ao mínimo de 50% da DNIT 081/98.

Em relação ao índice de forma, segundo a norma DNIT-ME 086/94, a importância de conhecer a forma das partículas dos agregados graúdos se dá pelo fato que elas influem diretamente na trabalhabilidade e resistência ao cisalhamento das misturas asfálticas além de mudar a energia de compactação necessária para chegar a uma certa densidade. Partículas irregulares ou de forma angular geralmente apresentam melhor intertravamento entre os grãos compactados. A norma aponta que o agregado tem que ter um índice de forma mínimo de 0,5. Desta forma, conforme apresentado na Tabela 8, ambos os agregados apresentaram forma dentro padrões de qualidade sugeridos.

### 3.2.6.2. Procedimento de dosagem

O Fluxograma da

Figura 13 ilustra os procedimentos para a dosagem Superpave seguidas nesta pesquisa. Foram realizadas duas dosagens: uma para o ligante puro e outra para o ligante modificado. O primeiro passo da dosagem Superpave compreende a escolha de três composições granulométricas com os agregados disponíveis (Brita 19mm, Brita 12,5mm, Areia, Pó de Pedra e *Filler*). Foram uma graúda (ou superior), uma intermediária e uma miúda (ou inferior) dentro da Faixa C de granulometria do DNIT, incluindo os conceitos de Pontos de Controle e Zonas de restrição (Asphalt Institute, 2001).

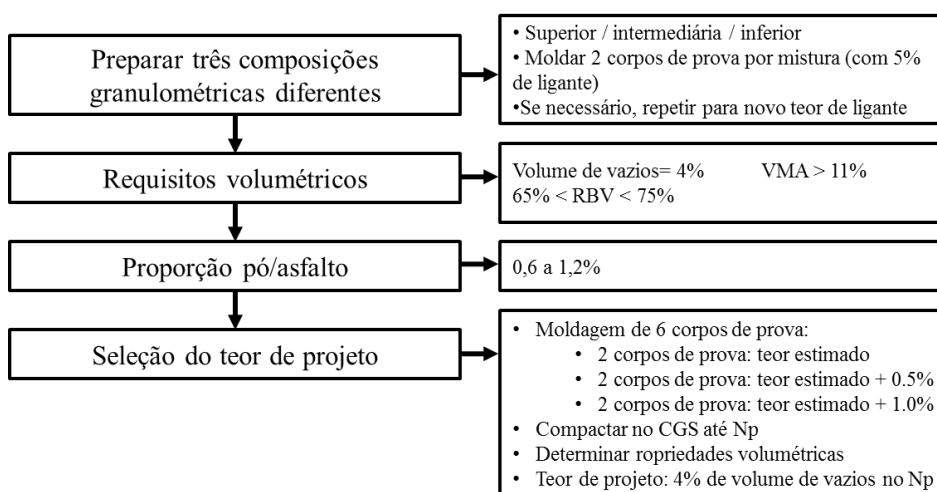


Figura 13. Fluxograma da Dosagem Superpave (Fonte: Bernucci *et al.*, 2007)

A premissa principal da dosagem Superpave é que a quantidade de ligante usada deve ser tal que a mistura atinja 4% de vazios no número de giros do projeto. Caso isso não ocorra nas misturas experimentais feitas inicialmente, é realizada uma estimativa do teor de ligante que deverá atender esta exigência. Por este método, é facultado ao projetista escolher qual das misturas testadas, entre as três composições granulométricas, melhor atende os critérios das propriedades volumétricas especificadas para o projeto. A compactação dos corpos de provas foi realizada por amassamento com o auxílio do compactador giratório segundo a norma ASTM D 6925/09 (*Standard Test Method for Preparation and Determination of the Relative Density of Hot Mix Asphalt (HMA) Specimens by Means of the Superpave Gyratory Compactor*).

Com os dados de massa específica real e aparente dos agregados, do ligante e a massa específica máxima medida da mistura (Gmm), é feita a determinação do teor de ligante inicial para confecção dos corpos de prova. Primeiramente é feito o cálculo da massa específica efetiva da composição de agregados (Gse) considerando a máxima absorção de ligante pelos vazios dos agregados (Equação 15):

$$G_{se} = G_{sb} + F_a \times (G_{sa} - G_{sb}) \quad (15)$$

Onde:

$G_{sb}$  = Massa específica aparente da composição de agregados ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

$F_a$  = Fator de absorção;

$G_{sa}$  = Massa específica real da composição de agregados ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

O segundo passo consiste em calcular o volume de ligante absorvido ( $V_{la}$ ) (Equação 16):

$$V_{la} = \frac{P_{ag} \times (1 - V_v)}{\left(\frac{P_l}{G_l} + \frac{P_{ag}}{G_{se}}\right)} \times \left(\frac{1}{G_{sb}} - \frac{1}{G_{se}}\right) \quad (16)$$

Onde:

$P_{ag}$  = percentual de agregados na mistura (% em massa) dado por  $(1 - P_l)$ ;

$V_v$  = Volume de vazios (%);

$P_l$  = Teor de ligante (% em massa);

$G_l$  = Massa específica do ligante ( $\text{g/cm}^3$ );

Após isso, é calculado o volume de ligante efetivo ( $V_{le}$ ), dado pela Equação 17:

$$V_{le} = 0,081 - 0,02931 \times \ln(TMN) \quad (17)$$

Onde:

TMN = Tamanho máximo nominal de peneira para a composição dos agregados.

O passo seguinte está em calcular a massa de agregado ( $M_{ag}$ ) (Equação 18):

$$M_{ag} = \frac{P_{ag} \times (1 - V_v)}{\left(\frac{P_l}{G_l} + \frac{P_{ag}}{G_{se}}\right)} \quad (18)$$

A estimativa do teor de ligante inicial é feita então, de acordo com a Equação 19.

$$P_{li} = \left[ \frac{G_l \times (V_{le} + V_{la})}{G_l \times (V_{le} + V_{la}) + M_{ag}} \right] \quad (19)$$

As misturas devem ser compactadas da seguinte maneira: i) 2 corpos de prova compactados no  $N_i$  igual a 8 giros, sendo que esse número de giros serve como parâmetro para medir a compatibilidade da mistura, uma vez que misturas compactadas rapidamente tendem a ser instáveis quando sujeito a tráfego, e de acordo com NCAT (2009) misturas com 4% de vazios no  $N_p$  deveriam apresentar 11% de vazios no  $N_i$ ; ii) 2 corpos de prova compactados no  $N_p$  igual a 100 giros. Esse parâmetro refere-se ao número de giros de projeto onde a densidade deve ser compatível com a apresentada em campo e deve-se obter 4% de volume de vazios; iii) 2 corpos de prova compactados no  $N_m$  igual a 160 giros, que é o número máximo de rotações necessárias para produzir uma mistura com uma densidade que nunca se deve atingir em campo, nessa mistura o volume de vazios deve ser de pelo menos 2%. A compactação é realizada no CGS com pressão aplicada de 600kPa e o ângulo de rotação de  $1,25^\circ$  conforme a premissa do Superpave. A mistura, ainda

não compactada, permanece em estufa por um período de 2 horas antes da compactação de modo a simular o envelhecimento de curto prazo durante a usinagem (Bernucci *et al*, 2007).

Para o teor inicial de ligante são moldados 18 corpos de prova, para fazer a verificação do volume de vazios obtido, sendo 6 corpos-de-prova para cada curva granulométrica, divididos em dois corpos-de-prova para Ni, dois para Np e dois para Nm. Além do Vv são avaliados critérios como Gmb corrigido conforme Tabela 9, e %VAM (Volume de Agregado Mineral) que deve ser de 13,0 no mínimo (Equação 20).

Tabela 9. Gmb corrigidos e critérios

| <b>Gmb corrigido, %Gmm</b> | <b>Critério</b> |
|----------------------------|-----------------|
| %Gmm @ N inicial           | < 89            |
| %Gmm @ Nprojeto            | 96              |
| %Gmm @ Nmáximo             | < 98            |

O %VAM é dado pela Equação 20:

$$VAM = 100 - \frac{\%Gmm @ N_{projeto} \times Gmm \times P_{ag}}{Gsb} \quad (20)$$

Não sendo encontrado o volume de vazios de 4% com este teor inicial, faz-se uma estimativa do teor de ligante que alcançaria os 4% de Vv (Equação 21):

$$P_{l,estimado} = P_{li} - [0,4 \times (4 - Vv)] \quad (21)$$

O novo teor de ligante é então calculado. Com isso, consideram-se outros três teores, além do teor estimado: teor estimado  $\pm 0,5\%$  e  $+ 1\%$  de onde são moldados mais 6 corpos de prova para cada teor. Com esses teores, os corpos de prova são moldados no Nprojeto e medidos seu volume de vazios. O teor que atingir 4% de Vv é denominado o teor de projeto. Se após esta etapa ainda não for possível encontrar o volume de vazios de 4%, utiliza-se dos teores estimados  $\pm 0,5\%$  e  $+ 1\%$  e seus respectivos volumes de vazios e elabora-se uma curva teor de ligante em função do Vv, de onde é possível estimar um novo teor que atenda ao critério de 4%,e então, determinar o teor de projeto.

### 3.2.6.3. Determinação do teor de ligante

### 3.2.6.4. Proporções granulométricas

O processo de dosagem se inicia com a escolha de três composições granulométricas com os agregados disponíveis (Brita 19mm, Brita 9,5mm, Areia, Pó de Pedra e Fíler), sendo uma curva com composição graúda (ou superior), uma intermediária e uma miúda (ou inferior) dentro da Faixa C de granulometria do DNIT, incluindo os conceitos de Pontos de Controle e Zonas de restrição. Por este método é facultado que o projetista a escolha qual das misturas testadas, melhor atende aos critérios das propriedades volumétricas especificadas para o projeto. As curvas granulométricas superior, intermediária e inferior contêm as proporções de agregados mostradas na Tabela 10.

Tabela 10. Proporção de agregados para as curvas Superior, Intermediária e Inferior.

|                      | <b>Brita 19</b> | <b>Brita 9.5</b> | <b>Areia</b> | <b>Pó de pedra</b> | <b>Fíler</b> |
|----------------------|-----------------|------------------|--------------|--------------------|--------------|
| <b>Superior</b>      | 12%             | 25%              | 21%          | 40%                | 2%           |
| <b>Intermediária</b> | 21%             | 26%              | 14%          | 37%                | 2%           |
| <b>Inferior</b>      | 31%             | 25%              | 21%          | 23%                | 0%           |

### 3.2.6.5. Compactação dos corpos de prova e estimativa do teor de projeto

Com cada uma das composições granulométricas apresentadas anteriormente, foram moldados seis corpos de prova para serem compactados em compactador giratório com aplicação de pressão em 600kPa, ângulo de giro de 1,25° e número de giros baseado em diferentes níveis de compactação. Para os ligantes puro e modificado serem analisados em testes mecânicos, esta etapa da dosagem foi realizada utilizando o ligante asfáltico PG 64-XX puro (P) e o ligante modificado de asfalto modificado por polímero (AMP).

Neste caso, os ligantes possuem massa específica diferentes, sendo 1,02 g/cm<sup>3</sup> para o ligante puro e 1,06g/cm<sup>3</sup> para o modificado, além das temperaturas de usinagem e compactação. Para o ligante puro as temperaturas de usinagem e compactação foram de 116°C e 106°C respectivamente, e para o modificado de 157°C e 145°C. O teor inicial de ligante asfáltico para cada curva é estimado baseando-se nas massas específicas real ( $G_{sa}$ ) e aparente ( $G_{sb}$ ) de cada material. Os teores estimados para as dosagens

Tabela 11. Estimativa do teor de ligante inicial do ligante puro e modificado para as composições superior, intermediária e inferior.

|                                 |  | Curva Superior | Curva Intermediária | Curva Inferior |
|---------------------------------|--|----------------|---------------------|----------------|
| <b>Ligante Puro (P)</b>         | $G_{se}$ (g/cm <sup>3</sup> )                | 2.40           | 2.44                | 2.48           |
|                                 | $V_{la}$ (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ) | 0.004          | 0.004               | 0.005          |
|                                 | $V_{le}$ (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ) | 0.11           | 0.11                | 0.10           |
|                                 | $M_{ag}$ (g)                                 | 2.08           | 2.10                | 2.13           |
|                                 | $P_{li}$ (%)                                 | <b>5.3</b>     | <b>5.2</b>          | <b>4.8</b>     |
|                                 | $G_{mm}$ (g/cm <sup>3</sup> )                | 2.26           | 2.29                | 2.33           |
| <b>Ligante modificado (AMP)</b> | $G_{se}$ (g/cm <sup>3</sup> )                | 2.40           | 2.44                | 2.49           |
|                                 | $V_{la}$ (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ) | 0.004          | 0.004               | 0.002          |
|                                 | $V_{le}$ (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ) | 0.11           | 0.11                | 0.10           |
|                                 | $M_{ag}$ (g)                                 | 2.09           | 2.11                | 2.15           |
|                                 | $P_{li}$ (%)                                 | <b>5.5</b>     | <b>5.4</b>          | <b>4.9</b>     |
|                                 | $G_{mm}$ (g/cm <sup>3</sup> )                | 2.27           | 2.30                | 2.35           |

Conforme citado anteriormente, 6 corpos de prova foram produzidos para cada curva, sendo que dois foram moldados no Ni, dois no Np e dois no Nm para verificação dos parâmetros volumétricos e estimativa do teor de projeto. Os critérios a serem observados para aceitação da composição são: Volume de Agregado Mineral (VAM) maior que 13%, Relação Betume Vazios (RBV) entre 65% e 75%, %GmmNi menor que 89%, %GmmNp igual a 96% e %GmmNm menor que 98%.

Os teores estimados de ligante puro e modificado para atender ao às especificações Superpave a volume de vazios de 4% são de 4,6% de ligante asfáltico em mistura para o ligante puro e 4,9% de ligante asfáltico modificado, ambos trabalhando na faixa intermediária de granulometria. O teor real de ligante foi calculado consideram-se outros dois teores, além do teor estimado: teor estimado + 0,5% e + 1%, de onde são moldados mais seis corpos de prova para cada teor e calculadas as propriedades volumétricas.

Os gráficos da Figura 14 mostram os teores estimados e seus respectivos volumes de vazios calculados após a compactação no Np, com os três teores testados para cada ligante não se atingiu o volume de vazios de 4%, desta forma o teor de ligante foi estimado com base na equação da reta de cada curva e por fim, têm-se os teores de 5,0% de ligante asfáltico puro e 5,8% de ligante asfáltico



modificado para dosagem de corpos de prova. Na Tabela 12 estão destacados os valores de VAM, RBV e Gmm.

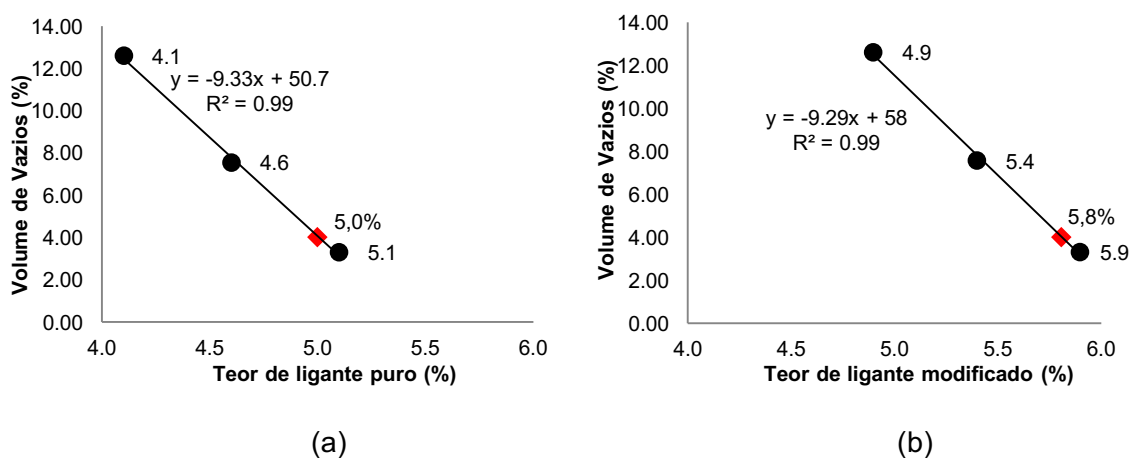


Figura 14. Teores de ligante puro e modificado e seus respectivos volumes de vazios

Tabela 12. Critérios de aceitação da dosagem

| Parâmetro                                 | Critério         | Puro  | AMP   |
|---|------------------|-------|-------|
| <b>VAM</b>                                | <b>&gt; 13%</b>  | 15,18 | 15,37 |
| <b>RBV</b>                                | <b>[65%,75%]</b> | 73,7  | 74,0  |
| <b>%G<sub>mm</sub>N<sub>inicial</sub></b> | <b>&lt; 89 %</b> | 87,65 | 85,72 |
| <b>%G<sub>mm</sub>N<sub>máximo</sub></b>  | <b>&lt; 98%</b>  | 97,08 | 96,72 |

Como pode-se observar na Figura 14 a mistura asfáltica confeccionada com AMP apresentou maior teor de ligante em relação ao ligante puro. De Cezaro Junior (2008) observou o mesmo em amostras de ligante modificado com borracha. Este fato pode ser explicado pela maior viscosidade do AMP que permite incorporar um maior teor de ligante na mistura, sem risco de exsudação nem deformação permanente. Segundo Spetch *et al.* (2006), há diferença expressiva de teores de ligante de projeto quando comparadas às misturas convencionais com as de ligante modificado. As misturas com asfalto borracha por exemplo, consomem em média 30% a mais ligante do que as misturas com ligante convencional. Este incremento é benéfico, aumentando a espessura do filme de ligante que recobre os agregados, melhorando a durabilidade e a resistência ao envelhecimento da mistura.

### 3.2.7. Ensaios mecânicos de concreto asfáltico

Tendo sido realizado o procedimento de dosagem do teor ótimo de ligante asfáltico para os ligantes asfáltico puro e modificado por meio da metodologia

Superpave, foram produzidos corpos de prova (CP) e suas propriedades mecânicas foram mensuradas a partir dos ensaios descritos a seguir.

### **3.2.7.1. Resistência à tração**

Dentre os ensaios de laboratório, usados na determinação de propriedades das misturas asfálticas quanto à sua deformabilidade, o mais difundido no Brasil é o ensaio de compressão diametral ou tração indireta. O ensaio, também denominado de *Brazilian Test*, proposto pelo prof. Luís Fernando Lobo Carneiro, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Uma das razões para o uso do ensaio de tração indireta é a reprodução de um estado biaxial de tensão, horizontais de tração e verticais de compressão, bastante similar ao que ocorre na camada de revestimento de um pavimento flexível. O teste é bastante empregado na atualidade para a medida da resistência à tração indireta de amostras de concretos asfálticos (Balbo, 2007). Este ensaio é realizado de acordo com a norma DNIT ME 138/94, em corpos-de-prova moldados com o teor ótimo de ligante asfáltico obtido por meio da metodologia de Dosagem Superpave.

O ensaio consiste primeiramente, na determinação da altura (h) e diâmetro (d) do CP, obtido a partir da leitura em 3 posições diferentes com um paquímetro. O CP é então, colocado com sua superfície cilíndrica entre dois frisos metálicos. A aplicação de carga acontece progressivamente com uma velocidade de deformação de  $0,8 \pm 0,1$  mm/s até que se dê a ruptura por separação das duas metades do CP segundo o plano diametral de carga. Com leitura realizada de força até a ruptura, é calculada a resistência máxima de tração da amostra, em MPa.

### **3.2.7.2. Dano por umidade induzida – Lottman modificado**

O método empregado para a avaliação da suscetibilidade ao dano por umidade das misturas asfálticas é o ensaios normalizado AASHTO T283, que avalia a tendência da sensibilidade à ação da água em curto e em longo prazo, respectivamente. Esse método avalia o dano por umidade de misturas asfálticas compactadas a partir da redução de uma propriedade mecânica, quando um CP é submetido à saturação parcial e a algum ciclo térmico, cuja função é descolar a película de asfalto do agregado provocada pelos efeitos do tráfego ou da ação de temperaturas diferenciais de congelamento e descongelamento dos materiais.

A norma preconiza que a mistura asfáltica seja compactada com 75 giros para resultar no volume de vazios de  $7\% \pm 1\%$ . Após a produção dos CPs e conhecidas as suas características volumétricas, eles são divididos em dois grupos, sendo um grupo, o de referência ou de controle, e outro, o condicionado, porque deve ser submetido à saturação parcial e condicionamento térmico. O condicionamento térmico da ASTM consiste em colocar CP parcialmente saturado (saturação por imersão em água sob pressão de 500 mmHg por 5 minutos), embalado em filme plástico e colocado em um saco plástico com 10 ml de água destilada e levado a um ciclo de congelamento. Em seguida, os CPs são submetidos a um banho a  $60^{\circ}\text{C}$  por 24 horas.

Após o condicionamento térmico os CPs têm sua temperatura estabilizada em  $25^{\circ}\text{C}$ , posteriormente é levado à ruptura no ensaio de tração por compressão diametral. A relação de resistência à tração é obtida pela razão entre a média da RT do grupo condicionado e a do grupo de controle. O valor de RRT é um indicador da suscetibilidade da mistura ao dano por umidade, assim, para a AASHTO, esse valor é de 80%.

### **3.2.7.3. Módulo de resiliência**

Para se efetuar a análise de deformabilidade da estrutura é necessário conhecer as relações tensão-deformação ou os módulos de deformação dos materiais que compõem as camadas, e o parâmetro considerado chave para o conhecimento do comportamento tensão-deformação de uma estrutura de pavimento é o módulo de resiliência (MR). Segundo Ponte *et al.* (2014), o MR é análogo ao módulo de elasticidade (E), sendo ambos definidos pela teoria da elasticidade. Os autores destacaram que de acordo com esta teoria, tanto o MR quanto o módulo de elasticidade possuem o mesmo conceito, sendo ambos representados pela razão entre a tensão e a deformação. A motivação para a diferenciação entre estes foram as discrepâncias entre a ordem de grandeza de deslocamentos dos materiais utilizados em pavimentação, em relação aos materiais elásticos comumente utilizados na engenharia.

Para avaliação da suscetibilidade térmica das misturas asfálticas foram realizados ensaios para obtenção do módulo de resiliência em diferentes

temperaturas, a saber: 10°C, 25°C e 40°C utilizando a carga de 10% e 30% da RT. O procedimento consistiu da aplicação de 100 ciclos de carregamento de magnitude fixa, com 1,0 segundo de duração, sendo cada ciclo constituído por um período de carregamento de 0,1 segundo e um período de repouso de 0,9 segundo.

O ensaio do Módulo de Resiliência foi realizado segundo as normas brasileira NBR 16018 e americana, ASTM D4123. A principal diferença entre as duas norma está na obtenção dos deslocamentos resilientes no tempo de descarregamento. A norma brasileira calcula o deslocamento resiliente instantâneo – dado pelo ponto na curva hiperbólica correspondente ao tempo da interseção (Figura 15) e a norma americana calcula o deslocamento resiliente total.

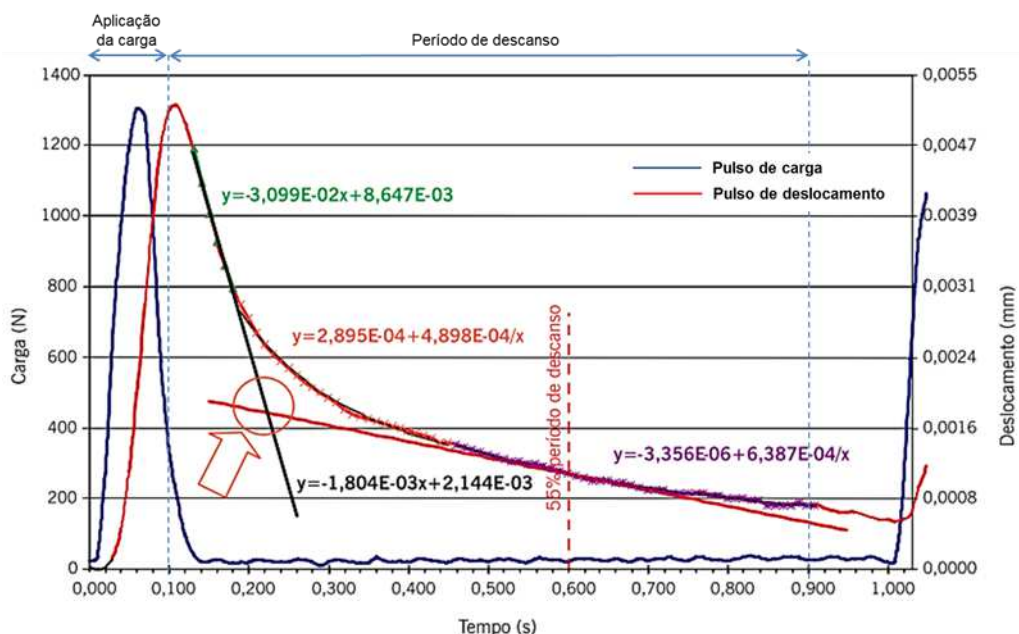


Figura 15. Regressões das porções de descarregamento do pulso de deslocamento (Fonte: Bernucci *et al.*, 2007)

O cálculo do deslocamento total consiste em medir-se o valor obtido através da média dos valores de deslocamento no período entre 85% e 95% do período de descanso, pelo pico de deslocamento. De posse destes dados, calcula-se o módulo de resiliência do material considerando o deslocamento instantâneo e pode-se também calcular um módulo com base no deslocamento total. Quanto mais próximos forem estes dois módulos, mais rápida é a recuperação elástica do material quando submetido à ação de cargas (Bernucci *et al.*, 2007). No caso de vias de elevado volume de tráfego, é importante que estes dois valores sejam o mais

próximo possível, podendo-se modificar o arranjo dos agregados ou a escolha do ligante para atender este requisito.

Por meio destes dados foi calculada a recuperação retardada (RR), dada como a recuperação que ocorre no período de descarregamento. Este parâmetro está indiretamente relacionado com a viscoelasticidade do material; com ele é possível detectar alterações de comportamento das misturas asfálticas quanto à forma de resposta resiliente e, inclusive, observar se um aumento de valor de MR implica em misturas asfálticas mais elásticas ou mais viscosas (Anitelli, 2013). O parâmetro é obtido a partir da Equação 22:

$$RR = \left( \frac{MR_I - MR_T}{MR_1} \right) \times 100 \quad (22)$$

Onde RR é a recuperação retardada, em %;  $MR_I$  é o módulo instantâneo (NBR), em MPa;  $MR_T$  é o módulo total (ASTM), em MPa.

#### **3.2.7.4. Módulo Dinâmico (ou complexo)**

A análise dos resultados de MR não permite uma modelagem apropriada dos fenômenos comumente associados aos pavimentos, por não considerar seu comportamento viscoelástico (Ponte *et al.*, 2014). Porém, este ainda é o parâmetro de rigidez mais difundido no Brasil, devido tanto à cultura de utilização desse parâmetro quanto ao alto valor de aquisição de equipamentos para obtenção do Módulo Dinâmico (MD). A principal diferença entre MR e MD é que o teste de MD usa aplicação de carregamento senoidal, enquanto que o MR usa carregamentos reversíveis com períodos de descanso. O ensaio de módulo complexo pode ser usado para determinar tanto as características elásticas quanto as propriedades viscoelásticas lineares do material.

O ensaio foi realizado de acordo com a norma americana ASTM D 3479, onde são prescritas as temperaturas de ensaio de 21,1°C e 37,8°C (70 e 100°F), bem como as frequências de carregamento para cada temperatura, de 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20 e 25Hz. O ensaio foi conduzido sob carregamento uniaxial de compressão de 3kPa em corpos-de-prova de 100mm de diâmetro por 150mm de altura.

### 3.2.7.5. Deformação permanente (*Flow Number*)

O ensaio de deformação pelo critério diametral (*Flow Number*) é um teste de medida de deformação permanente de misturas asfálticas. A deformação permanente pode ser afetada pela dureza do ligante, muito embora os testes de dureza não sejam suficientes para estimar este parâmetro. Este teste é originalmente realizado sob confinamento do corpo de prova, porém, quando não confinado é denominado de deformação permanente por carga repetida (RLPD). Nele, é possível simular o efeito da carga repetida de veículos pesados sobre a estrutura de um pavimento. Neste ensaio, é medido o parâmetro *Flow Number* (FN) que é o número de ciclos que o pavimento consegue suportar até que ocorra a fluência.

O teste foi realizado a uma temperatura de 60°C, e ciclos de carga compressiva de 200kPa são aplicados no corpo de prova dosado segundo a metodologia Superpave com 6 a 8% de volume de vazios. O carregamento é aplicado durante o período de 0,1s com repouso de 0,9s, até que seja atingido um número máximo de 10.000 ciclos ou uma deformação de 50.000 *microstrains*, o que acontecer primeiro.

### 3.2.7.6. Ensaio de fadiga

O ensaio de vida de fadiga consiste na definição do número de repetições de carga até a falha do corpo de prova. É feito por compressão diametral à tensão controlada (TC), sendo a carga aplicada a uma frequência de 1Hz por meio de um equipamento pneumático. Os níveis de aplicada são adotados na capacidade máxima do equipamento, de 4600N, portanto, tomando-se este valor como base, 3 níveis de porcentagem de tensão de RT menores do que este valor, em faixas de decréscimo de 5% foram adotadas.

O ensaio foi realizado na prensa UTM 25, mesmo equipamento utilizado para o ensaio de MR. A frequência de pulso aplicada foi de 1 Hz sendo 0,1s para a aplicação de carga senoidal e 0,9s de repouso. O critério de parada adotado foi de deformação axial de 4mm. O ensaio de fadiga foi realizado a temperatura controlada de 25° C em os corpos de prova alocados em uma câmara de controle de temperatura. Atualmente não existe um método preconizado para a realização deste

ensaio no Brasil, portanto, os procedimentos adotados foram baseados em experiências do grupo de pesquisa do Laboratório de Engenharia de Pavimentos da UFCG.

### 3.2.8. Ensaio com o ligante PG 67-22

#### 3.2.8.1. Energia de fratura do ligante (BFE)

O teste de energia de fratura do ligante - *Binder Fracture Energy* (BFE), foi desenvolvido por Roque *et al.* (2012) com o intuito de avaliar o potencial de tolerância à fissura do ligante asfáltico na faixa intermediária de temperatura (que corresponde a faixa entre 0 e 30°C). Este teste é capaz de mensurar a Densidade de Energia de Fratura (FED) que tem alta correlação com a resistência a fissuração de misturas asfálticas, que por sua vez é altamente influenciada pela resistência à fadiga do ligante asfáltico. Portanto, a análise de fratura baseado em tensão direta pode ser utilizada para prever o comportamento à fissura de ligantes em temperaturas intermediárias. O teste consiste na aplicação de tração em velocidade constante de 500mm/min em um corpo de prova a 15°C com dimensões conhecidas até a falha do material (Figura 16).

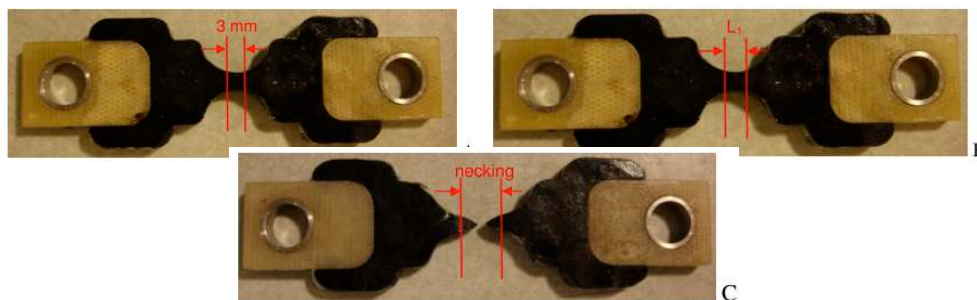


Figura 16. Amostra de ensaio *Binder Fracture Energy* (BFE) antes e após aplicação de tensão até a falha

A força e o deslocamento da amostra são medidos, com esses dados calcula-se a tensão verdadeira e deformação verdadeira na seção transversal central da amostra, onde a fratura se inicia e se propaga. O cálculo da deformação na seção transversal central ocorre conforme Figura 17 e Equação 23, onde se assume coeficiente de Poisson de 0,5:

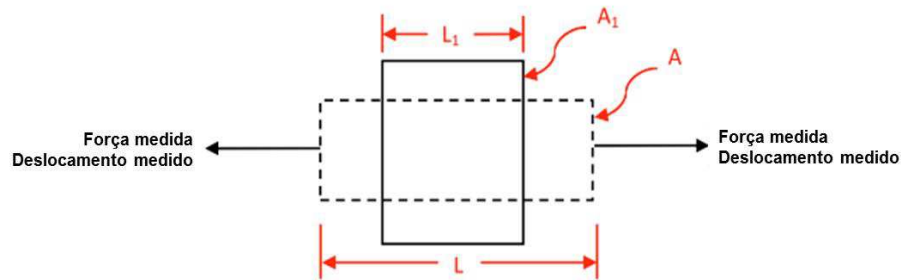


Figura 17. Cálculo da deformação da seção transversal

$$A \times L = A_1 \times L_1 \rightarrow A_1 = A \times \frac{L}{L_1} \quad (23)$$

Onde:

$A_1$  = Área da seção transversal central da amostra após primeiro pico de tensão,  $L_1$  = Comprimento do meio da amostra após primeiro pico de tensão,  $A$  = Área inicial da seção transversal central da amostra., e  $L$  = Comprimento inicial do meio da amostra igual a 3mm.

A tensão verdadeira após o primeiro pico é calculada conforme Equação 24 e a deformação verdadeira após o primeiro pico é calculada conforme Equação 25.

$$\sigma = \frac{F}{A_1} = \frac{F}{A \times \frac{L}{L_1}} \quad (24)$$

Onde:

$\sigma$  = Média da tensão verdadeira na seção transversal central após primeiro pico de tensão (psi),  $L_1$  = Comprimento do meio da amostra após primeiro pico de tensão, e  $F$  = Força medida em libras.

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{L_1}{L}\right) + \varepsilon_i \quad (25)$$

Onde:

$\varepsilon$  = Deformação verdadeira total após o primeiro pico de tensão,  $\varepsilon_i$  = Deformação verdadeira total no primeiro pico de tensão.

A curva tensão verdadeira *versus* deformação verdadeira é plotada. A Densidade de Energia de Fratura (FED) é calculada como sendo a área sob a curva até o último pico de tensão antes que ocorra falha. O valor de FED é a energia



acumulada pela amostra até que ocorra a falha. O teste foi realizado conforme a especificação FDOT BDK 977-27 (2012) em amostras envelhecidas com RTFO e PAV. O FED foi calculado pela média de três amostras com discrepância máxima de 15%.

### **3.2.8.2. Ensaios reológicos com PG 67-22**

#### **3.2.8.2.1. Grau de desempenho contínuo**

Na especificação Superpave os parâmetros  $G^*/\sin\delta$  e  $G^*\cdot\sin\delta$  são utilizados para determinação da temperatura do Grau de Desempenho (PG), que serve de controle da rigidez do asfalto. Especificamente o  $G^*/\sin\delta$  controla a rigidez a altas temperaturas, ou seja, determina a temperatura máxima para o asfalto assegurando que esse forneça resistência ao cisalhamento global da mistura, em termos de elasticidade a altas temperaturas. A escolha dessa temperatura tem como base o fato de que quando em serviço o pavimento é submetido a cargas cíclicas que tendem a deformá-lo, sendo que parte dessa deformação se torna permanente, pois está relacionada ao trabalho desenvolvido e não recuperado, que é dissipado em forma de calor.

A especificação ASTM D6373/15 determina temperaturas máximas padrão para análise do PG de ligantes que vão de 46°C a 82°C e são analisadas em intervalos de seis em seis graus Celsius, ou seja, se um ligante PG 64-22 tem temperatura máxima de 64°C, isto significa que esta foi a máxima temperatura do PG que atendeu aos requisitos de  $G^*/\sin\delta$  mínimo de 1,0kPa sem envelhecimento e 2,2kPa após RTFO. Acontece que as temperaturas de PG são medidas em intervalos, enquanto que, de acordo com a ASTM D7643/10 esta análise é feita de forma progressiva sem intervalos, e é determinada a real e máxima temperatura em que o ligante atende aos  $G^*/\sin\delta$  mínimos.

#### **3.2.8.2.2. Fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR)**

O parâmetro  $G^*/\sin\delta$  é utilizado para controle da deformação permanente do asfalto de acordo com a especificação Superpave, porém este parâmetro é avaliado dentro da região de viscoelasticidade linear do ligante, e as deformações no asfalto podem ocorrer fora desta região. Este ensaio foi realizado no DSR de acordo com a

especificação ASTM D7405/2015 usando geometria de placas paralelas de 25mm na temperatura máxima do PG do ligante puro.

Aplicou-se uma tensão controlada durante 1s, em uma amostra de asfalto, sendo retirada em seguida e permitindo que o material repouse por um tempo de 9s. Dois níveis de tensão foram aplicados, uma de 100Pa aplicada para os dez primeiros ciclos, simulando uma condição de tráfego normal, e uma segunda de 3200Pa, que simula a ação do tráfego intenso, com o objetivo de avaliar a capacidade do material em manter sua resposta elástica.

### **3.2.8.2.3. Varredura linear de amplitude de deformação (LAS)**

O teste de Varredura de Amplitude Linear (*Linear Amplitude Sweep* - LAS) foi proposto por Johnson and Bahia (2010) com o intuito de avaliar o comportamento a fadiga de ligantes asfálticos de forma acelerada utilizando a teoria do dano contínuo viscoelástico (VECD). A análise consiste em uma série de ciclos de carga que aumenta sistematicamente a amplitude de deformação sob frequência constante. Para este teste é utilizada a geometria de 8mm do DSR em amostra envelhecida com RTFO e PAV.

O teste é composto por duas etapas: varredura de frequência e varredura de amplitude. A varredura de frequência é designada para obter informações de propriedades reológicas do ligante asfálticos e a varredura de amplitude, mensura o dano sofrido pelo ligante. A frequência utilizada é de 10Hz, com aplicação inicial de 100 ciclos a 0,1% de deformação para determinar propriedades viscoelásticas lineares do material antes do dano. Cada ciclo de carga subsequente consiste em 100 ciclos, a uma taxa de aumento de 1% cada, até 30% de deformação.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo serão apresentados os resultados de caracterização do ligante asfáltico 50/70 de PG 64-XX. Com base nessa caracterização, e de acordo com a especificação nº 32 da ANP, foi escolhida a composição de polímeros ideal para prosseguir com os ensaios mecânicos. Os resultados de ensaios mecânicos são apresentados para corpos de prova dosados segundo a metodologia Superpave com o ligante puro (PG64-XX) e o modificado com polímero (AMP) na composição escolhida.

Posteriormente são apresentados os resultados dos ensaios realizados com o ligante PG 67-22 na Universidade da Flórida. Resultados de energia de fratura do ligante, assim como testes reológicos são apresentados. Por fim, é realizada uma análise geral do efeito dos polímeros como modificadores nos ligantes asfálticos.

Para uma melhor identificação das composições de polímeros, os resultados gráficos são apresentados com uma legenda referente à quantidade, em porcentagem por peso, de modificador adicionado.

### **4.1. Ensaios empíricos com ligante Replan 50/70 (PG 64-XX)**

#### **4.1.1. Ensaio de penetração**

O ensaio de penetração é um método empírico desenvolvido para avaliar a consistência do ligante, baseando-se na dureza do ligante asfáltico à temperatura de 25°C. O teste foi realizado com as amostras de ligante puro, modificado e após envelhecimento a curto prazo (RTFO). As amostras foram ensaiadas em duplicata, com quatro furos de penetração cada. Os resultados são a média desses valores e as discrepâncias podem ser visualizados no gráfico da Figura 18, em pontilhado estão os limites máximo e mínimo segundo a ANP nº32.

No que diz respeito ao parâmetro Penetração (PEN), a composição que menos afetou a dureza do ligante foi a D, com 1,8% de Polimul S74. O polímero elastomérico manteve o padrão de dureza do ligante asfáltico, porém, quando adicionado com PPA como catalisador, o valor de penetração tende a diminuir, e houve uma tendência de aumento dessa rigidez pelo aumento da adição de PPA ao

ligante modificado com S74. As amostras B e C, modificadas apenas com PPA, apresentaram diminuição nos valores de PEN, comprovando que o ácido polifosfórico, quando utilizado como modificador de ligantes asfálticos por si, é capaz de aumentar a dureza deste ligante (Kodrat *et al.*, 2007). A amostra G, modificada com 0,3% de HDPE se tornou mais rígida, pela característica do polímero – termoplástico – o efeito na modificação é geralmente pelo aumento da dureza do ligante.

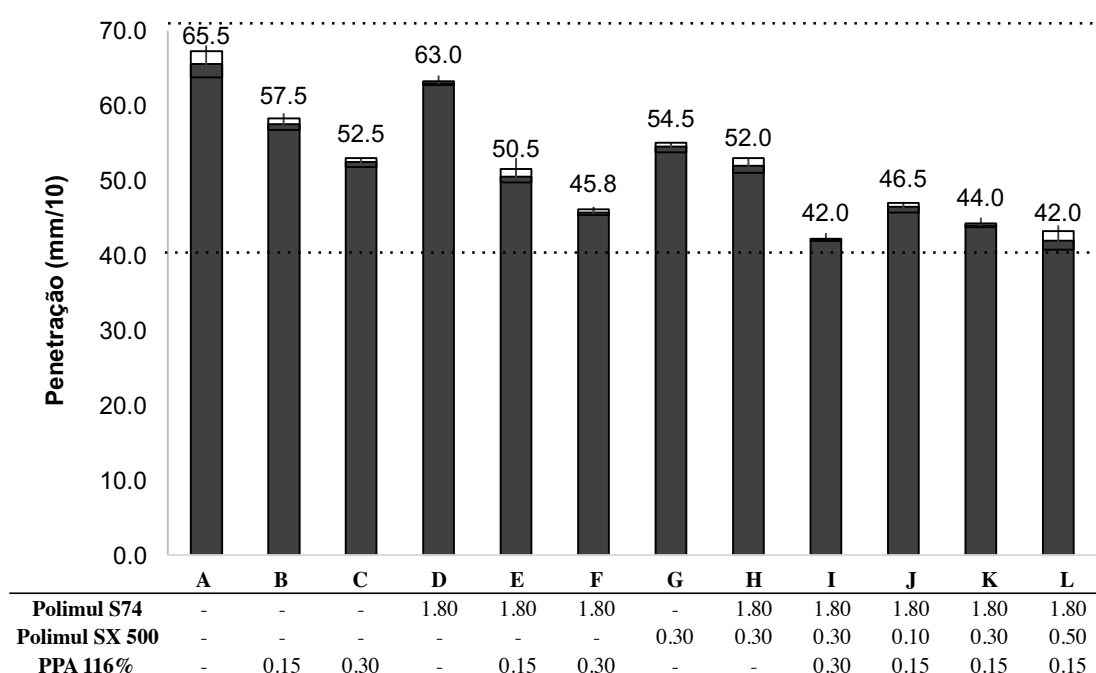


Figura 18 . Resultados do ensaio de penetração à 25°C

As amostras modificadas com a composição envolvendo S74, SX500 e PPA (amostras I, J, K e L) apresentaram maiores índices de dureza, apesar de todas atenderem ao mínimo especificado pela ANP para ligante elastomérico. A adição de SX500 aumenta a rigidez do ligante, que tem como resultado o aumento da resistência à deformação, conforme apontado por Polacco *et al.* (2015). As amostras com os maiores teores de PPA e SX500, I e L, respectivamente, apresentaram os menores valores de penetração à 25°C.

Em resumo, o ligante asfáltico tornou-se mais rígido com a adição de polímero, e quanto maior o teor, menor a penetração. Todavia, o polímero Polimul S74 foi o que menos influenciou na dureza. O PPA e PE, mesmo isoladamente, diminuiram a penetração do ligante. Este comportamento também foi observado

tanto por Jun *et al.* (2008) quanto por Topal (2010) para ligante modificado à base GMA ou pela funcionalização do polietileno de baixa densidade (GMA-g-LPDE). Quando aplicados em conjunto, houve uma redução mais significativa da penetração, todavia, os valores são aceitáveis conforme a ANP nº 32 para ligantes elastoméricos 60/85-E.

A modificação com polímero tende a reduzir a susceptibilidade à temperatura do ligante asfáltico. Misturas de asfalto com maior penetração são mais resistentes a baixa temperatura de fissuramento bem como a deformação permanente (Topal, 2010). Portanto, os resultados indicam um aumento da dureza do ligante, o que indica maior susceptibilidade às variações de temperatura, podendo não ter bom comportamento diante de baixas temperaturas, por exemplo.

Para caracterizar a penetração dos ligantes após o envelhecimento a curto prazo RTFO, os valores de penetração são colocados em termos de porcentagem de penetração retida (PPR) – dado pela razão entre a penetração após e antes o envelhecimento – que segundo a ANP nº32 esse valor deve ser de no mínimo 60%. O PPR funciona como um indicador da sensibilidade do ligante ao processo de envelhecimento a curto prazo, maiores valores de PPR indicam menor sensibilidade ao envelhecimento, assim como, menores valores indicam maior sensibilidade, ocorrendo mais perdas de voláteis o que torna ligante bem mais duro. Os resultados de PPR são mostrados no gráfico da Figura 19.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 19, os ligantes modificados com a composição de S74 com SX500 e ácido polifosfórico como catalisador, se tornaram mais resistentes ao processo de envelhecimento. As amostras J, K e L mostram que quanto maior a adição de SX500 no ligante, maior será a resistência do ligante ao RTFO, o que significa que o ligante foi capaz de manter suas características após o processo de envelhecimento e se tornou mais resistente aos efeitos que o envelhecimento a curto prazo causou no ligante, como por exemplo, aumento da dureza.

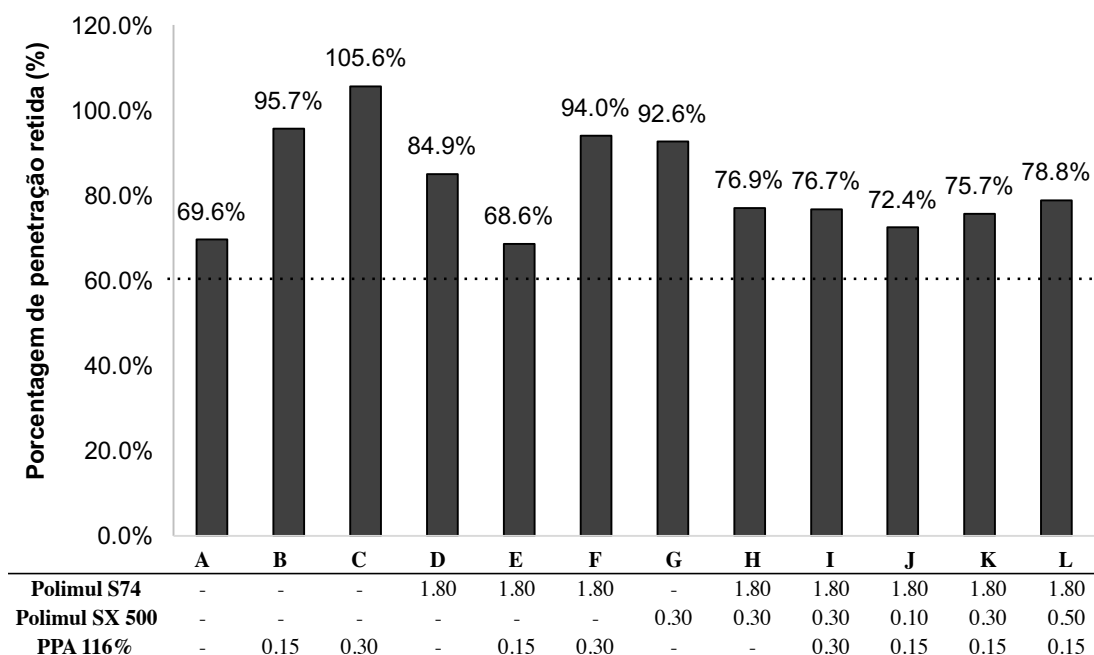


Figura 19. Resultados de porcentagem de penetração retida (PPR)

#### 4.1.2. Ponto de amolecimento

O ensaio de ponto de amolecimento (PA) foi realizado em duplicata, os resultados são a média de quatro medidas de PA por amostra, e os resultados das amostras antes e após envelhecimento em curto prazo em estufa RTFO podem ser observados no gráfico da Figura 20. Para os resultados de ponto de amolecimento, a ANP especifica que, para ligantes asfálticos serem classificados com elastomérico 60/85-E, o valor mínimo de PA deve ser de 60°C.

As amostras que contêm PPA ou SX500 isoladamente não apresentaram influência significativa, provavelmente devido aos baixos teores desses materiais utilizados na modificação. O ligante modificado com S74 teve um aumento de 5°C no PA, resultado encontrado também por Polacco *et al.* (2004). Isto pode ser explicado pelo fato de o SX500 (termoplástico) ser disperso no ligante apenas fisicamente, conforme Yan *et al.* (2013) destacaram. Por outro lado, a estrutura interna do S74 leva à reação entre o grupo epóxi e o grupo funcional do asfalto formando uma ligação éster que gera uma estrutura de rede entre o S74 e o ligante asfáltico, mudando sua composição (Jun *et al.*, 2008).

Por meio deste parâmetro é possível observar o efeito da adição de ácido polifosfórico como catalisador da mistura entre S74 e o ligante asfáltico, que ativa a

característica elastomérica do S74, isto indica melhoria nas propriedades em elevadas temperaturas do ligante modificado, tornando-o mais resistente à deformação permanente (Yan *et al.*, 2013). O PA aumentou com o aumento do teor de PPA. O mesmo comportamento pode ser observado nas amostras H, K e I, modificada com S74 e SX500, a adição do PPA contribui ainda mais para o aumento do PA dessas amostras.

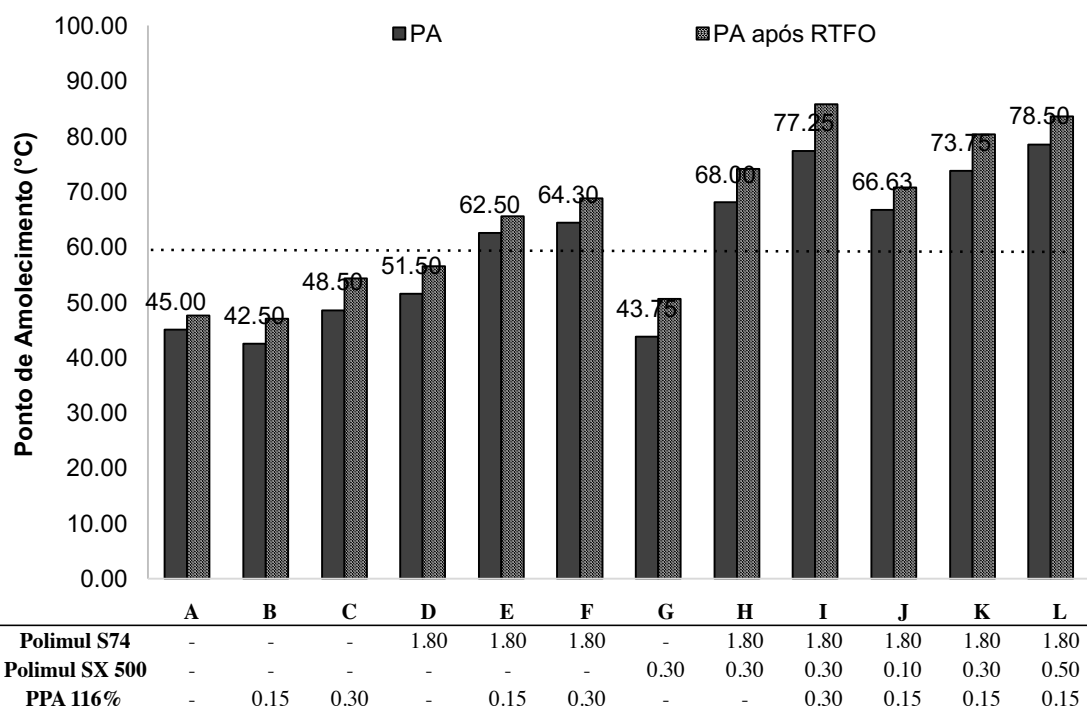


Figura 20. Resultados de ponto de amolecimento (PA) antes e após envelhecimento em RTFO, em °C.

As amostras de S74 com adição de PPA atendem ao mínimo estabelecido pela ANP nº32 para PA. Isso mostra que o PPA possui influência significativa na melhoria das propriedades em elevadas temperaturas do ligante modificado. Com relação às amostras com combinação dos modificadores S74, SX500 e PPA (I, J, K e L) observa-se que o efeito combinado desses polímeros foi benéfico no aumento da resistência à deformação permanente, pelo aumento do PA.

Com relação ao uso do S74, Jun *et al.* (2008) e Topal (2010) observaram este mesmo comportamento em suas composições contendo GMA, a tendência de aumento do PA a medida que se eleva a quantidade de polímero no ligante asfáltico. Comparando as amostras E e H, de S74 co-modificado com 0,3% de PPA ou SX500, respectivamente, observa-se que, para este teor, a poliolefina tem maior

influência no aumento da dureza do ligante. Isso também foi observado por Zhu (2014), que reforçou que o polietileno tende a melhorar as propriedades do ligante a elevadas temperaturas.

Após o envelhecimento a curto prazo RTFO, as amostras modificadas se tornaram ainda mais rígidas, devido à perda de componentes voláteis que ocorre durante o processo de envelhecimento, assim como, devido ao polímero S74 reagir quimicamente com o ligante asfáltico quando funde a este material sob elevada temperatura. Portanto, pode-se dizer que o processo de envelhecimento aumentou a rigidez do ligante asfáltico. No gráfico da Figura 21 são apresentados os valores da variação do ponto de amolecimento antes e após RTFO, os valores desta variação devem ser menores que 7°C para atender ao limite estabelecido pela ANP nº32.

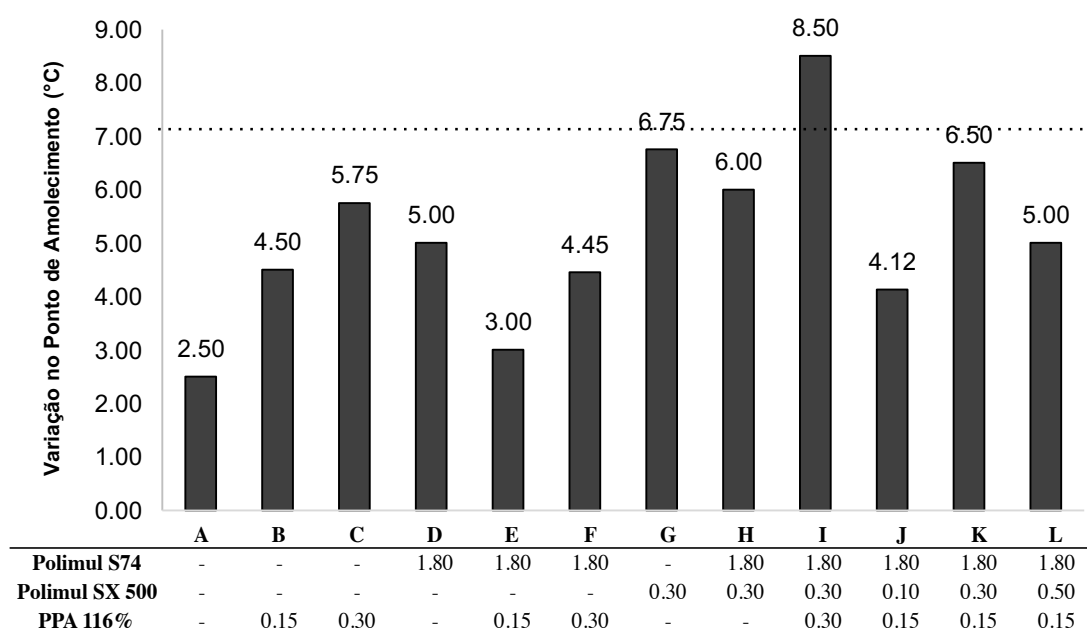


Figura 21. Variação de ponto de amolecimento (PA) após envelhecimento em RTFO, em °C.

O limite estabelecido pela ANP para medida de ponto de amolecimento antes e após o envelhecimento a curto prazo RTFO avalia o efeito do envelhecimento nesta propriedade do ligante asfáltico. A amostra que mais foi afetada pela RTFO no PA foi a de S74 com SX500, como pode ser observado nas amostras H, K e L e a adição de PPA aumenta gradativamente esta variação. A amostra I, com maior teor de PPA ultrapassou o limite estabelecido, pois atingiu uma diferença de 8,5°C entre os PA antes e após RTFO.



#### 4.1.2.1. Índice de susceptibilidade térmica

As propriedades de penetração e ponto de amolecimento são relacionadas no gráfico da Figura 22 por meio do Índice de Susceptibilidade Térmica (IST). As linhas referentes a valores de IST são destacadas. De acordo com Ehinola *et al.* (2012) os valores de IST podem variar entre -4 para alto índice de susceptibilidade, e +6 para baixo índice de susceptibilidade térmica, onde quanto maior o valor de IST, menor é a susceptibilidade térmica do ligante, ou seja, menos sensível à variação de temperatura. Todavia, elevados valores podem ser indícios de gelificação do ligante, e ligantes com propriedade SOL são os que possuem IST mais próximo de zero (Jun *et al.*, 2008). Os resultados estão mostrados no gráfico da Figura 22.

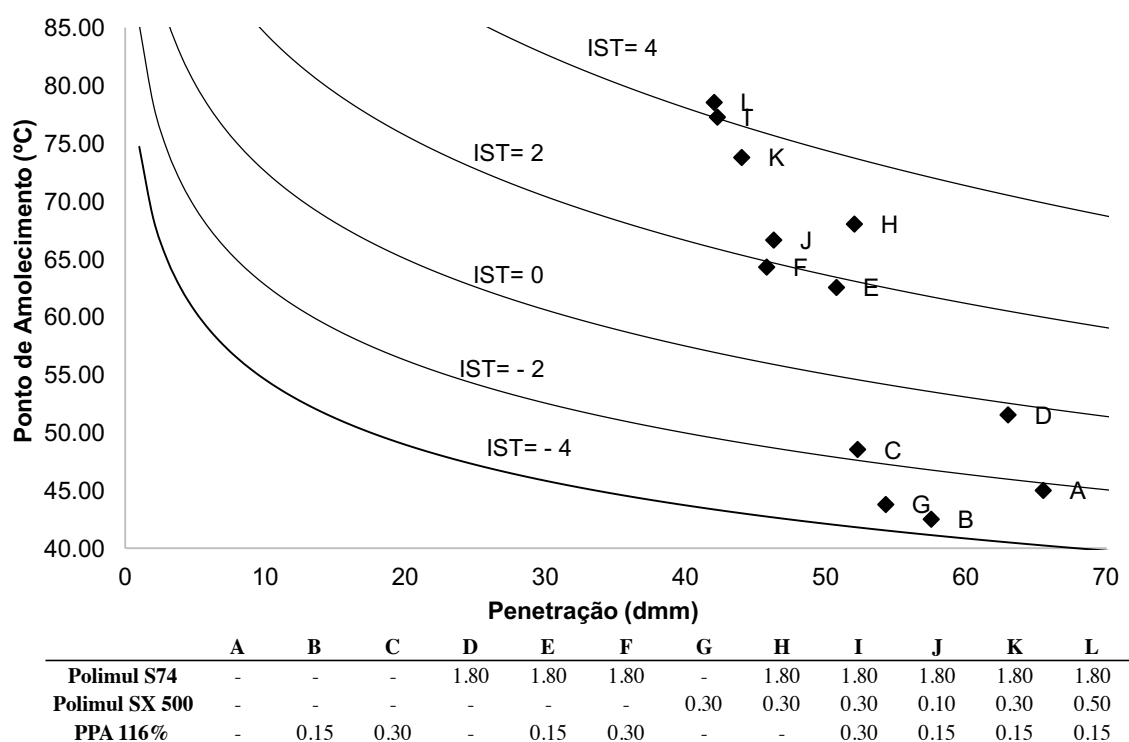


Figura 22. Gráfico de Ponto de Amolecimento versus Penetração com destaque para as linhas de Índice de Susceptibilidade Térmica (IST).

Na faixa direita do gráfico os baixos valores de PA são observados os materiais mais moles. Nesta faixa podem ser encontrados os ligantes A (puro), ou com modificadores isolados B, C, D e G. Enquanto que, à medida que se move para a parte esquerda e superior do gráfico, pode-se observar os materiais mais rígidos (menor PEN) e com mais alto valor de IST, nessa faixa podem ser encontradas as amostras E, F, H, I, J, K e L. Com destaque para as amostras K, L e I com menores

índices de penetração (mais rígidas) e mais elevados valores de ponto de amolecimento.

Observa-se o efeito da adição de diferentes polímeros na modificação do ligante asfáltico, uma vez que os ligantes com apenas um modificador (seja ele S74, SX500 ou PPA) se localizam na faixa de alta susceptibilidade à temperatura, se comparando, nesses termos, ao ligante puro. O ligante D, estaria na faixa ideal de IST, próximo de zero, com comportamento SOL (Bernucci *et al.*, 2007). Uma vez que se realiza a modificação com uma composição de polímeros – com destaque para os modificados com Polimul S74, SX500 e adição de PPA – estes se tornam menos susceptíveis à temperatura, com maiores valores de IST, sendo mais desejáveis para aplicação em campo. Estes ligantes sofrem menos deformação permanente em elevadas temperaturas, assim como são mais resistentes à fissuras de origem térmica em baixas temperaturas. Conclui-se que o Índice de susceptibilidade térmica (IST) do ligante aumenta de acordo com o aumento do teor de polímero, e a junção de polímeros se mostrou benéfica na otimização do IST do ligante modificado (Jun *et al.*, 2008).

#### **4.1.3. Recuperação elástica**

A caracterização de ligantes asfálticos elastomérico pela ANP n°32 se dá, basicamente, pela observação dos parâmetros Ponto de Amolecimento (PA) e Recuperação Elástica (RE), sendo o limite mínimo proposto para este segundo parâmetro 85% para ligantes elastomérico 60/85-E. Os resultados de RE estão mostrados no gráfico da Figura 23.

O ensaio de RE é aplicado a amostras modificadas, pois ligantes puros, a exemplo da amostra A, praticamente não apresentam recuperação elástica. Amostras modificadas com PPA ou SX não apresentam recuperação, pois tratam-se de materiais que não tem características elastomérica. A adição do polímero S74 em 1,8% por peso fornece um retorno elástico de 74%, isso é explicado pela formação de uma rede de polímero quimicamente ligada, onde a propriedade do polímero é adquirida pelo ligante asfáltico, fazendo com que o ligante se torne mais elástico. Conforme observado em ensaios anteriores, a adição de 0,15% de PPA como catalisador aumenta a propriedade elástica desse material, levando ao aumento da

RE para 83%. Pamplona (2013) também ressaltou que a utilização de PPA tende a melhorar as características elásticas do ligante modificado por polímero.

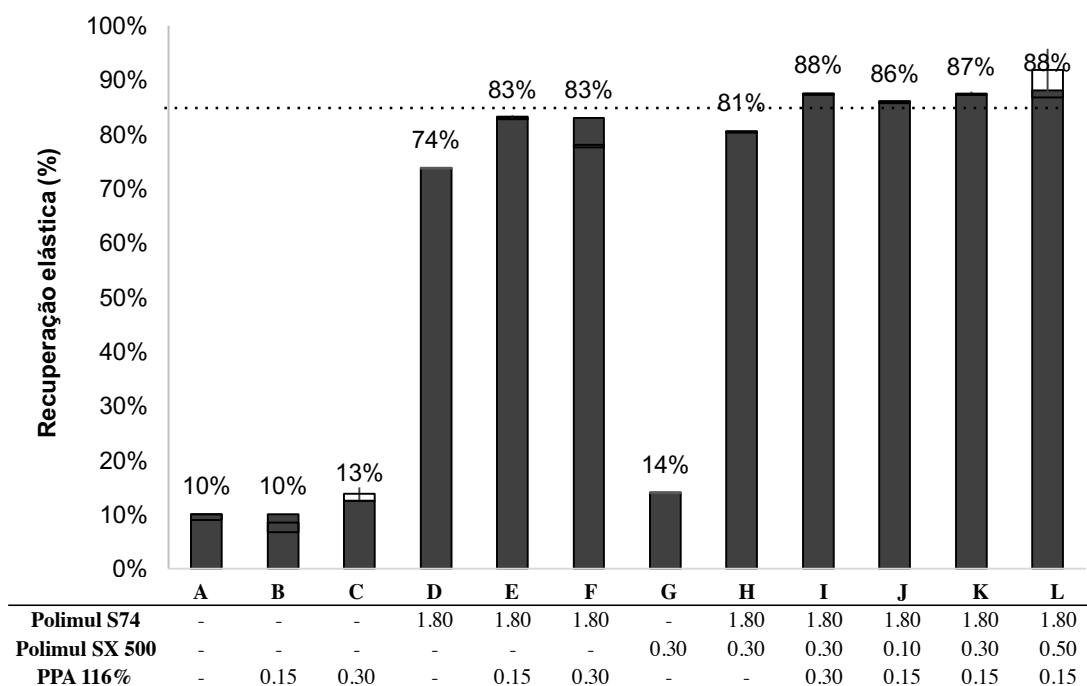


Figura 23. Recuperação elástica dos ligantes puro e modificados

A adição de SX às amostras modificadas com S74 e PPA produz ligantes de maior elasticidade, uma vez que os termoplásticos aumentam a rigidez da amostra, pela resistência à deformação. Somente neste caso, da composição de S74 com SX500 e PPA, as amostras atendem ao limite mínimo especificado na ANP 32, isso evidencia o benefício da adição conjunta dos modificadores, uma vez que, isoladamente, eles não atingem a especificação nos teores utilizados, porém, quando somados, seus benefícios levam à elevada elasticidade do ligante asfáltico. Nesses termos, para atender a especificação de ligantes elastoméricos com o teor fixo de S74 (RET), o uso da composição com PPA e SX500 se torna fundamental na otimização da elasticidade do ligante.

Bulatovic *et al.* (2014) destacaram que o elevado teor de asfaltenos favorece a reatividade do polímero RET com o ligante asfáltico, e Yan *et al.* (2013) destacaram que quando adiciona o PPA como modificador, eleva-se o teor de asfaltenos no ligante. Desta forma, pode-se concluir que a introdução do PPA favorece à melhoria da reação com o polímero RET resultando no elevado desempenho do material. Além disso, a introdução da poliolefinas dispersa no

ligante contribui com o aumento da rigidez, favorecendo a elasticidade das amostras.

Na Figura 24 podem ser observados os resultados de recuperação elástica dos ligantes após o processo de envelhecimento a curto prazo (RTFO). O limite mínimo estabelecido pela ANP 32 é de 80% de RE após envelhecimento, é possível observar que o índice de recuperação dos ligantes foi pouco alterada pelo processo de envelhecimento. O ligante E aumentou a RE após envelhecimento – também observado por Bulatović *et al.* (2014) – este fato mostra que mesmo após o envelhecimento o ligante manteve sua resposta elástica. Neste parâmetro, os ligantes E, I, J, k e L atenderam ao limite mínimo estabelecido.

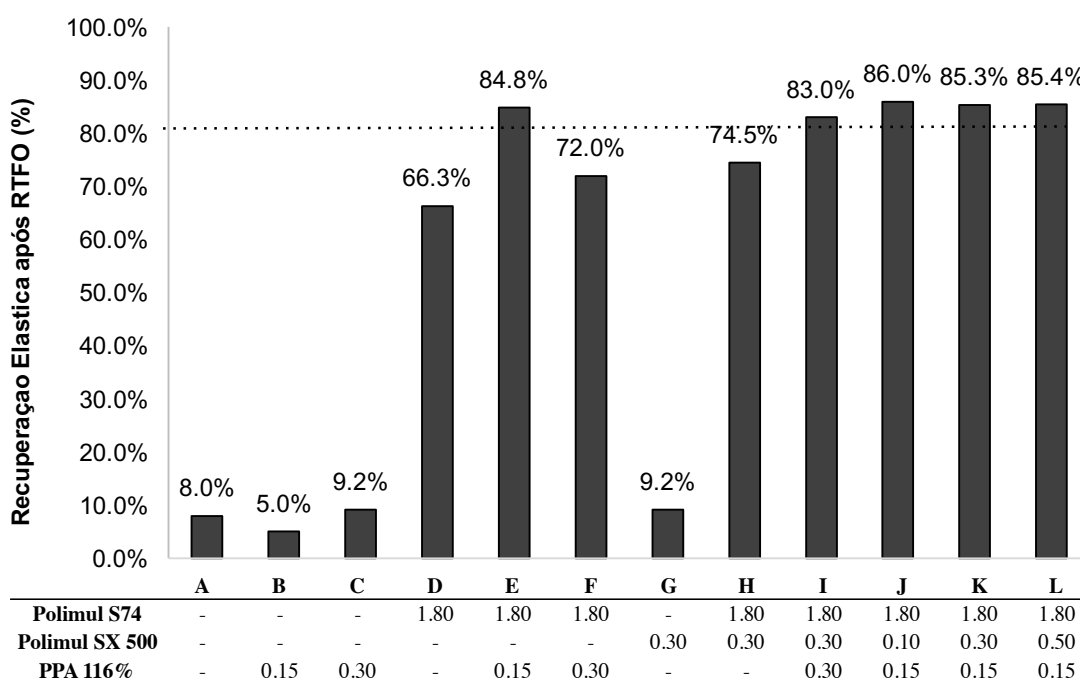


Figura 24. Recuperação elástica dos ligantes puro e modificados após envelhecimento RTFO

#### 4.1.4. Ponto de fulgor

As temperaturas de fulgor das amostras atendem ao requisito estabelecido pela ANP nº32 de no mínimo 235°C, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 25. Observa-se que a adição do polímero S74 leva a diminuição da temperatura de fulgor. O efeito do ácido polifosfórico é de incremento na temperatura de fulgor. As composições que obtiveram maior temperatura para início da emissão de gases inflamáveis foram F e H, correspondentes à amostra

modificada com Polimul S74 e adição de 0,30%PPA e 0,30% SX500 respectivamente. Em termos gerais, todas as amostras atendem ao limite mínimo proposto na especificação da ANP, apresentando segurança para o uso e aplicação em elevadas temperaturas.

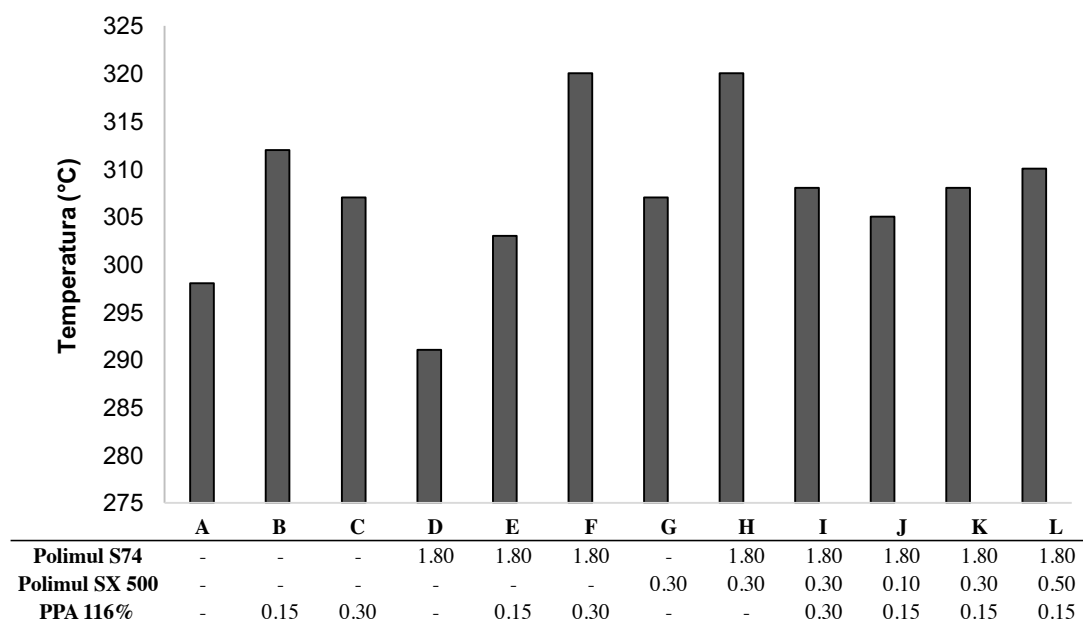


Figura 25. Ponto de fulgor (°C) dos ligantes puro e modificados

#### 4.1.5. Estabilidade à estocagem

Os resultados do teste de separação de fase estão mostrados na Tabela 13, dados pelo ponto de amolecimento (PA) do topo do recipiente após estocagem, e PA de amostra da base, onde a diferença de PA entre topo e base é calculada.

Os ligantes observados atenderam ao limite de diferença de PA entre topo e base estabelecido pela ANP para ser caracterizado como ligante elastoméricos, que é de 5°C. Nota-se que a diferença para as amostras contendo S74 ou S74 e ácido são menores do que 1°C, comprovando a reatividade do polímero com o ligante asfáltico. A medida que se adiciona SX ao ligante, a diferença de PA torna-se mais expressiva, mesmo nos casos em que é adicionado com polímero RET. A maior diferença acontece na amostra L, em que atinge 3°C para adição de 0,5% por peso de SX500 na mistura. Baseado nestes resultados nota-se que para o polímero S74, uma rede tridimensional é formada por ligações covalentes entre as moléculas do polímero, levando à formação de uma rede polimérica de natureza química, em vez

de uma rede física, como a que ocorre com o uso do SX500 (Pérez-Lepe *et al.*, 2007).

Tabela 13. Resultados de separação de fase de amostras de ligantes modificados

| Ligante Asfáltico           | Código | PA Topo | PA Base | Diferença (°C) |
|-----------------------------|--------|---------|---------|----------------|
| PG 64-XX                    | A      | -       | -       | -              |
| 0.15 PPA                    | B      | 42,00   | 43,00   | 1,00           |
| 0.30 PPA                    | C      | 48,00   | 49,00   | 1,00           |
| 1.8 S74                     | D      | 52,50   | 53,00   | 0,50           |
| 1.8 S74 + 0.15 PPA          | E      | 64,75   | 65,00   | 0,25           |
| 1.8 S74 + 0.30 PPA          | F      | 64,00   | 64,50   | 0,50           |
| 0.3 SX                      | G      | 42,00   | 44,50   | 2,50           |
| 1.8 S74 + 0.3SX             | H      | 66,00   | 67,00   | 1,00           |
| 1.8 S74 + 0.3 SX + 0.30 PPA | I      | 76,00   | 77,00   | 1,00           |
| 1.8 S74 + 0.1SX + 0.15 PPA  | J      | 62,50   | 62,75   | 0,25           |
| 1.8 S74 + 0.3 SX + 0.15 PPA | K      | 71,75   | 74,25   | 2,50           |
| 1.8 S74 + 0.5 SX + 0.15 PPA | L      | 78,00   | 81,00   | 3,00           |

O polímero SX500 é um polietileno de alta densidade, classificado como termoplástico, e não apresenta reação química com o ligante, o que explica a discrepância entre o PA de topo e base para as amostras K e L com maior teor de SX500. Portanto, quanto maior o teor deste material adicionado, mais o polímero tende a migrar para a base (maior PA) do recipiente quando submetida à elevada temperatura. Baseando-se neste resultado, pode-se concluir que, quanto maior o teor de SX500 adicionado ao ligante, mais susceptível este seria à separação de fase. Pérez-Lepe *et al.*, (2006) concluiu o mesmo em amostras de HDPE estocadas após 24hs, uma vez que toda matriz de FRP se deslocou para o topo do cilindro

#### 4.1.6. Viscosidade rotacional

A modificação de ligantes asfálticos geralmente acarreta o aumento da viscosidade do ligante, que por sua vez está relacionado com as temperaturas de usinagem e compactação, que sofrem acréscimo em seu valor devido ao uso do modificador. Porém, o aumento dessa viscosidade depende do tipo e da proporção do modificador que é adicionado e sua interação com o ligante de base.

A Figura 26 apresenta as viscosidades rotacionais dos ligantes asfálticos a 135°C, com o limite máximo estabelecido pela ANP nº32 para ligantes elastoméricos 60/85-E. A maior viscosidade observada é a do ligante E, modificado com S74 e 0,30% por peso de PPA. A adição do polímero S74 por si só aumenta

expressivamente a viscosidade a 135°C, isso reflete a reação química que ocorre entre o polímero e o ligante, mudando a consistência do ligante o que o torna mais viscoso, este fator juntamente com adição de SX500, que enrijece o ligante asfáltico e melhora propriedades em elevadas temperaturas, aumenta ainda mais o comportamento viscoso do material.

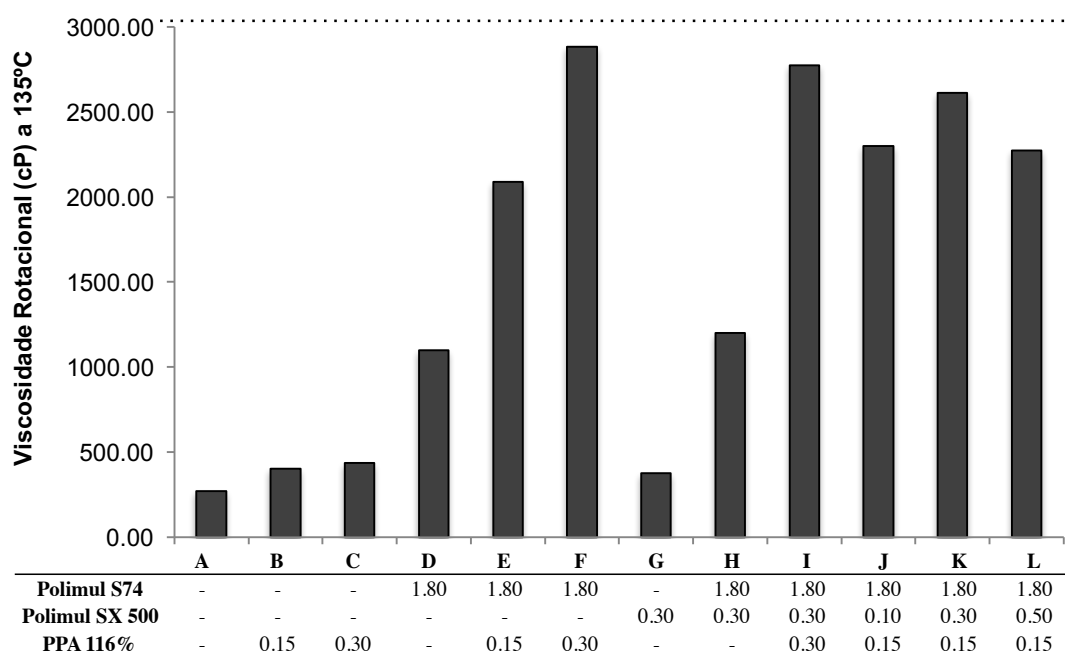


Figura 26. Resultados de viscosidade rotacional em à temperatura de 135°C (20rpm)

Com relação à adição de PPA, os resultados mostram que a modificação com esse material tende a aumentar a viscosidade do ligante, isso pode ser observado nas amostras A, B e C, em que comparado ao ligante puro, a adição de PPA tornou o ligante mais consistente a temperatura de 135°C. O mesmo pode ser observado nas amostras D, E e F e H, K e L, em todos os casos, a adição de maiores quantidades de PPA aumentou o valor da viscosidade do ligante modificado com S74. E a temperatura de 135°C todas as composições atendem ao limite estabelecido de viscosidade máxima conforme ANP nº32 de 3000cP.

O aumento da viscosidade do ligante pela adição de PPA também foi observado por Yan *et al.* (2013) quando se aumentou o teor de PPA como modificador. O autor observou que o aumento do teor de PPA levou ao aumento de asfaltenos e diminuição das resinas em ligantes asfálticos, e os asfaltenos são responsáveis pelas propriedades reológicas dos ligantes, o que pode explicar o aumento da viscosidade no caso da modificação com maiores teores de PPA.

A Figura 27 apresenta as viscosidades rotacionais dos ligantes asfálticos a 150°C, com o limite máximo estabelecido pela ANP nº32 para ligantes elastomérico 60/85-E de 2000cP. As tendências de viscosidades permanecem as mesmas se comparado às realizadas a 135°C. O expressivo aumento na viscosidade com a adição de PPA ao como catalisador da modificação com S74 comprova o efeito deste material na reação entre terpolímero reativo e ligante, uma vez que, de acordo com Polacco *et al* (2004) terpolímeros reativos possuem a característica de reação continuada, o que significa que quando submetido a elevada temperatura, a reação química entre polímero e ligante asfáltico continua e pode conduzir a um significativo aumento da viscosidade. Por isso, o tempo de reação do ligante deve ser mantido dentro de um determinado limite para se obter melhor controle da viscosidade, uma vez que, sendo muito elevada pode inviabilizar o uso do material.

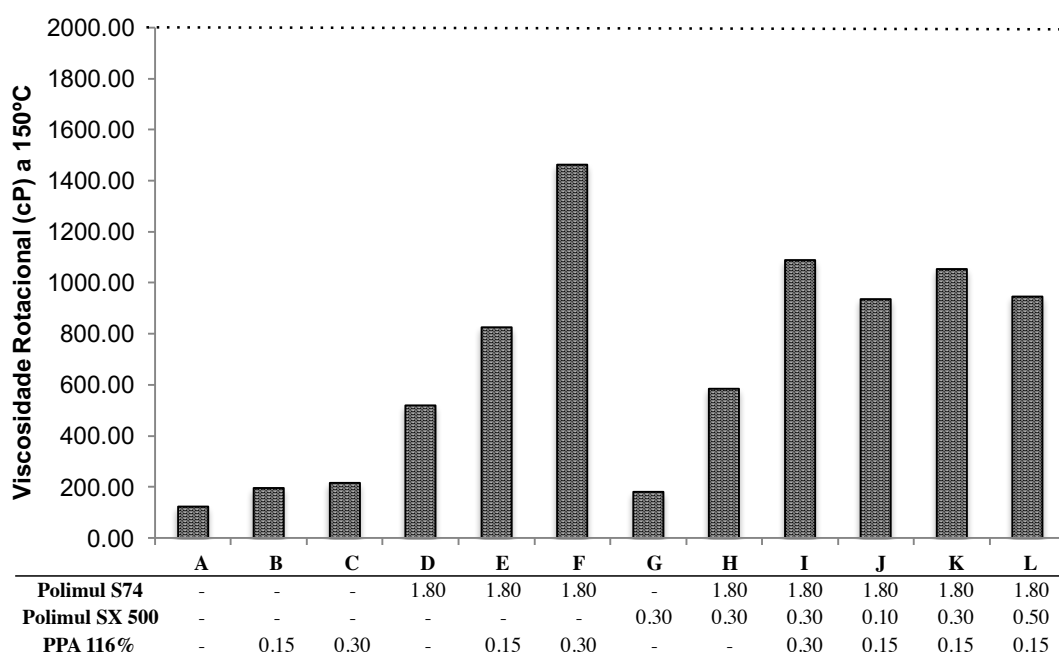


Figura 27. Resultados de viscosidade rotacional em equipamento Brookfield a temperatura de 150°C (50rpm)

A Figura 28 apresenta as viscosidades rotacionais dos ligantes asfálticos a 177°C, com o limite máximo estabelecido pela ANP nº32 para ligantes elastomérico 60/85-E de 1000cP. A 177°C as amostras mais viscosas apresentam viscosidade em torno de 300cP, atendendo a especificação de máximo de 1000cP. A adição de PPA como catalisador permanece diferenciando as amostras entre suas viscosidades, porém, quando se trata de ligantes com adição de SX500 a esta



temperatura as amostras não sofrem o mesmo efeito, provavelmente por se tratar de um polímero termoplástico, a elevada temperatura pode começar a haver decantação do material apesar de ser aplicado juntamente com polímero reativo, o que aumenta a viscosidade, mas não o diferencia pelos diferentes teores adicionados.

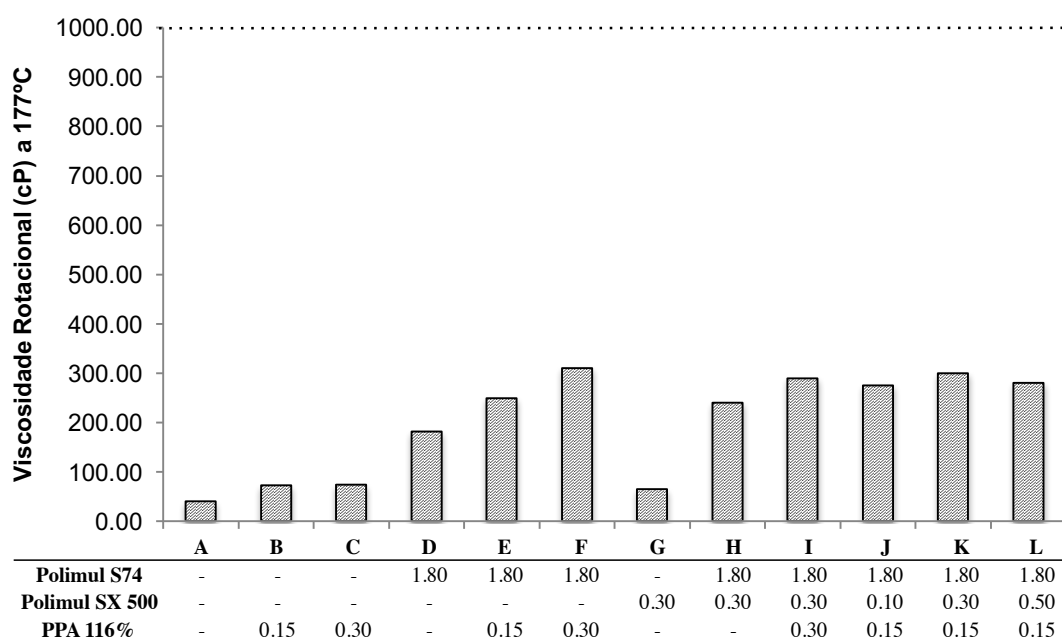


Figura 28. Resultados de viscosidade rotacional em equipamento Brookfield a temperatura de 177°C (100rpm)

De acordo com o manual de projeto de misturas asfálticas do Superpave (Asphalt Institute, 1995) a viscosidade ideal para a mistura é aquela que permite que o ligante asfáltico seja capaz de envolver todos os agregados. Para compactação, é aquela na qual a mistura asfáltica ao ser compactado não sofra escorregamento pela ação dos rolos compactadores e permita a obtenção do Volume de Vazios (Vv) preconizado na dosagem. Essas características das misturas asfálticas, temperaturas de usinagem (TU) e temperatura de compactação (TC), são regidas pelo tipo de ligante asfáltico utilizado e dependem de sua viscosidade.

Domingos *et al.* (2012) estudaram diferentes métodos de cálculo de temperaturas de usinagem e compactação de ligantes asfálticos modificados de mesmo PG, avaliando o efeito desses métodos no Volume de vazios (Vv) final das misturas. Dois métodos foram utilizados: O tradicional regido pela ASTM D2493 que apesar de ter sido delineado para misturas não modificadas é amplamente utilizado

e o método simplificado proposto por Bahia *et al.* (2001) e Khatri *et al.* (2001) que considera que baixas taxas de cisalhamento durante o teste de viscosidade rotacional explicam melhor os volumes de vazios independentemente do tipo de ligante utilizado. Quando calculadas por meio da ASTM as TU e TC são maiores que as do método simplificado em até 10°C e 20°C respectivamente.

As temperaturas de usinagem e compactação, TU e TC respectivamente, foram calculadas para os ligantes modificados primeiramente baseando-se no método tradicional da ASTM D2493, que preconiza a temperatura apropriada para usinagem a que o ligante asfáltico apresenta viscosidade rotacional Brookfield de  $0,17 \pm 0,02$  Pa.s e a temperatura de compactação a que apresenta viscosidade rotacional Brookfield de  $0,28 \pm 0,03$  Pa.s. As TU e TC são mostradas na Tabela 14.

Tabela 14. Temperaturas de usinagem e de compactação (TU e TC) de acordo com ASTM D2493

| Ligante Asfáltico           | Código | Usinagem (°C) |             | Compactação (°C) |             |
|-----------------------------|--------|---------------|-------------|------------------|-------------|
|                             |        | Intervalo     | Valor médio | Intervalo        | Valor médio |
| PG 64-XX                    | A      | 147 - 142     | 144         | 136 - 132        | 134         |
| 0.15 PPA                    | B      | 155 - 150     | 152         | 143 - 139        | 141         |
| 0.30 PPA                    | C      | 159 - 153     | 156         | 147 - 142        | 144         |
| 1.8 S74                     | D      | 161 - 155     | 158         | 149 - 144        | 147         |
| 1.8 S74 + 0.15 PPA          | E      | 190 - 185     | 188         | 178 - 174        | 176         |
| 1.8 S74 + 0.30 PPA          | F      | 194 - 188     | 191         | 182 - 178        | 180         |
| 0.3 SX                      | G      | 155 - 150     | 152         | 143 - 139        | 141         |
| 1.8 S74 + 0.3SX             | H      | 191 - 183     | 187         | 175 - 169        | 172         |
| 1.8 S74 + 0.3 SX + 0.30 PPA | I      | 192 - 186     | 189         | 180 - 176        | 178         |
| 1.8 S74 + 0.1SX + 0.15 PPA  | J      | 191 - 185     | 188         | 179 - 174        | 176         |
| 1.8 S74 + 0.3 SX + 0.15 PPA | K      | 192 - 187     | 189         | 180 - 175        | 178         |
| 1.8 S74 + 0.5 SX + 0.15 PPA | L      | 191 - 185     | 188         | 179 - 174        | 176         |

As temperaturas de usinagem e compactação, TU e TC respectivamente, foram calculadas para os ligantes modificados. O ligante puro ou os modificados com PPA, S74 ou SX isoladamente situaram-se na faixa de 150°C para usinagem e 140°C para compactação. Ao se tratar das TU e TC para os ligantes com adição de S74 com PPA e/ou SX, as temperaturas sobem ao nível de cerca de 190°C para usinagem e 180° para compactação. Tais valores, por serem muito elevados, não são recomendados para uso em campo pois podem levar à riscos de segurança por parte do operador, problema ambientais, degradação química do material e oxidação.

Na Tabela 15 são apresentados os resultados de cálculo de TU e TC pelo critério simplificado, este critério leva em consideração a dependência dos ligantes asfálticos modificados à taxa de cisalhamento e, assim, estabelece faixas mais elevadas de viscosidade rotacional no cálculo das temperaturas de processamento. Vale salientar que este método só é válido para amostras com comportamento pseudoplástico e os ligantes asfálticos considerados nesta pesquisa possuem comportamento Newtoniano. No critério simplificado, Bahia *et al.* (2001) e Khatri *et al.* (2001) sugerem o cálculo de TU e TC para amostras medidas com *spindle 27* a 20rpm em duas faixas:  $0,75 \pm 0,1$  Pa.s para usinagem e  $1,4 \pm 0,1$  Pa.s para compactação.

Tabela 15 . Temperaturas de usinagem e de compactação (TU e TC) de acordo com o método simplificado proposto por Bahia et al (2001) e Khatri et al (2001)

| Ligante Asfáltico           | Código | Usinagem (°C) |             | Compactação (°C) |             |
|-----------------------------|--------|---------------|-------------|------------------|-------------|
|                             |        | Intervalo     | Valor médio | Intervalo        | Valor médio |
| PG 64-XX                    | A      | 119 - 114     | 116         | 101 - 105        | 106         |
| 0.15 PPA                    | B      | 124 - 119     | 121         | 111 - 109        | 110         |
| 0.30 PPA                    | C      | 127 - 122     | 124         | 114 - 111        | 113         |
| 1.8 S74                     | D      | 129 - 124     | 127         | 116 - 114        | 115         |
| 1.8 S74 + 0.15 PPA          | E      | 158 - 153     | 156         | 145 - 142        | 144         |
| 1.8 S74 + 0.30 PPA          | F      | 163 - 158     | 160         | 150 - 147        | 149         |
| 0.3 SX                      | G      | 124 - 119     | 121         | 111 - 109        | 110         |
| 1.8 S74 + 0.3SX             | H      | 149 - 142     | 146         | 132 - 129        | 131         |
| 1.8 S74 + 0.3 SX + 0.30 PPA | I      | 161 - 156     | 158         | 148 - 145        | 147         |
| 1.8 S74 + 0.1 SX + 0.15 PPA | J      | 158 - 153     | 155         | 144 - 142        | 143         |
| 1.8 S74 + 0.3 SX + 0.15 PPA | K      | 160 - 154     | 157         | 126 - 144        | 145         |
| 1.8 S74 + 0.5 SX + 0.15 PPA | L      | 158 - 153     | 155         | 144 - 142        | 143         |

Quando calculadas por meio do critério simplificado, as temperaturas de usinagem e compactação decrescem substancialmente se comparados ao critério tradicional. Seguindo a mesma comparação utilizada no método anterior, o ligante puro ou os modificados com PPA, S74 ou SX isoladamente situaram-se na faixa de 120°C para usinagem e 110°C para compactação, uma diferença de, em média 30°C e 20°C respectivamente para estes materiais. Ao se tratar das TU e TC para os ligantes com adição de S74 com PPA e/ou SX, as temperaturas sobem ao nível de cerca de 155°C para usinagem e 145° para compactação, diferença de em média 35°C para ambos. Valores que viabilizam o uso destes materiais com segurança e economia.

Vale salientar, uma vez mais, nas conclusões de Domingos *et al.* (2012) de que, as TU e TC para ligantes modificados calculadas por meio do critério simplificado quando utilizadas para o processo de dosagem de acordo com especificação Superpave para obtenção de 4% de volume de vazios com 100 giros, atenderam aos requisitos volumétricos de dosagem, reforçando que para esses ligantes o cálculo das temperaturas ideais de usinagem e compactação devem considerar não apenas uma faixa específica de valores de viscosidade, mas combinar os efeitos da taxa de cisalhamento para os ligantes.

#### **4.1.7. Variação de massa após envelhecimento RTFO**

O envelhecimento a curto prazo em estufa RTFO pode levar o ligante asfáltico a liberar componentes voláteis presentes em sua composição, quando isso acontece o ligante apresenta aumento de sua consistência, o que influencia o comportamento físico do material. Por um lado, o aumento dessa consistência pode ser benéfico, resultando em um aumento da resistência do ligante à deformação permanente, mas por outro lado, pode acelerar problemas de trincamento e fratura por fadiga. Os resultados da Figura 29 mostram as perdas de massa (%) dos ligantes puro e modificados, após envelhecimento RTFO.

A especificação nº32 da ANP limita essa perda de massa em no máximo 1%. Observa-se que todos os ligantes atendem a este critério, e que a modificação do ligante asfáltico levou a diminuição da perda de massa após envelhecimento. Tal resultado indica que o uso de modificadores aumentou a resistência do ligante ao envelhecimento pela perda de componentes voláteis, apesar de, como foi possível de observar nos resultados anteriores, as propriedades físicas do ligante serem afetadas por esse processo, levando a aumento da dureza, diminuição da penetração e aumento da recuperação elástica.

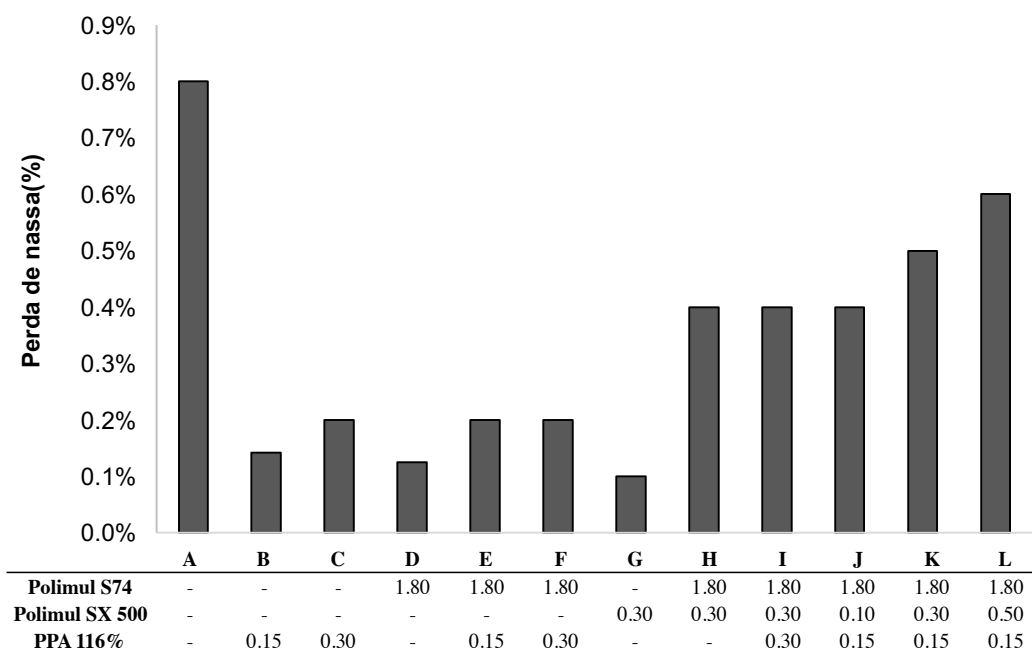


Figura 29. Perda de massa após envelhecimento a curto prazo RTFO

#### 4.2. Avaliação dos ligantes modificados com PG64-XX de acordo com ANP n°32

Pautado no objetivo de produzir um ligante que atenda à essas especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) n° 32 de 2007, utilizando um polímero reativo em conjunto com outros polímeros, que possam ser uma alternativa aos ligantes elastomérico comercializados no Brasil, são apresentados na Tabela 16 os ligantes modificados e suas tendências de acordo com a classificação 60/85-E da ANP.

Baseando-se os parâmetros estabelecidos pela resolução n°32 da ANP, as amostras que atendem a todos os parâmetros, para o ligante Replan 50/70 de PG64-XX modificado, foram as composições J, K e L, que correspondem ao ligante modificado com terpolímero RET Polimul S74® no teor de 1,8% por peso, com adição de ácido polifosfórico 116% no teor de 0,15% por peso, e Polimul SX500® adicionado nos teores de 0,1%, 0,3% e 0,5% por peso respectivamente.

A ideia de se utilizar desta composição seria introduzir características específicas para o ligante modificado por meio da combinação das propriedades de cada material introduzido. O Polimul S74®, por se tratar de um terpolímero reativo, diminui a susceptibilidade do ligante à separação de fase, ao passo que aumenta

sua elasticidade. A adição do S74 foi limitada ao teor de 1,8% por peso devido ao fato confirmado por Polacco *et al.* (2004) da tendência de gelificação do ligante quando adicionado em maiores teores, além do fator econômico, por se tratar de um material mais caro. A melhoria do desempenho foi alcançada com adição de PPA116% como catalisador e PolimulX500® como *booster*, que por sua vez, são materiais mais baratos.

Tabela 16. Classificação dos ligantes modificados de acordo com a especificação nº32 da ANP

| <b>Parâmetros ANP</b>                                  | <b>60/85-E</b> | <b>A</b> | <b>B</b> | <b>C</b> | <b>D</b> | <b>E</b> | <b>F</b> | <b>G</b> | <b>H</b> | <b>I</b> | <b>J</b> | <b>K</b> | <b>L</b> |
|--|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Penetração (dmm)                                       | 40 - 70        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        |
| Ponto de Amolecimento (°C), min                        | 60             | F        | F        | F        | F        | *        | *        | F        | *        | *        | *        | *        | *        |
| Viscosidade Rotacional a 135°C (cP), max               | 3000           | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        |
| Viscosidade Rotacional a 155°C (cP), max               | 2000           | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        |
| Viscosidade Rotacional a 175°C (cP), max               | 1000           | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        |
| Ponto de Fulgor (°C)                                   | 235            | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        |
| Separação de fase, max (°C)                            | 5              | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        |
| Recuperação Elástica (%), min                          | 85             | F        | F        | F        | F        | F        | F        | F        | F        | *        | *        | *        | *        |
| <b>Após efeito do calor e ar (RTFO) a 163°C, 85min</b> |                |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Varição de massa (%), max                              | 1              | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        |
| Varição do ponto de amolecimento (°C)                  | -5 a +7        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | *        | F        | *        | *        | *        |
| Porcentagem de Penetração original (%), min            | 60             | *        |          |          |          | *        |          | *        | *        | *        | *        | *        | *        |
| Porcentagem de Recuperação Elástica (%)                | 80             |          |          |          |          | *        | *        |          | *        | *        | *        | *        | *        |

F = Não atende à especificação

\*= atende à especificação

Baseado nesta análise, e contando que para melhor facilidade em produção e economia, o mais indicado seria utilizar os menores teores de modificadores, a amostra “K” foi eleita por atender aos requisitos com alta performance - uma vez que a amostra “I” esteve no limite mínimo em termos de recuperação elástica e a amostra “L” leva mais material - além de aprovar em todas as prescrições da ANP nº32. De acordo com os dados observados, esta seria a composição mais indicada para aplicação quando se deseja uma alternativa eficaz e de elevado desempenho para os ligantes elastoméricos convencionais. Para prosseguir com a análise de desempenho do ligante modificado K em comparação ao ligante puro, testes

mecânicos com corpos de prova dosados segundo a metodologia Superpave foram confeccionados. Os resultados dos testes mecânicos realizados e suas análises serão abordados no próximo tópico.

#### 4.3. Ensaios mecânicos com ligante puro e AMP (composição K)

Os testes mecânicos em corpos de prova de misturas de ligante asfáltico e agregados foram realizados para mensurar as propriedades de engenharia do revestimento asfáltico, de forma que mais se aproxime das condições em que são submetidos em campo. Os ensaios realizados foram classificados de acordo com o tipo de defeito que pode ocorrer no pavimento, sendo os principais: fadiga e deformação permanente.

A caracterização em termos de rigidez da amostra é geralmente utilizada para prever estas ocorrências. Testes de ruptura, por meio do teste de resistência à tração por compressão diametral (RT) e análise da sensibilidade da mistura à umidade (*Lottman* modificado) foram realizados. Ensaios de rigidez, por meio do módulo de resiliência (MR) e módulo dinâmico (MD). Análise da resistência à deformação permanente foi realizada por meio do teste de deformação permanente (*Flow Number*) e a análise de fadiga com o teste de vida de fadiga. Os resultados destes ensaios estão apresentados a seguir.

##### 4.3.1. Resistência à tração

A resistência à tração por compressão diametral (RT) já faz parte de algumas especificações de misturas asfálticas brasileiras. A norma DNIT 031/2004-ES especifica o valor de RT mínimo de 0,65MPa para concretos asfálticos. Na Tabela 17 são apresentados os valores de RT para o ligante puro (P) e modificado por polímero (AMP), pela média de duas amostras.

Tabela 17. Resistência à tração por compressão diametral das misturas elaboradas com ligante puro e modificado com polímero

| Amostra | Leitura (kgf) | RT (MPa) | RT media (MPa) |
|---------|---------------|----------|----------------|
| P 1     | 615,00        | 1,19     | <b>1,18</b>    |
| P 2     | 605,00        | 1,17     |                |
| AMP 1   | 798,00        | 1,56     | <b>1,46</b>    |
| AMP 2   | 705,00        | 1,37     |                |

A resistência à tração de misturas asfálticas está relacionada a sua resistência à ruptura, que por sua vez é associada à resistência à fadiga. Observa-se nos resultados da Tabela 17 que a mistura com ligante modificado obteve em média, maior resistência à tração se comparado ao ligante puro, isso significa maior resistência à ruptura.

O ensaio de tração indireta fornece um estado biaxial de tensões (horizontais de tração e verticais de compressão) que se aproxima bastante bem das condições produzidas na base das camadas de rolamento por uma carga de roda, e está relacionado à viscosidade do ligante. Portanto, o que se pode observar é que nestes termos, a amostra utilizando ligante AMP apresentou maior resistência, propriedade essencial para que o pavimento mantenha seu desempenho diante da intensidade de aplicação e cargas de tráfego.

#### 4.3.2. Resistência ao dano por umidade induzida

A sensibilidade de misturas asfálticas à umidade é medida por meio do ensaio de dano por umidade induzida (*Lottman* modificado). A resistência ao dano à umidade pode ser observada por meio da relação de resistência à tração (RRT) dada pela RT antes e após condicionamento (RTu). Os resultados de RRT para as amostras de ligante com 7% de vazios estão apresentados no gráfico da Figura 30.

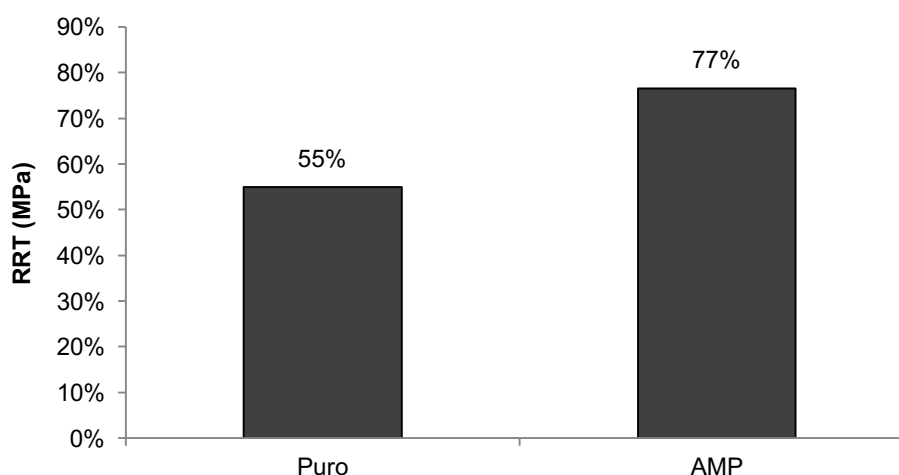


Figura 30. Resistência à tração de corpos de prova com 7% de volume de vazios antes e após condicionamento

A metodologia desenvolvida pelo projeto SUPERPAVE estabelece o valor de RRT deve ficar acima de oitenta por cento (80%), enquanto a MP 8-01 da AASHTO



estabelece o limite mínimo para RRT de setenta por cento (70%). Observa-se que a mistura utilizando AMP apresentou RRT de 77%, enquanto que a de ligante puro atingiu uma RRT de 55%. A diminuição da resistência à tração após o condicionamento – indução de umidade na amostra – é dado como um parâmetro para identificar a susceptibilidade da mistura ao deslocamento da película asfáltica do agregado (perda de adesividade), considerando o efeito deletério da água. O que se observa é que a mistura com AMP foi mais resistente à perda de resistência após o condicionamento se enquadrando na faixa mínima da AASHTO.

O MS-2 *Asphalt Mix Design Methods* (2014) reforça que algumas agências americanas utilizam o parâmetro de RRT de 70% mínima baseado em suas experiências, considerando que RRT menor que 60% são inaceitáveis, pois indicam alta sensibilidade ao dano. Desta forma, conclui-se que a modificação do ligante com polímero contribuiu para a melhoria da adesividade e manutenção de sua resistência mesmo após ciclos de umidade, o que indica maior resistência diante da vida útil do pavimento.

#### **4.3.3. Módulo de resiliência**

O módulo de resiliência (MR) é uma medida equivalente ao módulo de elasticidade, porém é obtido por meio de solicitações de carregamentos repetidos de pequena intensidade que simula o efeito das passagens dos veículos no pavimento. As solicitações foram realizadas com cargas de 10% e 30% da tensão de ruptura (RT). Para análise da sensibilidade térmica das misturas, o MR foi realizado às temperaturas de 10°C, 25°C e 40°C. Medidas de módulo instantâneo ( $MR_i$ ) e total ( $MR_T$ ) foram realizadas. Os resultados apresentados no gráfico da Figura 31 são a média de três réplicas misturas de MR com 10% da RT e a Figura 32 para MR com 30% da RT.

De um modo geral, observa-se que os valores de MR para ambas as misturas sofreram grande influência da variação de temperatura, tendo uma redução do MR tanto instantâneo quanto total. Da mesma forma, o MR das misturas se mostraram dependentes da carga aplicada.

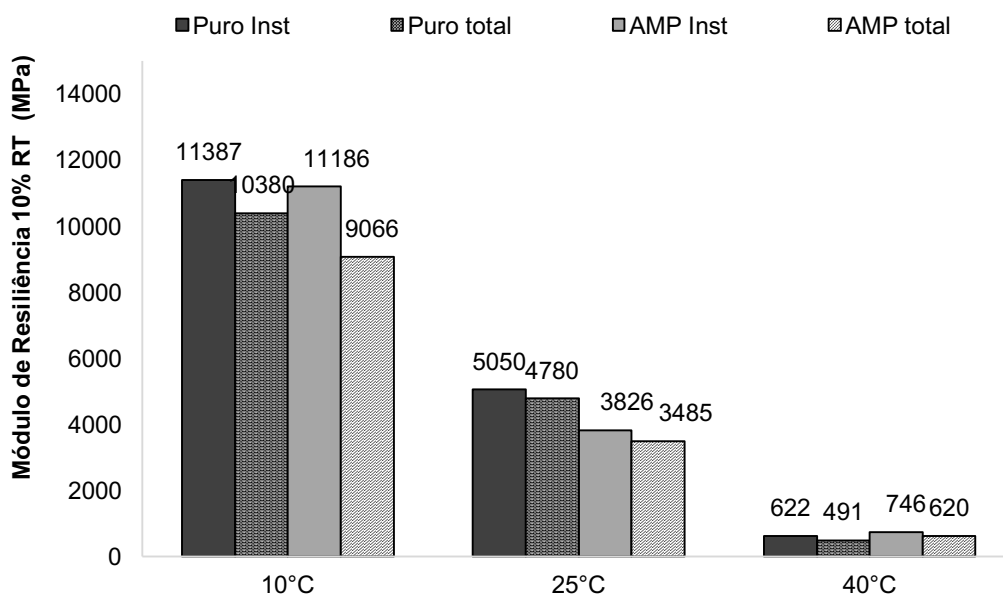


Figura 31. Módulo de resiliência das misturas asfálticas a 10% da RT submetidos a diferentes temperaturas

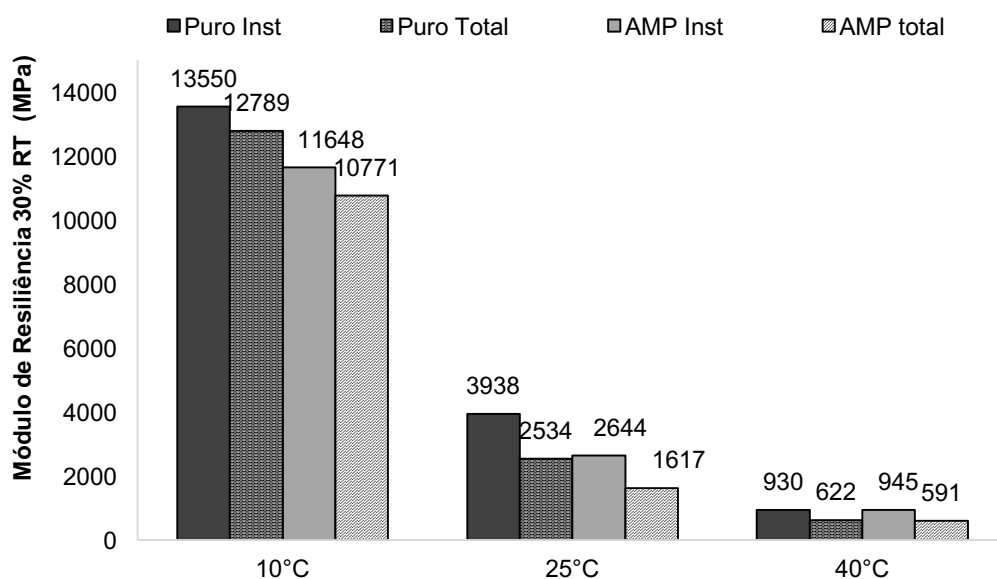


Figura 32. Módulo de resiliência das misturas asfálticas a 30% da RT submetidos a diferentes temperaturas

Observando os resultados de MR a 10°C em ambas as % de RT, o ligante puro obteve maior valor de  $MR_i$  em relação à mistura com AMP. Essa diferença foi mais pronunciada quando da aplicação de maior força. Esse fato pode ser explicado devido ao fato de que, à temperatura de 10°C ambas as amostras mantêm maior rigidez, embora menores valores sejam encontrados para AMP, a recuperação se torna menos perceptível, correspondendo a menor diferença de módulo instantâneo.

Ainda a 10% de RT, o  $MR_T$  apresenta maior diferença, com maior recuperação por parte da amostra de AMP. Mostrando que em baixa temperatura a resposta do polímero diminui a rigidez da amostra. Brito (2006) enfatizou que quanto mais próximos forem estes dois módulos, mais rápida é a recuperação elástica do material quando submetido à ação de cargas.

Sob a temperatura de 10°C com 30% de RT (Figura 32), observa-se que houve maior diferenciação dos valores de MR tanto instantâneo quanto total em relação ao ligante puro e modificado. Desta forma, observa-se mais efetivamente o efeito do polímero diminuindo a rigidez da mistura. Tal comportamento pode ser relacionado ao aumento do IST discutido no tópico 4.1.2.1, onde o maior valor de IST do ligante modificado indica menor susceptibilidade à temperatura. Observa-se que a mistura com ligante puro obteve maior rigidez à temperatura de 10°C se comparado à amostra de AMP, que manteve menor rigidez.

À 25°C e 10% de RT as amostras de ligante puro mantiveram maior  $MR_I$  e  $MR_T$  se comparadas às de AMP, e em geral, os valores de MR foram maiores do que a 30% da RT. Isso mostra que ambos os ligantes apresentam menor rigidez quando submetidos a carregamentos mais pesados. A diferença entre MR instantâneo e total também é mais pronunciada com maiores carregamentos. Mostrando que a resposta elástica é mais retardada.

Sob a temperatura de 40°C há uma mudança de comportamento. As amostras de AMP apresentam maior MR se comparadas às de ligante puro. Esse aumento da rigidez sob elevada temperatura também pode ser associado aos resultados de IST discutidos anteriormente. Já que, como foi mostrado, quando o ligante tem maior IST ele mantém menor rigidez a baixa temperatura e demora mais a amolecer sob elevada temperatura. Este resultado mostra o efeito da modificação polimérica sobre a rigidez da mistura asfáltica a 40°C.

Na análise do  $MR_I$  e  $MR_T$ , a porcentagem de recuperação retardada (%RR) das amostras pode ser calculada. Este parâmetro refere-se à quantidade de deformação retardada foi observada no módulo total em relação ao instantâneo. Os resultados de %RR a 10% e 20% da RT podem ser observados nas Figuras 33 e 34, respectivamente.

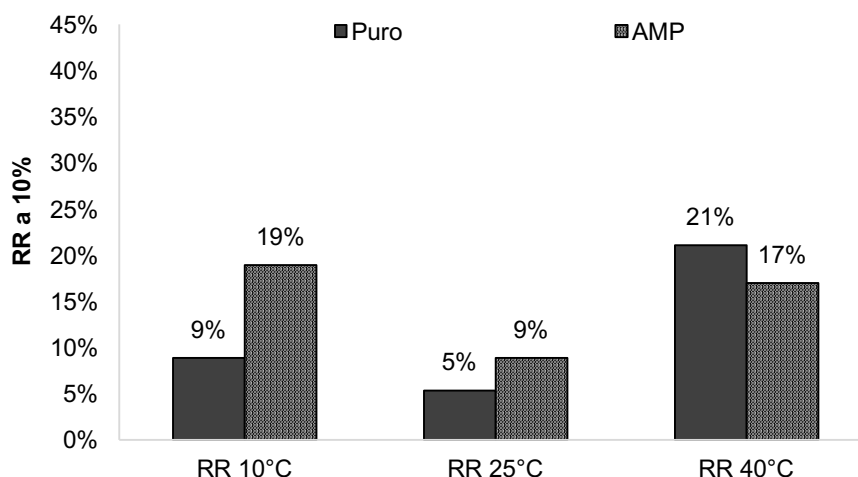


Figura 33. Porcentagem de recuperação retardada para amostras a de MR a 10% da RT

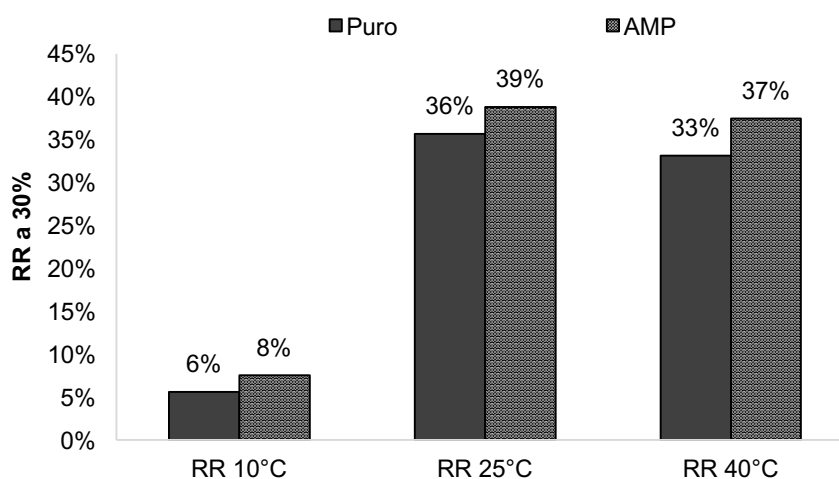


Figura 34. Porcentagem de recuperação retardada para amostras a de MR a 30% da RT

Sob menor carga (Figura 33), o melhor cenário para as amostras (em que apresentam menor %RR) é sob a temperatura de 25°C. Sob baixa temperatura (10°C) a %RR do ligante modificado é bem mais elevada que a do ligante puro, mostrando que a resposta elástica do polímero é mais tardia. A 25°C, condição ideal de menor %RR, evidencia a rápida resposta elástica para ambas as amostras. Sob a temperatura de 40°C, o ligante AMP apresenta mais rápida recuperação do que o puro. Na Figura 34, as amostras de ligante puro e AMP apresentam as mesmas tendências de %RR, o ligante modificado aparenta apresentar resposta elástica mais tardia quando sob maior carregamento. Nesta condição, há um maior retardo de recuperação nas temperaturas de 25°C e 40°C.

Conforme Brown *et al.* (2010), o módulo de resiliência de misturas asfálticas faz referência ao módulo de elasticidade deste material. De forma que quanto mais rígido, maior o MR. Todavia, uma maior rigidez não necessariamente indica maior resistência, uma vez que conforme foi observado no ensaio de MR e RRT, o ligante AMP apresentou maiores valores do que o puro. Elevados valores de MR (dureza) indicam que para uma dada carga, houve baixa deformação da mistura. Brown *et al.* (2010) comentam que os materiais mais frágeis podem apresentar maior dureza, ao passo de uma baixa resistência. Da mesma forma, materiais mais flexíveis podem ter baixa dureza, porém alta resistência.

Ligantes muito rígidos e que não têm elasticidade, podem resultar em uma menor vida de fadiga do pavimento. Para entender melhor o efeito da rigidez e resistência das amostras, é preciso complementar a caracterização por meio dos ensaios de módulo dinâmico, deformação permanente e fadiga, que são discutidos adiante.

#### **4.3.4. Módulo dinâmico**

O módulo dinâmico (MD), simbolizado por  $|E^*|$ , de misturas asfálticas é uma medida de rigidez, assim como o MR. A principal diferença está no fato de que no MD a carga é aplicada de forma senoidal, enquanto que no MR, em pulsos de carga e descarga. Observa-se na Figura 35 o gráfico linearizado de módulo dinâmico em função da frequência para as temperaturas de 21°C e 37,8°C.

A curva do ligante puro mostra  $|E^*|$  semelhante ao ligante modificado sob a temperatura de 21,1°C em elevada frequência (alto volume de tráfego), para baixas frequências o AMP é menos rígido (menor  $|E^*|$ ), assim como foi observado no ensaio de módulo de resiliência. Sob a temperatura de 37,8°C há uma diferenciação maior do  $|E^*|$  entre as curvas de mistura utilizando ligante puro e AMP. Observa-se que na zona de alta frequência (elevado volume de tráfego) o ligante modificado é menos rígido do que o ligante puro, já na zona de baixa frequência (baixo volume de tráfego) o ligante modificado apresenta uma rigidez maior que o ligante puro. Resultado semelhante foi encontrado por Rahman e Tarefder (2016) em análise de módulo completo de amostras com ligante puro e modificado. Esses dados comprovam que sob um elevado volume de tráfego e alta temperatura, o ligante

modificado mantém sua elasticidade e diminui a rigidez, enquanto que sob baixo volume de tráfego se mantém mais rígido evitando a deformação permanente.

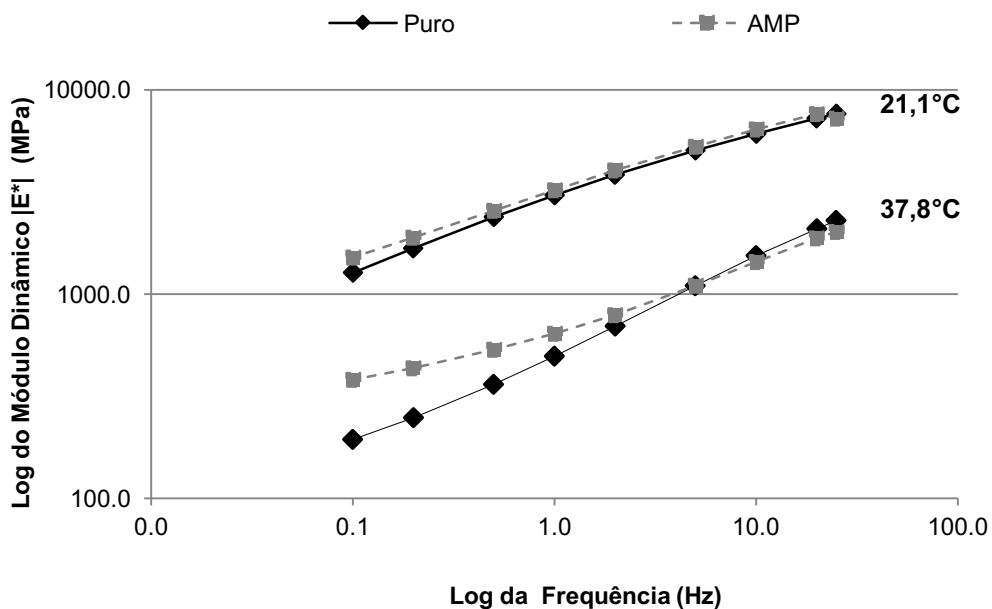


Figura 35. Resultados de módulo dinâmico em função da frequência de aplicação de carga

Os resultados do ensaio de módulo dinâmico sob temperatura de 37,8°C diferencia melhor o efeito do polímero como modificador na variação da rigidez da amostra sob diferentes condições de frequência, isso porquê, de acordo com Domingos e Faxina (2015) e Jasso *et al.* (2015) as propriedades do ligante modificado com RET e PPA só se destacam em elevada temperatura pelo aumento da elasticidade do ligante asfáltico. Essa elasticidade favorece à resistência à deformação da amostra assim como melhoria na rigidez.

#### 4.3.5. Deformação permanente (*Flow Number*)

O ensaio de *flow number* (FN) é considerado um teste de avaliação da deformação permanente de misturas asfálticas em elevada temperatura. O ensaio foi realizado em corpos de prova de 15cm de altura com 7% de vazios a 60°C. A carga de 200kPa foi aplicada em ciclos de 0,1s e descanso de 0,9 segundos simulando a passagem de um veículo pesado na superfície do pavimento. O critério de parada foi atingir uma deformação de 50.000 *microstrains* ou 10.000 ciclos. Os resultados de FN para as amostras de ligante puro e modificado estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Resultados de *flow number* para misturas asfáltica com ligante puro e AMP

|             | <b>Número de ciclos</b> | <b>Deformação acumulada</b> | <b>Flow Number</b> |
|-------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------|
| <b>Puro</b> | 360                     | 50.316                      | <b>111</b>         |
| <b>AMP</b>  | > 10.000                | 6.984                       | <b>3.820</b>       |

O FN do ligante puro foi de 111, atingido a 360 ciclos. Já para o ligante modificado (AMP) o FN foi de 3.820, onde uma deformação de 6.981 *microstrains* foi atingida e o ensaio finalizado, pois alcançou o número máximo de ciclos de 10.000. O critério da *Federal Highway Administration* para classificação de volume de tráfego de acordo com FN mínimo é de 53 para tráfego médio, 190 para tráfego pesado e 740 para tráfego extremamente pesado.

Observa-se que a amostra de AMP pode ser classificada como resistente ao tráfego extremamente pesado, obtendo elevada resistência à deformação permanente quando submetido à alta temperatura. Isso ocorre devido ao efeito elastomérico do polímero Polimul S74 como modificador somado à otimização da resistência pela adição de Polimul SX500 e PPA como catalizador. A mistura com AMP mostrou baixa deformação acumulada diante de elevado número de ciclos com valor de FN 34 vezes maior do que a mistura com ligante puro.

Resultados semelhantes foram encontrados em testes reológicos realizados por Domingos e Faxina (2010) e Gama *et al.*, (2016). Em que a modificação do ligante asfáltico com o polímero reativo, PPA e poliolefinas acarretam na melhoria da resistência à deformação permanente do ligante asfáltico. Observa-se o efeito semelhante em mistura asfáltica de AMP quando comparada ao ligante puro submetido à elevada temperatura o polímero mantém a rigidez e elasticidade do ligante asfáltico fazendo com que este permaneça mais flexível ao aliviar os esforços aplicados. Esse fato leva a crer que o ligante modificado aplicado em mistura asfáltica submetida a elevada temperatura aumenta a durabilidade do pavimento.

O aumento do ponto de amolecimento e da elasticidade apresentadas anteriormente nos testes de caracterização do ligante, que faz relação à resistência à deformação permanente, identificou este fato. Enquanto que o ligante puro amolece mais rapidamente e não possui elasticidade suficiente para retornar ao estado inicial, apresentando deformação permanente mais rapidamente quando submetido a ciclos de carga e descarga.

#### 4.3.6. Ensaio de fadiga

O ensaio de vida de fadiga foi realizado com aplicação e carregamento dependendo da RT de cada composição, seguindo a força máxima suportada pela prensa ATM de 4600N. Desta forma, foram utilizados carregamentos de 35%, 30% e 25% da RT para amostra de ligante puro e 30%, 25% e 20% da RT para amostra de AMP. Os resultados de vida de fadiga estão apresentados no gráfico da Figura 36.

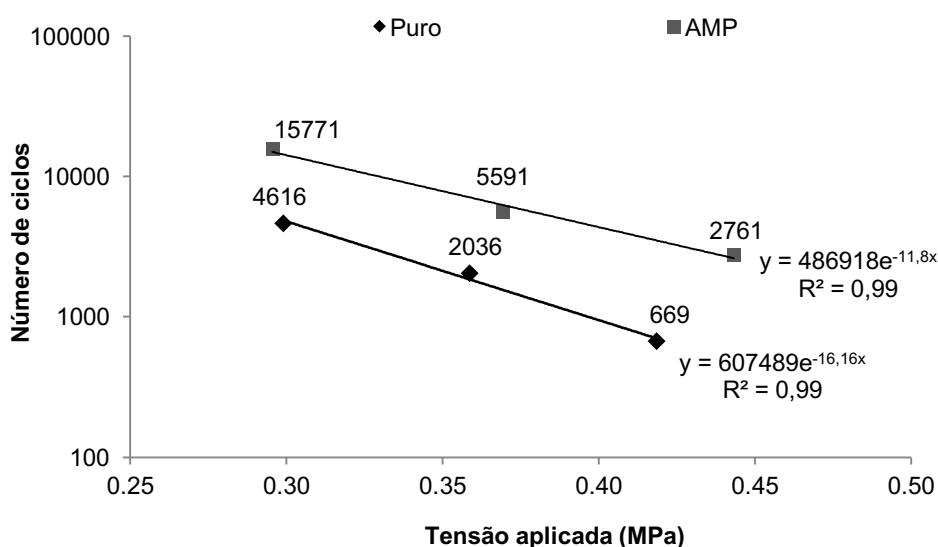


Figura 36. Gráfico de número de ciclos em função a tensão aplicada no ensaio de vida de fadiga de misturas asfálticas

Observa-se por meio das curvas de vida de fadiga que a mistura utilizando AMP obteve maior número de ciclos para as tensões aplicadas se comparados às amostras de ligante puro. Isso caracteriza uma maior vida de fadiga do ligante modificado. Em relação ao ligante puro, o uso do AMP aumentou o número de ciclos até a falha da mistura. Consequentemente, há uma maior vida útil do pavimento quando submetido à aplicação de cargas repetidas.

O uso de ligante modificado aumentou a resistência da mistura asfáltica ao passo que manteve boa elasticidade, comprovada pelos ensaios de MR, MD e *flow number* além de aumentar a vida de fadiga do material, que resistiu a um maior número de ciclos de carregamentos apresentando elevada durabilidade. Este fato comprova o benefício do uso da composição de polímeros adotada na mistura asfáltica, uma vez que uma relação de misturas asfálticas com melhores desempenhos por fadiga pode resultar no uso de camadas com menor espessura, o



que torna o revestimento asfáltico mais econômico, além de ter mostrado resistir melhor à deformação permanente e ter maior resistência.

#### **4.4. Ensaios com o ligante PG 67-22: energia de fratura e reologia**

Após a etapa de caracterização empírica para classificação conforme ANP nº32, testes reológicos e de resistência à fissura foram realizados na Universidade da Flórida (EUA), como parte do programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (Capes/MCTI/Brasil). Todavia, devido à impossibilidade logística de envio das amostras do PG64-XX puro e modificado, os ensaios foram realizados com um ligante PG67-22 proveniente de refinaria de distribuição do estado da Flórida.

Admite-se que as propriedades químicas do ligante possuem influência no desempenho da modificação com polímeros, todavia, houve um esforço em realizar tais ensaios mantendo as condições de modificação o mais semelhante possível em relação a teor, tempo, rotação e temperatura. Os resultados serão apresentados a seguir, e as conclusões finais sobre o uso dos modificadores nas propriedades dos ligantes serão apresentadas mais adiante.

##### **4.4.1. Energia de fratura do ligante**

Por meio do ensaio de BFE valores de Densidade de Energia de Fratura (FED) – que correspondem a tenacidade das amostras – foram calculados com os dados da área sob a curva tensão x deformação até a falha. A densidade de energia de fratura do ligante asfáltico, segundo os estudos realizados por Roque *et al.* (2004) é altamente influenciada pela resistência à fissura do ligante asfáltico. Deste modo, a análise de fratura baseada em tração direta pode ser utilizada para prever o comportamento quanto à trinca em temperatura intermediárias, de forma que altos valores de FED estão relacionados à alta resistência a trinca. Os valores de FED para as amostras ensaiadas podem ser observados no gráfico da Figura 37.

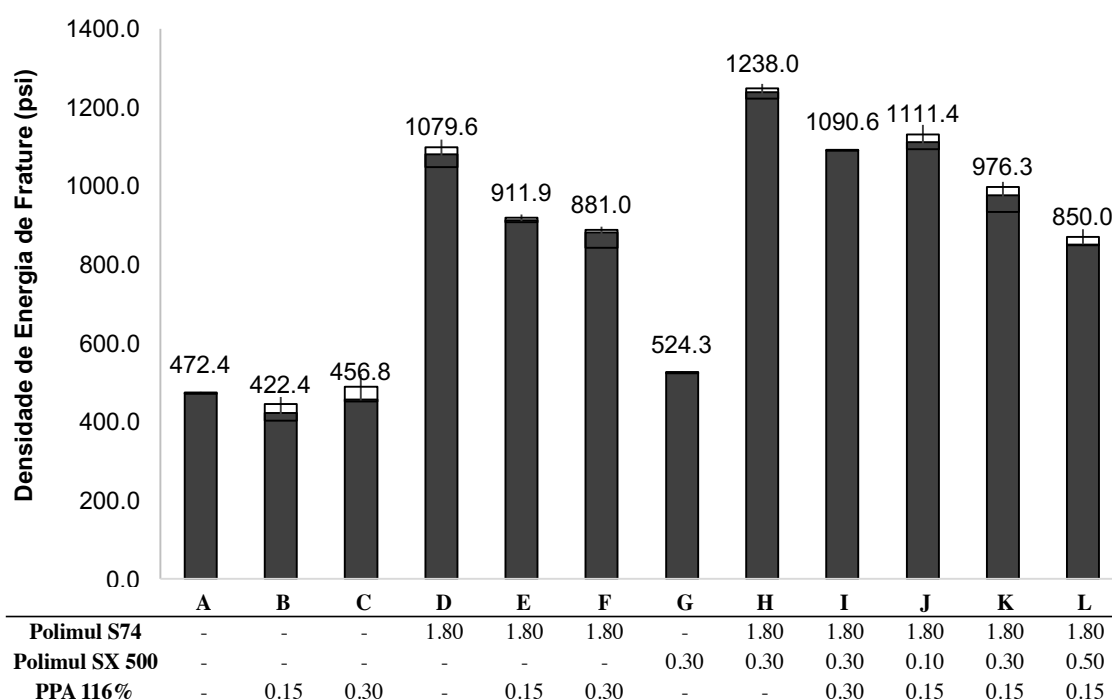


Figura 37. Valores de densidade de energia de fratura (FED)

De acordo com os dados de FED observa-se nas amostras B e C que a adição de ácido polifosfórico praticamente não interferiu nesses valores. O mesmo acontecimento é observado para a amostra G, modificada com polímero SX500, que apesar de aumentar o valor de FED, este é de pouca significância, cerca de 10% em relação ao ligante puro. Para as amostras com adição de S74, observa-se um aumento no limite de falha por fissura do ligante modificado. Todavia, uma vez que o ácido é adicionado à mistura de S74 como catalisador, o ligante apresenta menores valores de FED, tendendo a diminuir a resistência de acordo com o aumento teor de ácido adicionado. Neste caso, constata-se que o PPA aumenta a fragilidade do ligante ao rompimento por fissura, ou seja, esses ligantes podem apresentar um processo de fissura mais rápida.

A adição de Polimul SX500 no teor de 3% aumentou o FED da amostra em relação ao ligante puro, esse efeito foi observado pelo aumento da rigidez da amostra. Quando se adiciona S74 com SX500, a amostra H apresenta a maior resistência à fissura com mais elevado valor de FED. Esse fato pode ser explicado pelo comportamento elastomérico do S74 que adiciona elasticidade a amostra ao passo que o SX500 proporciona mais rigidez, o que para esta composição tornou o ligante mais resistente às trincas por fadiga em temperatura intermediária.

Porém, observa-se que, para as amostras contendo S74 e SX500 com adição de PPA, os valores de BFE tendem a decrescer, como exemplo das amostras H, K e I. Uma vez que o ácido polifosfórico age como catalisador da mistura do S74 com o ligante asfáltico, pode-se afirmar que essas amostras se tornaram mais frágeis. O aumento do teor de SX500 nas amostras J, K e L proporcionou diminuição do FED. Essas misturas tornam-se mais susceptíveis à falha por trinca.

Para o ensaio de BFE são fornecidas as de curvas tensão *versus* deformação verdadeiras, que mostra as relações entre as forças aplicadas e as deformações ocorridas na amostra durante o desenvolvimento do ensaio. As curvas para as amostras de ligante asfáltico puro e modificados podem ser observadas nas Figuras 58 a 61. As curvas usam como referência o ligante puro (amostra A) e são divididas em categorias: (i) ligante modificado com PPA em diferentes teores, (ii) ligante modificado com 1,8% por peso de S74 e adicionando diferentes teores de PPA como catalisador, (iii) ligante modificado com 0,3% por peso de SX e com S74 e PPA adicionados, e (iv) ligante modificado com 1,8% por peso de S74 e 0,15% por peso de PPA fixos e adicionando diferentes teores de SX500.

A análise das curvas de tensão *versus* deformação verdadeiras caracteriza a resistência à deformação dos ligantes asfálticos sob aplicação de tensão à temperatura de 15°C. A curva apresentada na Figura 38 para ligantes modificados os teores de 0,15 e 0,30% por peso de PPA (amostras B e C), mostram tendência similar à forma da curva do ligante PG 67-22 (amostra A), basicamente as mesmas deformações são observadas com dois picos, onde o segundo caracteriza a falha do material, todavia, a curva C com maior teor de PPA apresenta maior deformação para as tensões aplicadas, fazendo com que a amostra resista à menores valores de tensão.

Um fato que pode explicar esse comportamento foi citado por Yan *et al.* (2013), que observou queda da ductilidade (a 15°C) do ligante modificado com PPA. O autor destacou que a ductilidade da ligante asfáltico é altamente influenciada pelo teor de resinas, e de acordo com suas pesquisas, as resinas do ligante são notavelmente diminuídas com o aumento do PPA, e, por conseguinte, a sua ductilidade é reduzida.

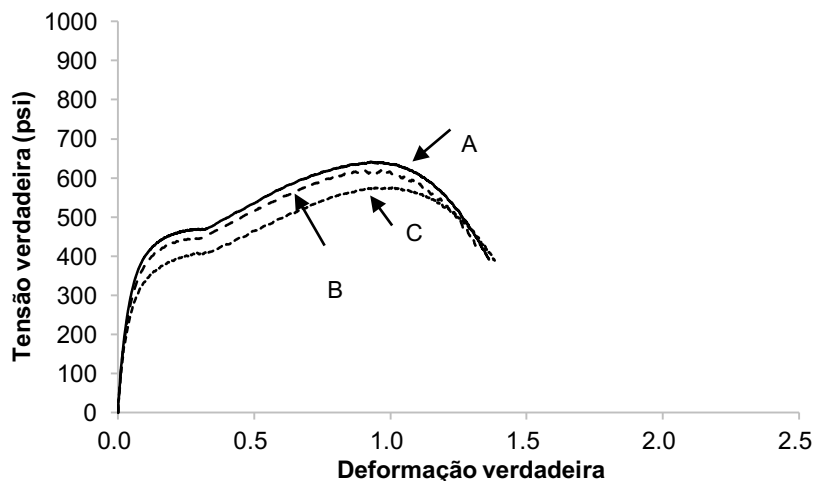


Figura 38. Curva de Tensão versus Deformação verdadeiras para o ligante PG67-22 e modificados B e C.

A utilização do terpolímero reativo, Polimul S74, é mostrada na curva da Figura 39, neste caso o formato da curva muda em relação ao ligante puro, uma alta deformação é apresentada – caracterizando comportamento elástico e plástico – para uma mesma quantidade de tensão aplicada. De acordo com Roque *et al.* (2012) é possível identificar o uso de polímeros como modificadores do ligante por meio destes diagramas, tal fato é evidenciado pelo formato das curvas de ligantes modificados D, E e F, em que é possível observar o ponto no qual a rede polimérica assume a elasticidade do ligante modificado. A adição de teores de PPA causa uma diminuição do segundo pico, ou seja, diminuição da tensão máxima suportada pelo ligante, que conseqüentemente, diminui o valor de FED.

O uso do PPA foi discutido por Kodrat *et al.* (2007) por apresentar trincas em trechos experimentais no Canadá, na ocasião o autor confirmou que o uso do ácido deve ser feito de forma cautelosa em temperaturas intermediárias. Nesse caso, é possível observar que, apesar dos benefícios em elasticidade e resistência à deformação em elevadas temperaturas, o PPA diminui a resistência do ligante sob aplicação de tensão, levando-o à falha mais rapidamente.

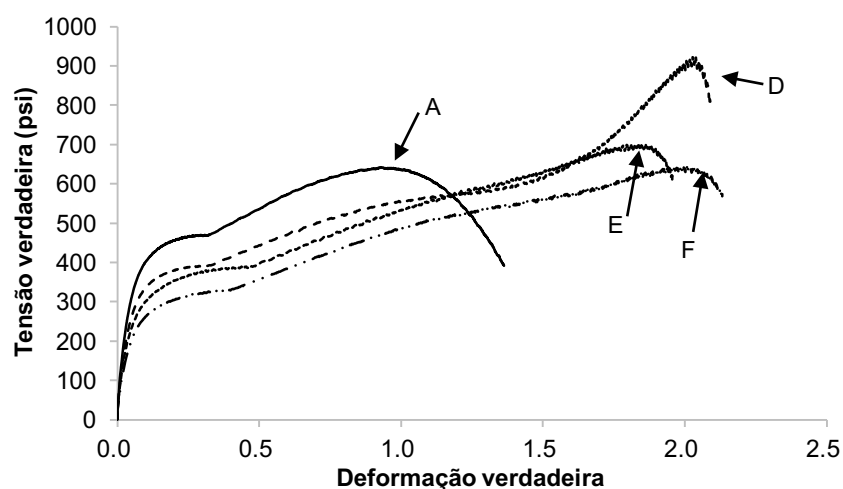


Figura 39. Curva de Tensão versus Deformação verdadeiras para o ligante PG67-22 e modificados D, E e F.

Com relação à curva da Figura 40, observa-se que a adição de 0,30% por peso de SX500 aumenta a resistência à deformação do ligante asfáltico. Quando o polímero S74 é adicionado (amostra H) a curva passa a ter um diferente comportamento característico da adição um material elastomérico e com elevada resistência à deformação, caracterizado também pelo alto valor de FED, a adição de PPA, por consequência, diminui essa resistência. Nesta curva é possível observar, por meio da amostra H, o efeito de ambos os polímeros no ligante asfáltico. Na aplicação da tensão, inicialmente o SX500 eleva a rigidez do material, com a continuação da aplicação da carga, a elasticidade fornecida pelo S74 toma vez e assume a ductilidade do ligante até o ponto de falha. Na curva I, a existência de PPA na composição, leva PPA diminuição da resistência do ligante sob aplicação de tensão, conforme discutido anteriormente.

Na curva da Figura 41 são apresentados os diagramas para o ligante modificado 1,8% por peso de S74 e 0,15% por peso de PPA como catalisador, adicionando diferentes teores de SX500, essas curvas apresentam o típico comportamento elastomérico. Pode ser observado que a adição de SX500 causou uma diminuição da resistência a aplicação de tensão do ligante. Em menores níveis de tensão, o ligante apresenta maiores deformações, esse comportamento diminui o valor de FED. Uma vez que o teste de BFE foi proposto como um parâmetro para caracterização da resistência à fissura dos ligantes asfálticos à temperatura de 15°C, o ligante que apresentou maior valor de BFE foi o H, seguido de J e I.

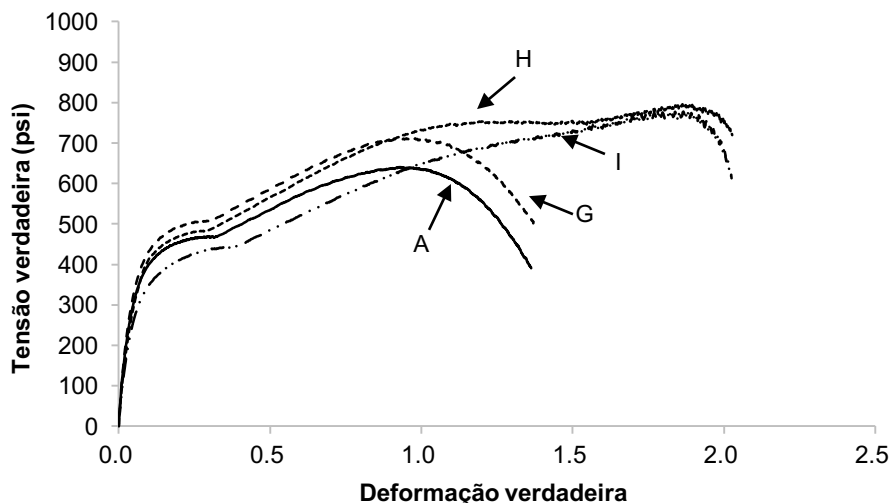


Figura 40. Curva de Tensão versus Deformação verdadeiras para o ligante PG67-22 e modificados G, H e I.

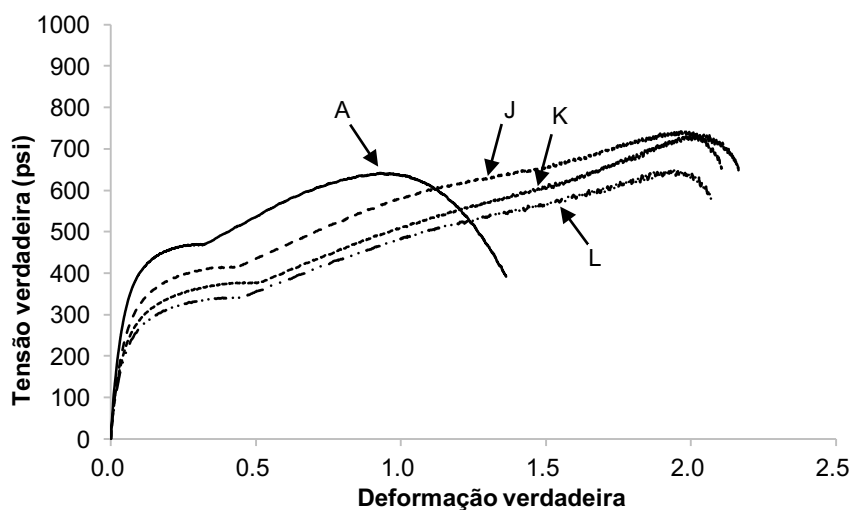


Figura 41. Curva de Tensão versus Deformação verdadeiras para o ligante PG67-22 e modificados J, K e L.

#### 4.4.2. Ensaio reológico

Ensaio empírico como penetração, ponto de amolecimento e viscosidade, apesar de fornecer um indicativo do desempenho do pavimento e serem de baixo custo e rápidos de serem realizados em campo, não quantificam características reológicas de ligantes modificados e são limitados quanto à identificação de diferentes tipos de modificadores. Para tal, são necessários ensaios que caracterizem as propriedades de engenharia fundamentais do ligante asfáltico, estas propriedades são possíveis de serem identificadas por meio do reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR). Testes reológicos podem superar as limitações dos

testes tradicionais e mensurar propriedades do ligante asfáltico em uma larga faixa de temperatura e frequência. Os ensaios representados adiante foram realizados com o ligante asfáltico PG 67-22 utilizando o reômetro do Departamento de Transportes da Flórida (FDOT).

#### 4.4.2.1. Grau de desempenho contínuo

No gráfico da Figura 42 são apresentadas as temperaturas de PG contínuo dos ligantes asfálticos.

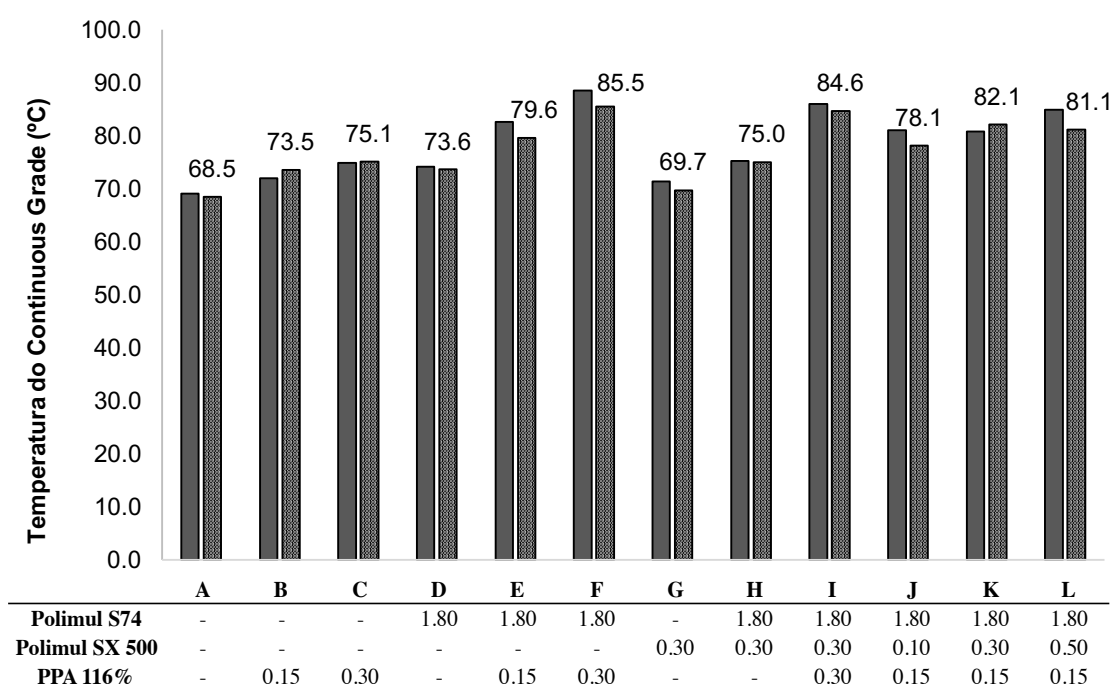


Figura 42. Temperaturas máximas de grau de desempenho dos ligantes asfálticos.

Por meio da Figura 42, observa-se que o ligante classificado como PG67-22 obteve temperatura máxima do PG contínuo de 68,5°C. A temperatura do PG tende a aumentar à medida que se adiciona PPA no ligante como modificador após RTFO, chegando a 75,1°C com 0,30% por peso de PPA, ou seja, o ligante tem mais resistência à deformação a uma faixa maior de temperatura. Apesar do baixo teor de PPA utilizado, os resultados são comparáveis aos observados por autores como Kodrat *et al.* (2007), Lesueur, (2009), Yan *et al.* (2013) e Pamplona *et al.* (2014).

O polímero S74 aumenta o PG do ligante, todavia, quando PPA é adicionado como catalisador, a temperatura tende a aumentar até a faixa de 85,5°C para a composição F, semelhantemente ao que Kanabar (2010) observou. Este fato mostra

que a adição de PPA como catalisador otimiza as propriedades do ligante modificado com RET em elevadas temperaturas, faixa à qual o PPA é mais efetivo, conforme Lesueur (2009) destacou. O aumento da temperatura de PG também é observado na adição de SX na composição com S74 e PPA, e embora não tão expressivo quanto o efeito do PPA, chega a atingir um PG de 85,5°C na composição F e 84,6°C para a composição I.

Este fato mostra que a adição de maior teor de PPA como catalisador influencia na melhoria do desempenho a elevadas temperaturas do ligante modificado, e em relação à resistência à deformação, a adição de PPA ao S74 é mais efetiva do que a adição de SX500. Airey (2003), explicou que em elevada temperatura, a viscosidade do ligante é tão baixa que permite a rede elástica do polímero influenciar nas propriedades mecânicas do ligante, assim é possível ter evidências de modificação polimérica, pois nessa faixa, o ligante já não possui rigidez. A presença de modificadores é o que assume a rigidez, e portanto, eleva o PG dos ligantes.

#### **4.4.2.2. Fluência e recuperação sob tensões múltiplas**

Os ensaios de MSCR foram realizados em amostras de ligante asfáltico envelhecido a curto prazo (RTFO), à temperatura de 67°C, que é a temperatura de PG contínuo do ligante não-modificado, para avaliar a resistência do ligante asfáltico à deformação permanente. A percentagem e recuperação (%Rec) e compliança não-recuperável (Jnr) podem ser utilizadas para identificar a apropriada quantidade de polímero a ser utilizada na modificação do ligante. Esta é uma das mais recentes inovações na caracterização da resistência a deformação permanente de ligantes asfálticos modificados. De acordo com D'Angelo *et al.* (2007), medidas de Jnr são utilizados para avaliar as propriedades de ligantes modificados a elevadas temperaturas, relacionadas a resistência à deformação permanente do ligante asfáltico. Altos valores de Jnr significam elevada susceptibilidade do ligante à deformação permanente, enquanto que quanto menor o valor de Jnr, maior será a resistência do ligante modificado à deformação permanente.

Os dados de compliança não recuperável (Jnr) calculados por meio dos resultados do ensaio de MSCR nos níveis de tensão de 100Pa e 3200Pa e



mostrados na Figura 43. Como pode ser observado, o uso de modificadores no ligante asfáltico diminui os valores de Jnr, o que evidencia o aumento da resistência à deformação permanente do ligante. Os ligantes modificados com polímeros isoladamente, B, C com adição de ácido polifosfórico e, D e G com S74 e SX500 respectivamente, apresentaram diminuição no valor de Jnr em níveis semelhantes. A amostra D, modificado com polímero elastomérico teve Jnr semelhante ao modificado com PPA em 0,30% por peso. Nesses casos, Jnr a 3200Pa é significativamente maior em relação a 100Pa, isso evidencia que a resistência à deformação permanente desses ligantes é maior quando este for submetido a baixo volume de tráfego.

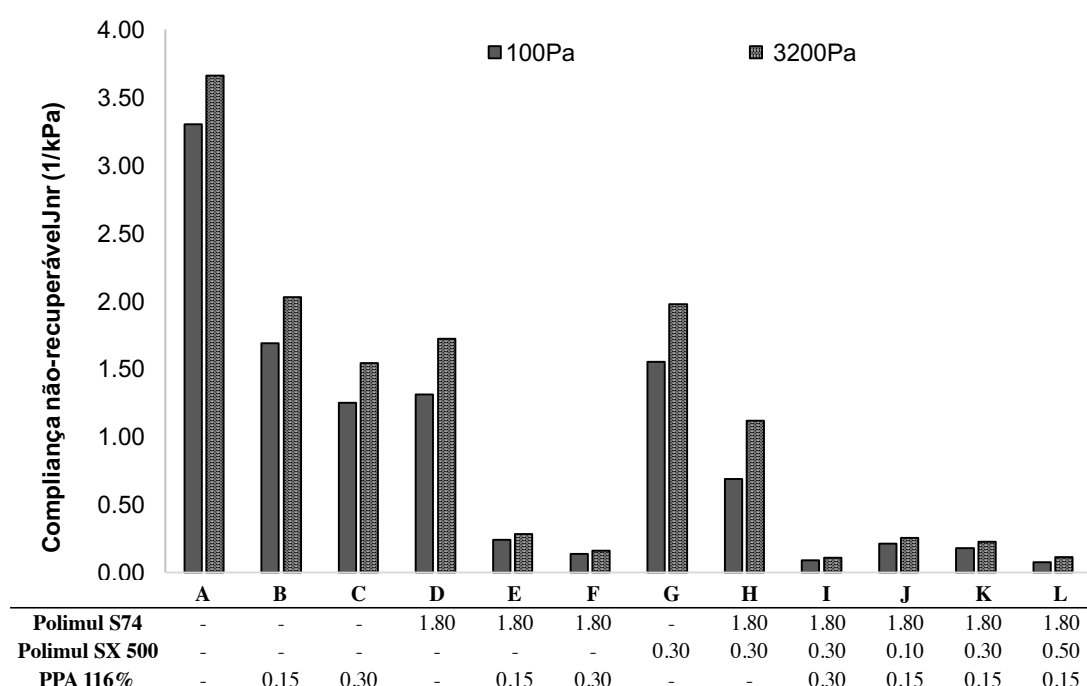


Figura 43. Compliança não recuperável (Jnr) a 100Pa e 3200Pa.

O ligante H, com adição de S74 e SX500 tem Jnr em baixos níveis e com semelhante característica aos B, C, D e G com tensão de 3200Pa maior que 100Pa. Porém, em termos gerais, menores valor se comparado a estes. Esse fato indica que a adição do polietileno como um co-modificador ao polímero elastomérico contribuiu para o aumento da resistência à deformação permanente deste ligante pelo aumento de sua rigidez.

Com relação aos ligantes modificados E, F, I, J, K e L, modificados com S74 e PPA, com e sem adição de SX500, estes obtiveram valores de Jnr próximos de zero

e os de tensão de 3200Pa equivalentes ou maiores que os de 100Pa. Esse fato indica que a adição de ácido polifosfórico como catalisador incrementou a resistência a deformação permanente desses ligantes além de manter essa característica entre baixo e elevado volume de tráfego. O mesmo foi observado por Kanabar (2010), Domingos e Faxina (2013) e Jasso *et al.* (2015). Tal afirmação pode ser comprovada observando as amostras D, E, F e H, K I. Nesses casos são apresentados os grupos de composições de amostras modificadas com S74 e S74+SX500 respectivamente, variando apenas o teor de PPA na mistura. A presença de 0,15% de PPA claramente diminui o Jnr das amostras e quando adicionado em quantidade de 0,30% apresentam ainda menor susceptibilidade à deformação permanente.

Baseado no valor de Jnr a 3200Pa, o *Federal Highway Administration* (FHWA) implementou a caracterização do volume de tráfego baseado no número de passadas em um eixo padrão que pode ser suportado pelo pavimento. Essa classificação divide-se em: tráfego padrão, pesado, muito pesado e extremamente pesado. Os valores podem ser observados na Tabela 19, com as respectivas composições.

Tabela 19. Classificação de volume de tráfego baseado no valor de Jnr a 3200Pa

| Propriedade  | Máx | Tipo de tráfego         | Número de passadas de um eixo padrão | Amostras         |
|--------------|-----|-------------------------|--------------------------------------|------------------|
| Jnr a 3200Pa | 4,0 | Padrão (S)              | <10 milhões                          | A, B             |
|              | 2,0 | Pesado (H)              | >10 milhões                          | C, D, G e H      |
|              | 1,0 | Muito pesado (V)        | >30 milhões                          | -                |
|              | 0,5 | Extremamente pesado (E) | >100 milhões                         | E, F, I, J K e L |

Como pode ser observado na Tabela 19, as amostras A e B são classificadas como atendendo ao volume de tráfego padrão, as amostras C e G, modificadas com ácido polifosfórico e Polimul SX500 respectivamente, atendem à classificação para volume de tráfego pesado. As demais amostras, modificadas com polímero elastomérico e adição de PPA e SX500 atendem, resistindo a deformação permanente, volume de tráfego extremamente pesado. Ou seja, a combinação das propriedades do polímero reativo com o PPA e o SX500, apesar de terem suas limitações quando aplicados separadamente, apresentam grande vantagem quando utilizados em conjunto (Zhang *et al.*, 2013).

Em adição aos valores de compliança não recuperável Jnr a 100Pa e 3200Pa, a especificação AASHTO MP19 ainda estabeleceu a determinação da diferença percentual entre as complianças não recuperáveis (Jnr,diff) com o intuito de analisar a sensibilidade da diferença de tensões do material sob elevada temperatura. A especificação requer que o valor de Jnr,diff não seja maior que 75%, considerando que, ligantes asfálticos com Jnr,diff maiores que este valor, são considerados demasiadamente sensíveis a mudança de tensão quando inesperadas mudanças de tráfego aconteçam na superfície do pavimento. A Figura 44 apresenta os valores de Jnr,diff para as composições testadas.

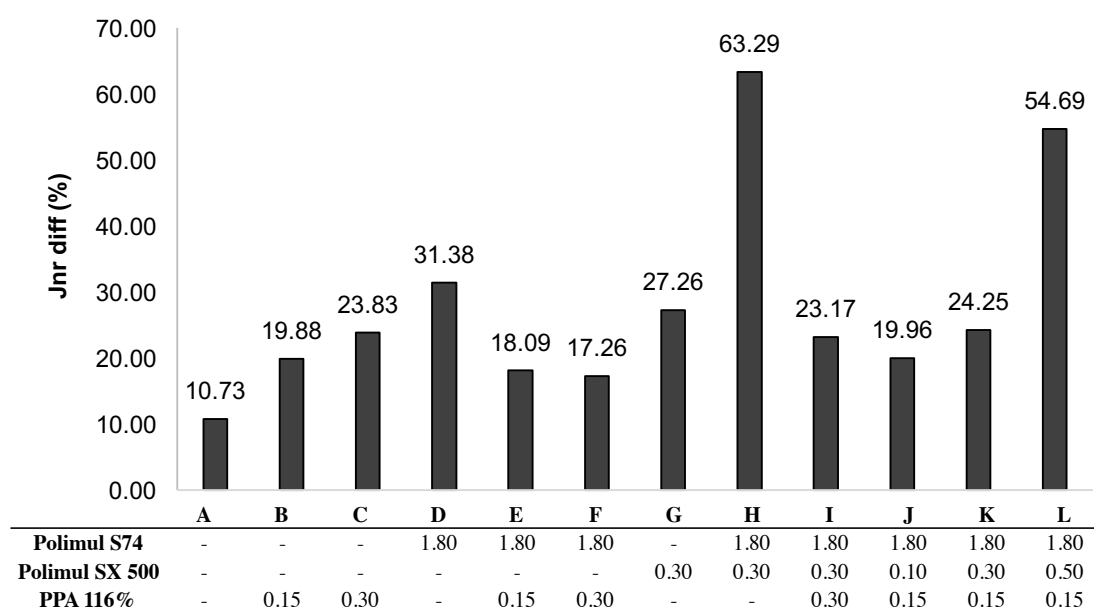


Figura 44. Diferenças percentuais em complianças não recuperáveis (Jnr,diff %) dos ligantes asfálticos.

D'Angelo *et al.* (2007) ressalta que esta alta sensibilidade pode acontecer até mesmo quando o ligante atende ao critério de PG, ou seja, se um ligante asfáltico que tem elevada rigidez isso não significa que os níveis de tensão no pavimento irão ser atendidos com boa performance, uma vez que o Jnr,diff pode ser suficientemente alto para prejudicar a adição de modificadores no que diz respeito à resistência à deformação permanente. O critério adotado pela AASHTO MP19 é de Jnr,diff máximo de 75%. Como pode ser observado no gráfico da Figura 44, todas as composições testadas apresentam Jnr,diff menores que este valor. Apenas amostras H e L são as que apresentam maiores diferenças percentuais de Jnr, com aproximadamente 63% e 55% respectivamente.

Pode-se observar com as amostras B e C que quando se adiciona apenas PPA no ligante asfáltico, quanto maior o teor, maior será a diferença de Jnr. Por outro lado, quando o PPA é adicionado como catalisador, esta adição tende a diminuir a diferença entre as complianças, mantendo a resistência a deformação permanente das composições mesmo quando submetido a elevadas tensões, como apresentado no gráfico para as amostras, E e F. O mesmo comportamento acontece com as amostras H, K e I respectivamente.

Outro parâmetro avaliado por meio do ensaio de MSCR é a porcentagem de recuperação da amostra durante o tempo de nove segundos após a aplicação para os ciclos de tensão de 100Pa e 3200Pa. Os resultados de porcentagem e recuperação são mostrados no gráfico da Figura 45.

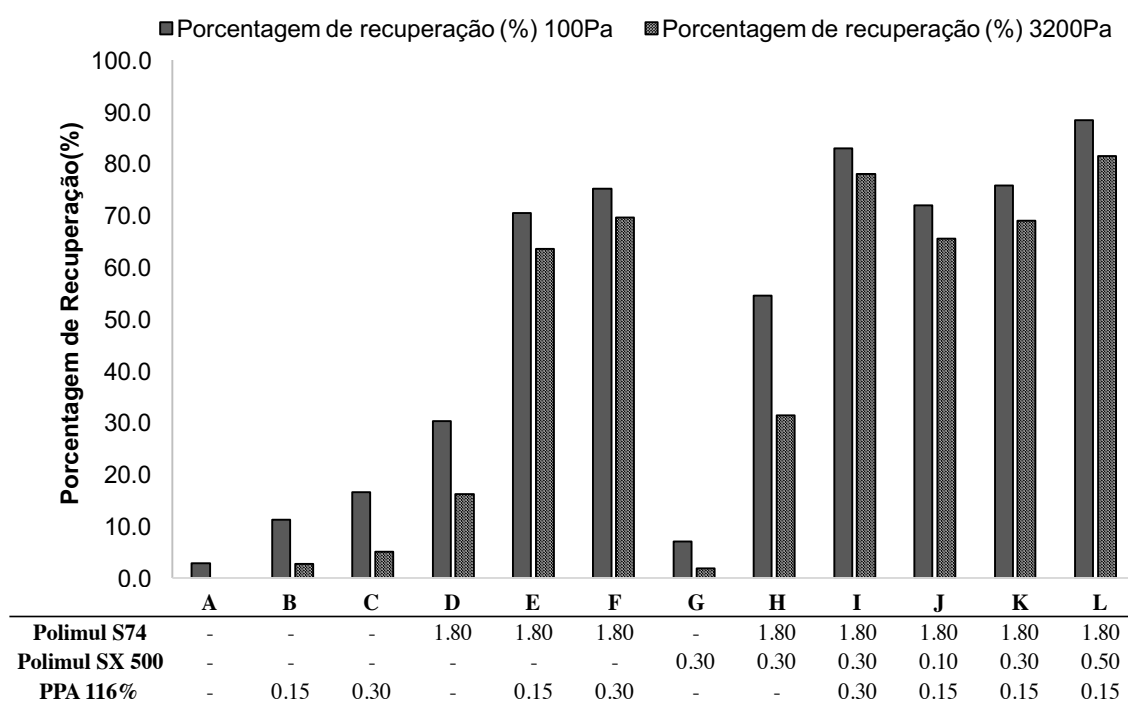


Figura 45. Porcentagem de recuperação (%) a 100Pa e 3200Pa.

Os resultados apresentados indicam aumento expressivo no retorno elástico das amostras modificadas com polímero S74 e adição de PPA. A amostra D, modificada com Polimul S74 teve uma recuperação em torno de 30% para 100Pa e esse valor diminuiu para 16% com maior nível e tensão, assim como a amostra H, com S74 e 0,3% de SX500, teve 55% de retorno elástico para 100Pa e para 3200Pa este valor decresce para 30%. Estes dados indicam que, sem a dição do ácido

polifosfórico como catalisador, a resposta elástica do ligante para o teor de 1,8% de S74 não é tão eficaz além de ser menor quando submetido a elevado tráfego.

As amostras de composições incluindo Polimul S74 com adição de PPA como catalisador e presença de SX500 como co-modificador retêm os maiores índices de porcentagem e recuperação. Para o nível de tensão de 100Pa, todos os valores são superiores a 70% de recuperação, e para as amostras I e L esses valores chegam a ser superiores a 80%. Observa-se que a discrepância entre as porcentagens de recuperação observadas para 3200Pa são menores em relação a 100Pa, isso indica que o ligante mantém sua característica de alto retorno elástico mesmo quando submetido a um tráfego intenso.

A AASHTO TP 70-13 introduziu uma apresentação gráfica para avaliar a resposta elástica do ligante modificado em elevada temperatura. Este gráfico é utilizado como critério para aceitabilidade da performance do polímero adicionado ao ligante asfáltico, apresentando alto índice de porcentagem de recuperação e baixo valor de Jnr. Também é sugerido usar uma linha divisória, definida pela equação  $y = 29,371(x)^{-0,2633}$  como um indicador da presença de modificador elastomérico, esta linha representa a curva de referência empírica para a quantidade ideal de polímero no ligante asfáltico. Resultados localizados abaixo desta curva indicam falha em propriedades elásticas do ligante modificado. Para as amostras ensaiadas, este gráfico é mostrado na Figura 46.

Os resultados da Figura 46 mostram que os ligantes B, C, D e G não atendem ao critério de elasticidade proposto pela AASHTO TP 70, pois apresentam porcentagem de recuperação menor que 20%. A adição de 0,30% de SX500 ao ligante modificado com S74 aumentou a elasticidade assim como o Jnr, assim, o ligante atendeu este critério, como pode ser observado pela amostra H. A amostra D, modificada com S74 não atende ao critério da AASHTO para ligante elastomérico. Porém assim como observado por Kanabar (2010), a presença de PPA em 0%, 0,15% e 0,30% observados nas amostras D, E e F aumentam expressivamente a porcentagem e recuperação, ao passo que diminui o Jnr desses ligantes. Neste caso, é reforçado a ideia de que a presença de PPA otimiza as propriedades do ligante elastomérico, que só poderiam ser atingidas pelo aumento do teor de polímero.

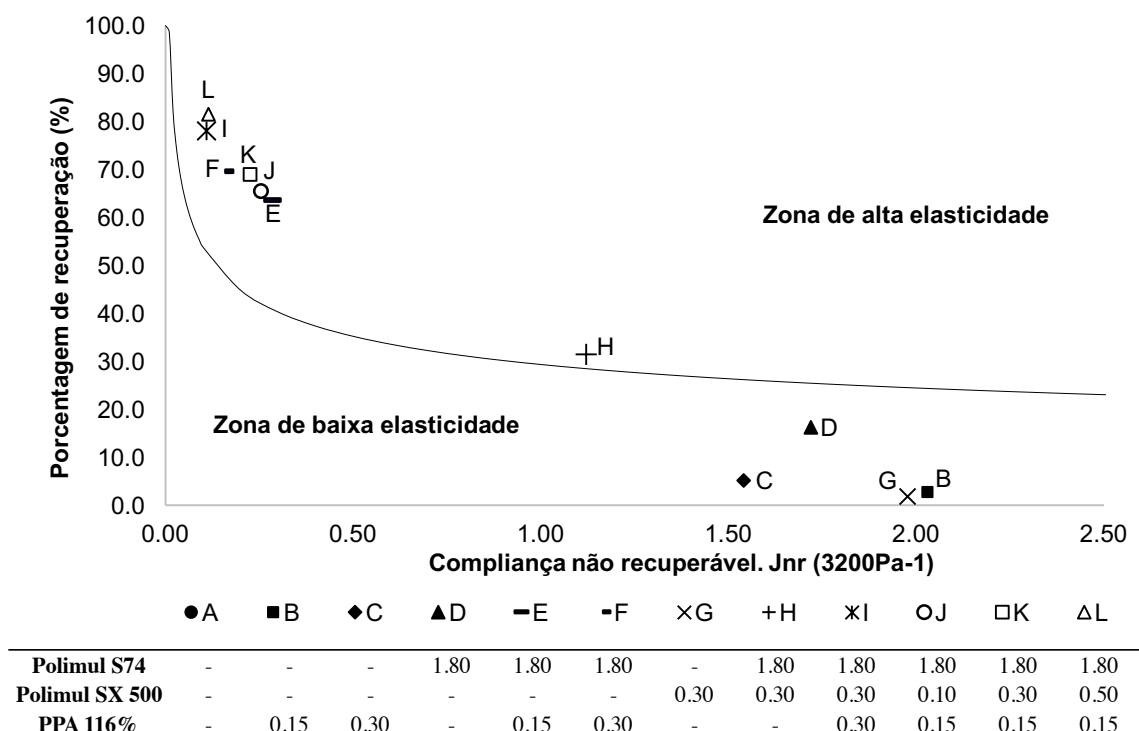


Figura 46. Curva de porcentagem e recuperação versus compliância não-recuperável (Jnr) a 3200Pa-1

Do ponto de vista da modificação de ligantes com polímeros, os resultados indicam que os ligantes I, J, K e L, modificados com a composição dos polímeros Polimul S74 com adição de catalisador (PPA) e co-modificado com SX500 apresentam os menores níveis de deformação permanente após ciclos de tensão e recuperação quando comparados às demais composições. Baseando-se no fato de que menores valores de Jnr representam maior resistência à deformação permanente e tendo elevado valor de porcentagem de recuperação, as composições I e L são as que teriam melhor desempenho de resistência à deformação permanente quando submetidos a elevada temperatura.

#### 4.4.2.3. Varredura linear de amplitude de deformação (LAS)

A análise do comportamento do ligante asfáltico na resistência ao dano por meio do ensaio de varredura linear de amplitude de deformação (LAS) é baseada em duas etapas: (i) análise do dano contínuo viscoelástico (VECD) com resultado experimental de A e B; e (ii) a análise vida de fadiga por meio do número de ciclos até a falha em função da amplitude de deformação. Esses resultados correspondem a média de duas réplicas para cada material. Na Figura 47 são apresentados a média dos resultados do parâmetro “A”.

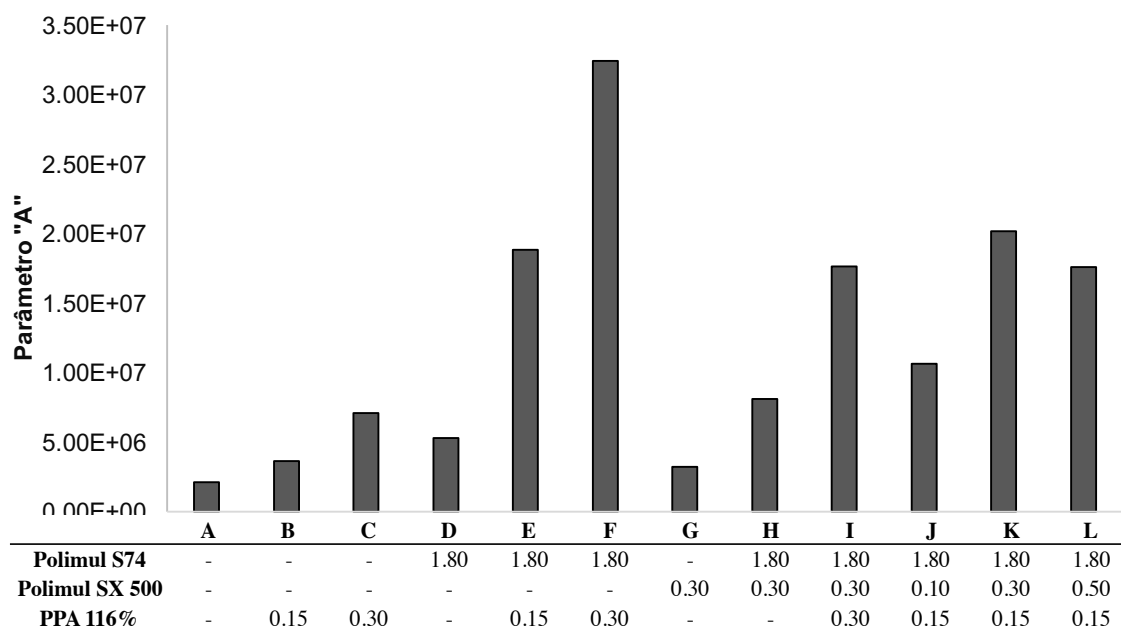


Figura 47. Parâmetro experimental A do ensaio LAS

O parâmetro “A” resultante da varredura de frequência representa a variação da integridade do material devido ao dano acumulado e do módulo complexo inicial do ligante asfáltico ainda sem danos. Este parâmetro é calculado em função do dano acumulado na falha, dada pelo máximo pico de tensão suportado pelo ligante. Para um bom desempenho do ligante, é desejável que o valor do parâmetro A aumente, assim o material mantém sua integridade elevada quando submetido ao dano.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 47, as amostras modificadas B, C e G com polímeros isoladamente apresentam ganho de resistência ao acúmulo de dano. Com a adição de PPA, as amostras E e F modificadas com S74 têm elevado aumento de resistência ao dano, nestes casos a adição de PPA se mostrou benéfica preservando a integridade do material diante do dano acumulado nas amostras (Nuñez *et al.*, 2014).

Porém, com a adição de PPA no ligante modificado com S74 e SX500, verificado pelas amostras H, K e I, a adição de 0,30% leva a uma diminuição dessa resistência ao dano. Isto indica que a adição de PPA deve ser utilizada de forma cautelosa quando se utiliza uma amostra mais rígida, uma vez que essa rigidez pode diminuir a capacidade de preservação da integridade do ligante modificado. O mesmo comportamento pode ser observado nas amostras J, K e L com diferentes teores de SX500. A amostra L com 0,5% de SX500 tem menor resistência ao dano

se comparado a amostra K, levando a crer que o aumento da rigidez, apesar de benéfica em termos de elasticidade e resistência à deformação permanente em elevadas temperaturas comprovadas pela diminuição do parâmetro  $J_{nr}$  no ensaio MSCR, podem levar a diminuição da resistência ao dano em temperaturas intermediárias.

O parâmetro “B” do ensaio de LAS depende exclusivamente da inclinação do gráfico do módulo de armazenamento ( $G'$ ) *versus* frequência, obtido no ensaio de varredura de frequência. É desejável que este valor diminua, e assim diminui a susceptibilidade ao tempo/temperatura dos ligantes asfálticos, uma vez que há uma diminuição na inclinação do gráfico de  $G'$  *versus* frequência. Os resultados da Tabela 20 mostram que o parâmetro B só diminui para as amostras F, G, I e K, em todas as demais houve aumento, indicando que os demais ligantes são mais sensíveis aos níveis de deformação aplicados.

Tabela 20. Parâmetro experimental B do ensaio LAS (valores negativos).

| A    | B    | C    | D    | E    | F    | G    | H    | I    | J    | K    | L    |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 4.21 | 4.24 | 4.21 | 3.72 | 3.95 | 4.37 | 4.31 | 4.10 | 4.29 | 4.04 | 4.71 | 4.25 |

O dano por fadiga em revestimentos asfálticos pode se dar por diversos fatores, como por exemplo, capacidade de absorção de deformação do pavimento, alto volume de tráfego, ou ambos os fatores. Por meio do princípio do dano contínuo viscoelástico (VECD), é possível criar um modelo de fadiga que permite obter informações sobre o comportamento do ligante asfáltico com relação ao dano em temperaturas intermediárias, para uma ampla faixa de deformações e de ciclos de carregamentos (Hintz, 2012).

De uma forma simplificada, pode-se dizer que o número de ciclos até a falha ( $N_f$ ) está relacionado ao volume de tráfego suportado pelo material em função das deformações aplicadas, que são um indicador da estrutura do pavimento, ou das deformações admissíveis no pavimento. Isto representa as condições que o material pode ser submetido, segundo Nuñez *et al.* (2014), baixos níveis de deformação são típicos de revestimentos mais grossos, enquanto que, altos níveis de deformação são típicos estruturas de revestimentos mais finos.



Nas Figura 48 a 51 são mostradas as curvas de Nf em função da amplitude de deformação. Assim como no ensaio de BFE, as curvas são apresentadas usando como referência o ligante puro (amostra A) e são divididas em quatro categorias: (i) modificados com PPA em diferentes teores (Figura 48), (ii) modificado com 1,8% por peso de S74 e adicionando diferentes teores de PPA como catalisador (Figura 49), (iii) modificado com 0,3% por peso de SX e com S74 e PPA adicionados (Figura 50), e (iv) com 1,8% por peso de S74 e 0,15% por peso de PPA fixos e adicionando diferentes teores de SX500 (Figura 51).

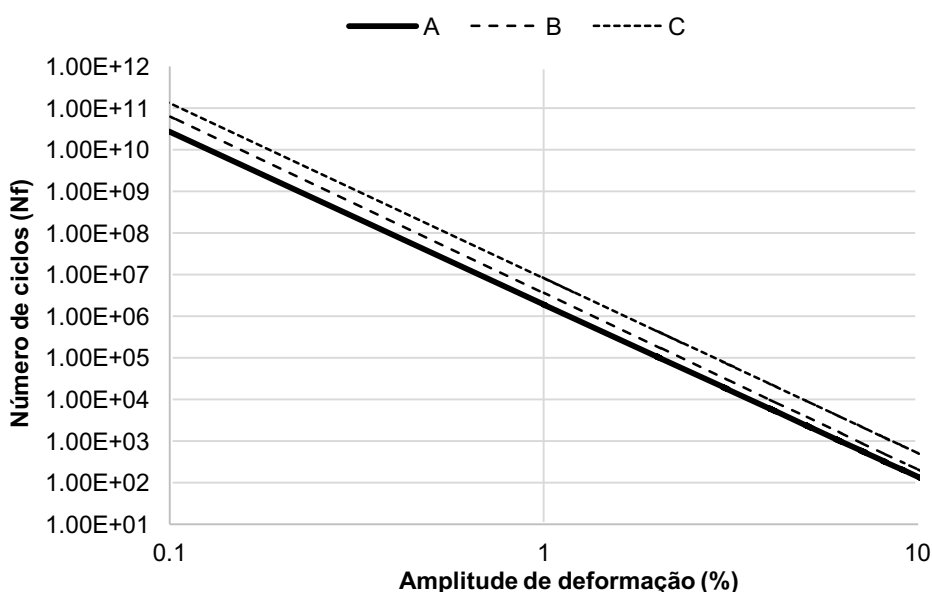


Figura 48. Variação do número de ciclos na ruptura em função da amplitude de deformação para os ligantes asfálticos A, B e C

A curva da Figura 48 mostra o modelo de fadiga do ligante PG 67-22 e os modificados com 0,15% e 0,30% por peso de PPA, B e C respectivamente. De forma geral os resultados indicam aumento no número de ciclos suportados pelo ligante até a falha sob níveis de deformação mais baixos. Quando se eleva os níveis de deformação, o ligante B tende a diminuir a diferença entre o número de ciclos, porém, nestes casos a adição de PPA mostrou-se benéfica ao aumento da vida útil do pavimento relacionada ao número de ciclos suportados em baixa e/ou elevada deformação.

Nas curvas da Figura 49, para os ligantes modificados com S74 sem e com diferentes teores de PPA como catalisador, observa-se que a resistência à fadiga dos ligantes é dependente do nível de deformação. Para o ligante D, não há

aumento da vida de fadiga para níveis baixos de deformação (estruturas mais grossas), já quando os níveis aumentam o que caracterizaria estruturas mais finas, a adição do polímero se mostra mais eficaz e benéfica, pelo aumento do número de ciclos de carga suportados em relação ao ligante puro.

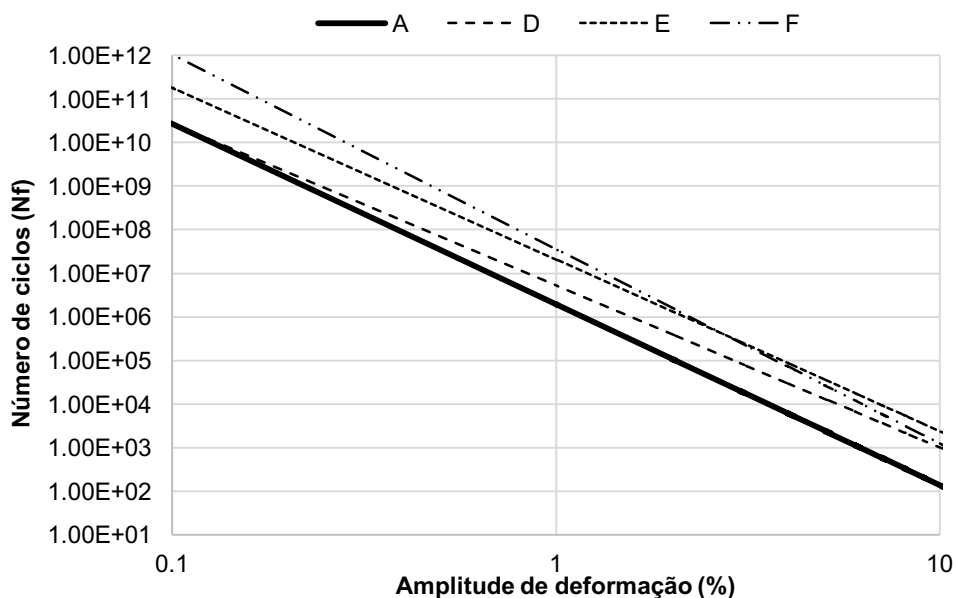


Figura 49. Variação do número de ciclos na ruptura em função da amplitude de deformação para os ligantes asfálticos A, D, E e F.

A adição de PPA como catalisador observado no ligante E (S74 + 0,15%PPA) mostrou-se eficaz no aumento da vida de fadiga do ligante em baixa e elevada deformação, e a adição de PPA aumentou o número de ciclos de carga suportados pelo ligante em baixas deformações, ou seja, o ligante tornou-se mais resistente à fadiga e manteve seu nível elevado em alta deformação. O PPA como catalisador se mostrou eficaz em manter a alta estabilidade do ligante no tocante ao aumento da vida de fadiga do material. O ligante F obteve o mais elevado nível de número de ciclos de carga suportados até a falha, configurando maior vida de fadiga.

Quando se adiciona o polímero SX500 (Figura 50), o efeito do aumento da vida de fadiga só é mais expressivo quando baixas deformações são aplicadas, ou seja, estruturas mais espessas de pavimento. Para estruturas mais finas, com elevada deformação, a adição do termoplástico já não se mostra eficaz no aumento da vida de fadiga. O uso da combinação de S74 com 0,3% por peso de SX500 (amostra H) se mostra benéfica a uma melhoria geral do número de ciclos suportados pelo ligante em baixas e altas deformações, e o uso do PPA nesta

combinação (amostra I) elevou ainda mais os níveis de resistência à fadiga do ligante, e diminui a sensibilidade do ligante asfáltico à fadiga em diferentes níveis de tensão.

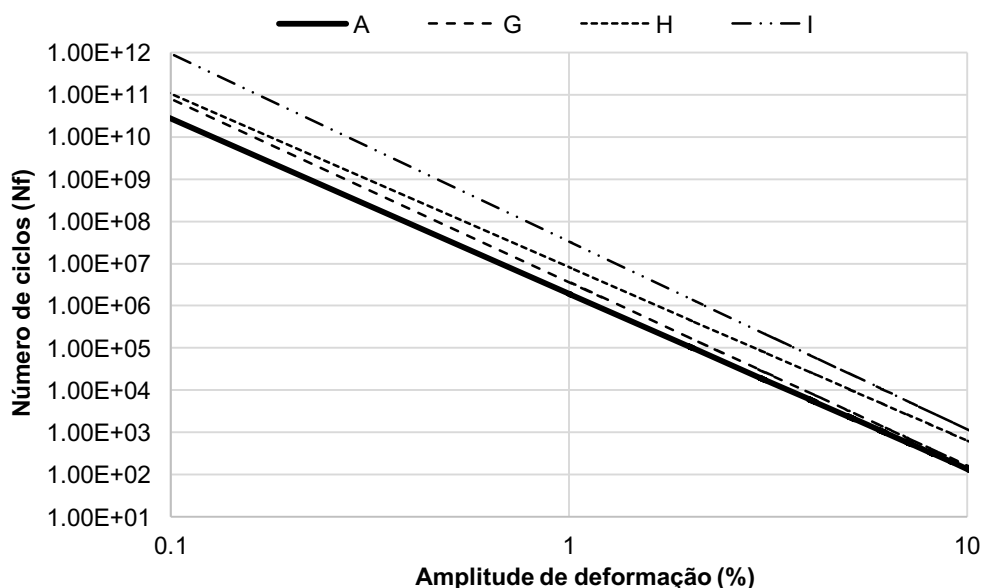


Figura 50. Variação do número de ciclos na ruptura em função da amplitude de deformação para os ligantes asfálticos A, G, H e I.

Quanto às amostras J, K e L (Figura 51) observa-se que para estruturas de pavimento mais espessas, a amostra de K tem a mais elevada vida de fadiga, porém em se tratando de estruturas mais delgadas com mais altas deformações, o nível é o mais baixo, embora ainda seja de expressiva melhora em relação ao ligante não-modificado. Isso sugere que a adição do termoplástico reduz a sensibilidade do ligante asfáltico a fadiga em baixos níveis de deformação. A adição do polímero SX500 se mostrou benéfica para estruturas de pavimento mais grossas, porém, o aumento da rigidez provocada pela adição, diminui o nível de resistência à fadiga em estruturas mais finas.

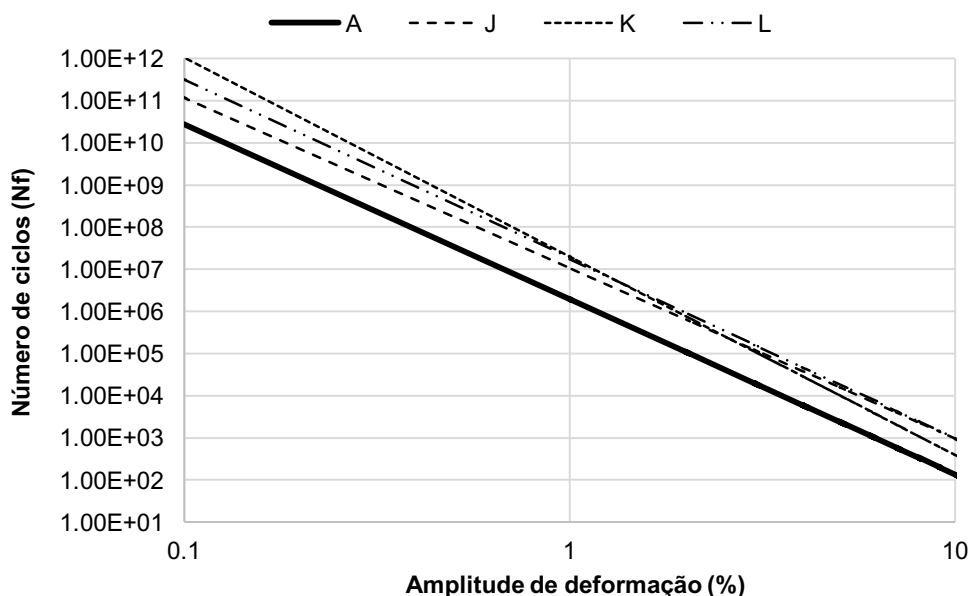


Figura 51. Variação do número de ciclos na ruptura em função da amplitude de deformação para os ligantes asfálticos A, J, K e L.

Como forma de estabelecer uma relação da vida de fadiga do ligante no ensaio LAS com parâmetros de campo, Teymourpour e Bahia (2014) propuseram calcular o parâmetro Nf (vida de fadiga relacionado ao número de ciclos até a falha) em diferentes níveis de deformação. De acordo com seus estudos, ligantes asfálticos assumem aproximadamente 50 vezes a deformação sofrida pelo pavimento, assim, para um pavimento mais rígido ou mais “forte” são assumidos  $500\mu strain$ , o que equivale para o ligante  $0,025 strain$  ou 2,5% de deformação. E para um pavimento mais flexível, ou mais “fraco” são assumidos  $1000\mu strain$ , o que para o ligante equivale a  $0,050$  ou 5,0% de deformação. Os valores de Nf para as deformações de 2,5% e 5,0% são mostrados no gráfico da Figura 52.

Os resultados da Figura 52 mostram que, para baixos níveis de deformação, o número de ciclos suportados é bem mais elevado, e os ligantes F e I possuem mais elevadas resistências à fadiga. Ao aumento dos níveis de deformação para 5,0%, o número de ciclos suportados até a falha reduz pela metade, porém seguem as mesmas tendências de crescimento pela adição dos polímeros, principalmente pelo uso do modificador S74 com catalisador, exceto pelas composições E e K.

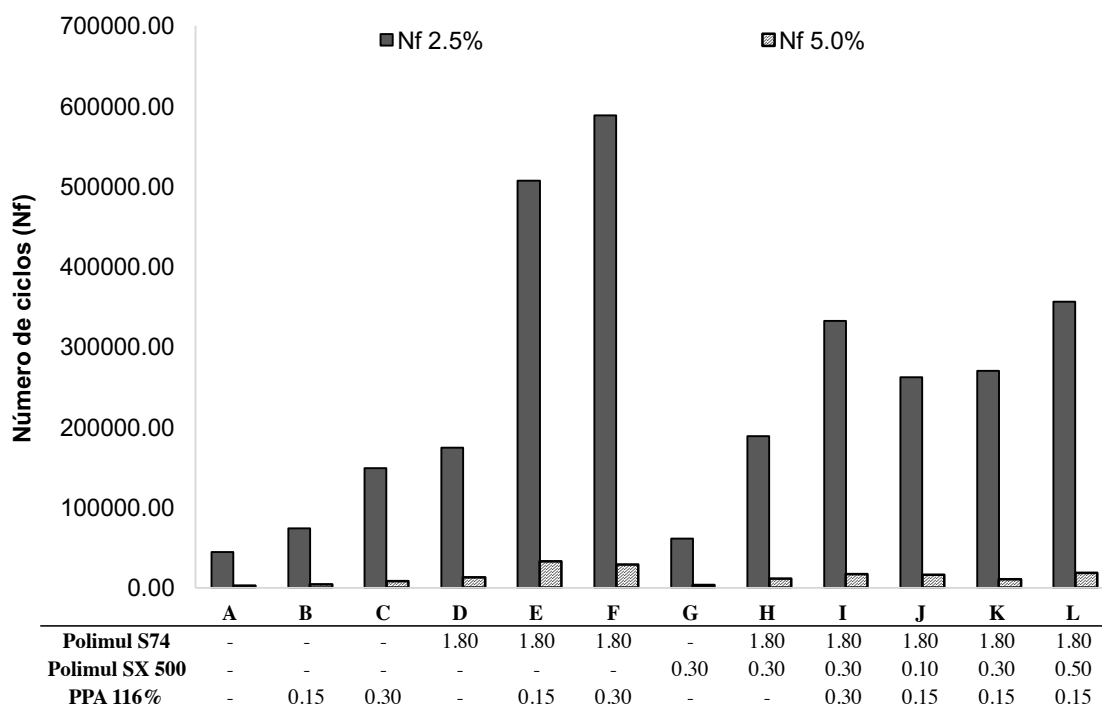


Figura 52. Número de ciclos na ruptura em deformação de 2,5% e 5,0%.

Por fim, a análise da resistência ao dano de ligantes asfálticos por meio do princípio do dano contínuo viscoelástico (VECD), mostra claramente que o comportamento à fadiga dos ligantes são altamente dependentes do uso de modificadores. Para pavimentos sujeitos à alta deformação (ou estruturas mais delgadas de pavimento) são recomendados o uso do polímero S74 e SX500 como modificadores, uma vez que os efeitos desses materiais em elevada deformação são quase insignificantes. A adição do PPA como catalisador fornece benefícios na resistência ao dano em ambas as estruturas de pavimento, porém, apresenta melhorias mais expressivas quando da aplicação em estruturas sujeitas a menores deformações (típicos de estruturas mais espessas ou semirrígidas).

#### 4.5. Avaliação de desempenho dos ligantes modificados de acordo com os ensaios reológicos

O efeito da modificação de ligantes com os polímeros sugeridos nesta pesquisa, analisados por meio de ensaios reológicos e energia de fratura, podem ser melhor caracterizados quanto à performance no pavimento, uma vez que a reologia simula o efeito do ligante diante de aplicação de cargas e temperatura de uso do pavimento. Com a análise dos resultados é possível compreender e delimitar limites

das proporções das composições para melhoria da performance, de acordo com a finalidade, ou aplicação no pavimento.

Em geral, o uso individual dos polímeros Polimul S74, Polimul SX500 e PPA 116% mostram melhoria de propriedades do ligante asfáltico se comparado ao ligante puro, todavia, algumas melhorias são mais significativas com o uso da combinação destes materiais, principalmente em termos de deformação permanente em levadas temperaturas. O PPA como catalisador do Polimul S74 melhorou significativamente a elasticidade do ligante modificado, todavia, a tolerância à fissura do ligante foi negativamente afetada. A co-modificação com poliolefina se mostrou vantajosa em termos de resistência à deformação permanente em altas temperaturas, porém, quando resistência à fissura é requerida, apenas baixos teores seriam recomendados (0,1% ou 0,3%).

Tem-se, portanto, que a mistura do polímero reativo (Polimul S74) pode ser otimizada pelo uso do PPA e poliolefina em termos de resistência à deformação permanente. Todavia, o aumento da rigidez do ligante em temperaturas intermediárias pode intensificar a formação de trincas por fadiga. Em resumo, a otimização do Polimul S74 com PPA e poliolefina fornece elevada resistência à deformação em altas temperaturas, condições essenciais para aplicação em regiões de clima tropical. Para resistência ao dano por fadiga, é aconselhável o uso apenas de Polimul S74 e PPA. Por fim, a análise do limite de falha evidencia o ponto em que o aumento da rigidez do ligante diminui a resistência à fissura, nestes casos, o uso do PPA aparenta ser prejudicial.

Como forma de visualizar melhor o efeito da modificação nas amostras estudadas, foi elaborada uma análise classificatória dos ligantes modificados, baseada nos parâmetros de: (i) ponto de amolecimento; (ii) recuperação elástica; (iii) BFE; (iv) MSCR (%Rec e Jnr); (v) PG contínuo, e (vi) LAS (Nf a 2,5% e 5,0%). A Tabela 21 foi construída classificando as amostras entre as “melhores” a “piores” performances de acordo com cada um destes ensaios, sendo classificados da esquerda para a direita. Após essa primeira classificação, as amostras foram divididas em três grupos denominados classes 1, 2 e 3. A classe 1 se refere aos ligantes que obtiveram melhor performance nestes ensaios; a classe 2 à

performance intermediária; e, classe 3 se refere aos ligantes com baixa performance nos ensaios citados anteriormente (Tabela 21).

Tabela 21. Classificação dos ligantes asfálticos puro e modificados em relação aos parâmetros convencionais e reológicos.

|                                      | Classe 1 |   |   |   | Classe 2 |   |   |   | Classe 3 |   |   |   |
|--------------------------------------|----------|---|---|---|----------|---|---|---|----------|---|---|---|
| Ponto de Amolecimento (°C)           | L        | I | K | H | J        | F | E | D | C        | A | G | B |
| Recuperação Elástica (%)             | L        | K | I | J | E        | H | F | D | G        | C | A | B |
| %Rec (MSCR)                          | L        | I | F | K | J        | E | H | D | C        | B | G | A |
| Jnr (MSCR)                           | I        | L | F | K | J        | E | H | C | D        | G | B | A |
| PG Contínuo                          | F        | I | K | L | E        | J | C | H | D        | B | G | A |
| Fracture Energy Density (BFE)        | H        | J | I | F | K        | E | L | D | G        | C | A | B |
| Nf 2.5% (LAS)                        | F        | E | L | I | K        | J | H | D | C        | B | G | A |
| Nf 5.0% (LAS)                        | E        | F | L | I | J        | D | H | K | C        | B | G | A |
| <b>Classificação dos ligantes</b>    |          |   |   |   |          |   |   |   |          |   |   |   |
| Baixa performance (Classe 3)         | A        | B | C |   |          |   | G |   |          |   |   |   |
| Performance intermediária (Classe 2) |          |   |   | D | E        |   |   | H | J        |   |   |   |
| Alta Performance (Classe 1)          |          |   |   |   |          | F |   |   | I        | K | L |   |

Por meio desta classificação mostrada na Tabela 21, é possível observar que os ligantes puro ou modificados com PPA ou SX500 isoladamente, apresentaram menor desempenho nos testes de avaliação quanto à deformação permanente e fadiga. Em uma classificação intermediária, os ligantes J, H, D e E, obtiveram bom desempenho, mas não atendem à todas as especificações. Os ligantes modificados que apresentaram em geral melhor performance nos testes convencionais e reológicos, a elevadas e intermediárias temperaturas, quando analisados em relação à deformação permanente e fadiga, foram as composições F, I, K e L. Destas, I e K foram as de melhor desempenho na maior parte dos testes mencionados. Essas amostras correspondem à composição de 1,8% Polimul S74 + 0,30% Polimul SX500 com adição de PPA em 0,15% e 0,30% respectivamente.

## 5. CONCLUSÃO

O polímero **POLIMUL S74** como modificador isolado no teor de 1,8% não atinge os limites da especificação n°32 d ANP para ligantes elastoméricos 60/85-E. Além de que apresenta baixa resistência à deformação permanente pelo ensaio de MSCR. Todavia, em relação à resistência à falha (BFE), em temperatura intermediária, apresentou elevado desempenho.

A modificação do ligante do **PPA 116%** em teores de 0,15% e 0,30% aumenta, essencialmente a rigidez do material. Todavia, quando utilizado como catalizador para otimizar as propriedades do ligante modificado com Polimul S74, promoveu aumento das propriedades elásticas, temperatura de PG e resistência à deformação permanente, além de elevada resistência ao dano (LAS). Contudo, a adição de PPA acelerou o limite de falha (BFE) dos ligantes.

A adição do **POLIMUL SX500** ao ligante asfáltico em teor de 0,30%, assim como PPA, aumentou a rigidez do ligante. Quando adicionado à co-modificação do Polimul S74, eleva o limite de falha do material (BFE) com pequenas melhorias em elasticidade e resistência à deformação. Em teores de 0,1%, 0,3% e 0,5% adicionados com Polimul S74 e PPA, as composições apresentam elevado desempenho em altas temperaturas, atingindo os limites da ANP n°32 para ligantes 60/85-E.

Nas análises mecânicas com ligante modificado em relação ao puro, foi possível observar aumento da resistência ao rompimento, diminuição do módulo de resiliência em baixa e intermediária temperatura, e aumento em elevada temperatura. Além de aumento da resistência à deformação permanente e fadiga.

A otimização de **POLIMUL S74** com **POLIMUL SX500** e **PPA** é benéfica para aplicação em regiões de elevadas temperaturas (clima tropical), onde a principal preocupação é com a resistência à deformação permanente. Essa composição também pode ser uma excelente alternativa ao SBS. Todavia, a elevada rigidez pode levar ao aparecimento de fissuras em intermediárias e baixas temperaturas.

No caso de intermediárias e baixas temperaturas de aplicação, o uso do **POLIMUL S74** com **PPA** é indicado (clima temperado). Uma vez que o ligante



modificado consegue manter a elasticidade em temperaturas intermediária e elevada. Todavia, o limite de falha pode ser acelerado pelo uso do PPA.

Em casos onde há preocupação com o surgimento de trincas por fadiga em temperaturas intermediárias, a composição de **POLIMUL S74** com **POLIMUL SX500** pode ser indicada como alternativa, uma vez que possui elevada resistência à fissura.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se citar:

- Análise química por meio de cromatografia gasosa para identificação das frações SARA dos ligantes antes e após modificação;
- Caracterização dos polímeros envolvidos por meio de análises químicas e termogravimétricas;
- Análises morfológicas por meio de microscopia dos ligantes modificados;
- Análise de infravermelho (FTIR) dos polímeros e das misturas para estudo dos processos de reação do polímero reativo;
- Análises reológicas em diferentes ligantes de base com frações SARA conhecidas;
- Investigação em misturas asfálticas dosadas segundo a metodologia Superpave para diferentes composições dos polímeros Polimul S74, Polimul SX500 e PPA 166%;
- Análise de modulo dinâmico em diferentes temperaturas para construção de curva mestra;
- Avaliação empírico-mecanicista para verificação do desempenho das misturas em termos de fadiga e deformação permanente, em estruturas de pavimentos flexível e semirrígidos;
- Construção de um trecho experimental utilizando ligante modificado com a composição de 1,8% Polimul S74, 0,3% Polimul SX500 e 0,15% de PPA 166% para análise dos padrões de desempenho em campo;
- Verificar possível redução da espessura do revestimento do concreto asfáltico utilizando ligante modificado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASHTO M 320. Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder American Association of State Highway and Transportation Officials. AASHTO, 2010.

AASHTO TP 70. Standard Method of Test for Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR), 2013.

ABNT NBR 6576. Materiais asfálticos - Determinação da penetração, Associação Brasileira de Normas Técnicas, São Paulo – SP. 2007.

ABNT NBR 6560. Materiais betuminosos - Determinação do ponto de amolecimento - Método do anel e bola, Associação Brasileira de Normas Técnicas, São Paulo – SP. 2008

ABNT NBR 15184. Materiais Betuminosos – Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando viscosímetro rotacional, Associação Brasileira de Normas Técnicas, São Paulo – SP, 2007.

ABNT NBR 15166. Asfalto modificado - Ensaio de separação de fase. , Associação Brasileira de Normas Técnicas, São Paulo – SP, 2004.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE PETRÓLEO – ANP. N°32. Especificações dos cimentos asfálticos de petróleo modificados por polímero SBS. 2007.

Asphalt Institute. Implementation of the multiple stress creep recovery test and specification. Lexington, KY. 2010.

ASTM D2572-97(2010) Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

ASTM D6521-13 Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM D7643-10 Standard Practice for Determining the Continuous Grading Temperatures and Continuous Grades for PG Graded Asphalt Binders, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

ASTM D7405-15 Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM D6373-16 Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM D6925. Standard Test Method for Preparation and Determination of the Relative Density of Hot Mix Asphalt (HMA) Specimens by Means of the Superpave Gyrotory Compactor. American Society for Testing and Materials. 2009.

ASTM D2493/D2493M-09 Standard Viscosity-Temperature Chart for Asphalts, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.

AIREY, G. D. **Rheological Characteristics of Polymer Modified and Aged Bitumens**. Thesis. Department of Civil Engineering. University of Nottingham. 1997.

AIREY, G.D. Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens. **Fuel** 2003; 82(14): 1709-1719.

AIREY, G. D.; MOHAMMED, M. H.; FICHTER, C. Rheological characteristics of synthetic road binders. **Fuel**, Amsterdam, v. 87, n. 10, p. 1.763-1.775, 2008.

ALATAŞ, T.; YILMAZ, M. Effects of different polymers on mechanical properties of bituminous binders and hot mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 42, p. 161–167, 2013.

Anderson AP, Nelson WK, inventor. Shell Development Company, assignee. Bituminous composition. United States patent US 2197461. 1940 April 16.

ARNOLD, T. S.; NEEDHAM, S.; YOUTCHEFF, J. The Use of Phosphoric Acid as a Modifier for Hot Mix Asphalt. **Transportation Research Board**, p. 1–15, 2009.

ASTM D6373 – 15. Specification for Performance Graded Asphalt Binder. American Society for Testing and Materials. 2008.

ASTM D7405-15 Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015

ATTAELEMANAN, M.; FENG, C. P.; AI, A. H. Laboratory evaluation of HMA with high density polyethylene as a modifier. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 5, p. 2764–2770, 2011.

AZIZ, M. A.; RAHMAN, T.; ROSLI, M.; AZELEE, W.; ABU, W. An overview on alternative binders for flexible pavement. **Construction and Building Materials**, v. 84, p. 315–319, 2015.

BAHIA, H. U. NCHRP Report 459: **Characterization of modified asphalt binders in Superpave mix design**. National Cooperative Highway Research Program, Washington. 2001.

BALBO, J. T. **Pavimentação asfáltica: Materiais, projetos e restauração.** Oficina de textos. São Paulo, 558p, 2007.

BAUMGARDNER, G.L. **Why and how of polyphosphoric acid modification: an industry perspective.** Transportation Research Circular E-C160:14–26, 2012.

BERNUCCI L. B., MOTTA, L. M. G., CERATTI J. A. P., SOARES J. B. **Pavimentação Asfáltica: formação básica para engenheiros.** 1ed. Rio de Janeiro: ABEDA, 2007. 501p.

BRITO, A.T. **Avaliação e análise paramétrica de compressão diametral sob cargas repetidas em misturas asfálticas para pavimentação.** 2006. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006

BROWN, E. R., KANDHAL, P. S., ROBERTS, F. L., KIM, Y. R., LEE, D., KENNDY, T. W. **Hot mix asphalt materials, mixture design, and construction.** 3 ed. NAPA Research and Education Foundation. Lanham, Maryland, 2009. 720 p.

BULATOVIC, V. O.; REK, V.; MARKOVIC, J. Rheological Properties of Bitumen Modified with Ethylene Butylacrylate Glycidylmethacrylate. **Polymer Engineering & Science**, v. 54, n. 5, p. 1056–1065, 2014.

CASOLA J. Modified asphalt market 2005–2006. **The Association of Modified Asphalt Producers Meeting**; 2006.

CHACUR, M.; NASCIMENTO, L. A. H.; **Considerações quanto ao uso dos parâmetros superpave de ligantes para previsão do desempenho de misturas asfálticas em termos de deformação permanente e fadiga.** 40<sup>a</sup> RAPv – Reunião Anual de Pavimentação, 2010.

CHAFFIN, CW.; O’CONNOR, DL.; HUGHES, CH. **Evaluation of the use of certain elastomers in asphalt.** Report No.: FHWA-TX-78180-1F Final Rpt. Washington, D.C.: Federal Highway Administration, July 1978.

CHEMIK, H. Polyphosphoric acid ( PPA ) in road asphalts modification. **Fertilizers Research Institute, Inorganic Chemistry Division “IChN” in Gliwice**, v. 66, n. 12, p. 1340–1345, 2012.

COMINSKY, R.J.; KILLINGSWORTH, B.M; ANDERSON, R.M.; ANDERSON, D.A.; CROCKFORD, W.W. **Quality control and acceptance of SUPERPAVE – designed hot mix asphalt.** National Cooperative Highway Research Program, report 409, p. 1-26. 1998.

D’ANGELO, J.; ROBERT, K.; RAJ N, S.; LUDO, Z. Revision of the Superpave high-temperature binder specification: the multiple stress creep recovery test.

**Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists.** White Bear Lake, v. 76, p. 123-162, 2007.

D'ANGELO, J.; DONGRÉ, R. Practical Use of Multiple Stress Creep and Recovery Test: Characterization of Styrene-Butadiene-Styrene Dispersion and Other Additives in Polymer-Modified Asphalt Binders. **Transportation Research Record.** Washington, n. 2126, p. 73-82, 2009.

D'ANGELO, J.. Polyphosphoric Acid Modification of Asphalt Binders. **Transportation Research Circular E-C160**, v. 2179, n. January, p. 49-57, 2012.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES. DNIT. 2016. <Disponível em: <http://www.dnit.gov.br/modais-2/capa-infraestrutura-rodoviaria>>.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA E TRANSPORTE DNIT – ME 079/1994 – Agregado – Adesividade a ligante betuminoso. Rio de Janeiro, 1994.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA E TRANSPORTE DNIT – ME 155/2010 - Material asfáltico - determinação da penetração. Rio de Janeiro, 2010.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA E TRANSPORTE DNIT – ME 131/2010. Materiais Asfálticos – Determinação do ponto de amolecimento – Método do Anel e Bola. Rio de Janeiro, 2010.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA E TRANSPORTE DNIT – ME 130/2010. Determinação da recuperação elástica de materiais asfálticos pelo ductilômetro. Rio de Janeiro, 2010.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA E TRANSPORTE DNIT - ME 135/10 – Pavimentação Asfáltica – Misturas Asfálticas – Determinação do módulo de resiliência – Método de Ensaio. Rio de Janeiro, 2010.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA E TRANSPORTE DNIT - ME 138/94 - Misturas betuminosas - determinação da resistência à tração por compressão diametral. Rio de Janeiro, 1994.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA E TRANSPORTE DNIT – ME 081/98. Agregados - determinação da absorção e da densidade de agregado graúdo. Rio de Janeiro, 1998.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA E TRANSPORTE DNIT – ME 083/98. Agregados – Análise Granulométrica. Rio de Janeiro, 1998.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA E TRANSPORTE DNIT – ME 129/2011. Cimento asfáltico de petróleo modificado por polímero elastomérico – Especificação de material. Rio de Janeiro, 2011.

D'ANGELO, J., & DONGRÉ, R. **Practical Use of Multiple Stress Creep and Recovery Test: Characterization of Styrene-Butadiene-Styrene Dispersion and Other Additives in Polymer-Modified Asphalt Binders**. Transportation Research Record., pp. 73-82, 2009.

DOMINGOS, L. **Caracterização do comportamento fluência-recuperação de ligantes asfálticos modificados virgens e envelhecidos**. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade Federal de São Paulo, 2011.

DOMINGOS, M. D. I.; FAXINA, A. L.; SC, D. Susceptibility of Asphalt Binders to Rutting: Literature Review. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 28, n. 2, p. 1–8, 2015.

DOMINGOS, M. D. I.; FAXINA, A. L. Rheological analysis of asphalt binders modified with Elvaloy® terpolymer and polyphosphoric acid on the multiple stress creep and recovery test. **Materials and Structures**, v. 48, p. 1405–1416, 2015.

DREESSEN, S. et al. (2009). A new performance related test method for rutting prediction: MSCRT. **Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials**. London, p. 971-980, ISBN 978-0-415-55854-9.

EHINOLA, O. A.; FELODE, O. A.; JONATHAN, G. Softening point and Penetration Index of bitumen from parts of Southwestern Nigeria. **Nafta**, v. 63, n. 9–10, p. 319–323, 2012.

FDOT BDK75 977. ROQUE, R.; YU, P. E.; COCCONCELLI, Y. C.; LOPP, G. **Evaluation of new binders using newly developed fracture energy test**. Final Report, UF Project No.: 00106022, 2013.

FERNANDES, M.R.S. **Efeito de aditivo tipo óleo e enxofre na reologia de CAPs modificados com SBS**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

FHWA. Superpave Binder Specification. Federal Highway Administration. Washington. 2002.

GAMA, D. A.; ROSA, J. M.; DE MELO, T. J. A.; RODRIGUES, J. K. G. Rheological studies of asphalt modified with elastomeric polymer. **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 290–295, 2016.

GIAVARINI, C.; FILIPPIS, P. De; SANTARELLI, M. L.; SCARSELLA, M.; CHIMICA, D.; LA, R.; EUDOSSIANA, V. Production of stable polypropylene-modified bitumens. **Fuel**, v. Vol.75, n. No. 6, p. 681–686, 1996.

GIGANTE, A. C. **Avaliação da susceptibilidade térmica e do efeito das condições ambientais no enrijecimento de misturas asfálticas densas à**

**luz de seus comportamentos resilientes.** Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos. 2007.

GORKEM, C., SENGOZ, B. Predicting stripping and moisture induced damage of asphalt concrete prepared with polymer modified bitumen and hydrated lime. **Construction and Building Materials**. 23:2227–36, 2009.

HABIB, N. Z.; KAMARUDDIN, I.; NAPIAH, M.; TAN, I. M. Rheological Properties of Polyethylene and Polypropylene Modified Bitumen. **International Journal of Civil and Environmental Engineering**. 3:2. 2011.

HINTZ, C., VELASQUEZ, R., BAHIA, H. U. Modification and Validation of the Linear Amplitude Sweep Test for Binder Fatigue Specification, In Transportation Research Record, **Journal of the Transportation Research Board**, TRB, No. 2207, 2010.

HINTZ, C. **Understanding Mechanisms Leading to Asphalt Binder Fatigue** Dissertation (Doctor of Philosophy) – Civil & Environmental Engineering. University of Wisconsin-Madison, 2012.

HUANG, W.; TANG, N. Characterizing SBS modified asphalt with sulfur using multiple stress creep recovery test. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 514–521, 2015.

JASSO, M.; HAMPL, R.; VACIN, O.; BAKOS, D.; STASTNA, J.; ZANZOTTO, L. Rheology of conventional asphalt modified with SBS, Elvaloy and polyphosphoric acid. **Fuel Processing Technology**, 2015.

JOHNSON, C. M. **Estimating asphalt binder fatigue resistance using an accelerated test method.** Dissertation (Doctor of Philosophy) – Civil & Environmental Engineering. University of Wisconsin-Madison, 2010.

JOHNSON, C.; BAHIA, H. Evaluation of an accelerated procedure for fatigue characterization of asphalt binders. **Road Materials and Pavement Design**, 2010.

JUN, L.; YUXIA, Z.; YUZHEN, Z. The research of GMA-g-LDPE modified Qinhuangdao bitumen. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 6, p. 1067–1073, 2008.

KALANTAR, Z, N.; KARIM, M. R.; MAHREZ, A. A review of using waste and virgin polymer in pavement. **Construction and Building Materials**, Volume 33, August 2012, Pages 55-62.

KANABAR, N. **Comparison of ethylene terpolymer, styrene butadiene, and polyphosphoric acid type modifiers for asphalt cement.** Department of Chemistry. Master of Science. Queens University, 2010.



KHATRI, A. Mixing and compaction temperatures for modified binders using the Superpave gyratory compactor. **Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists**. White Bear Lake, v. 70, p. 368-402. 2001.

KIM, B.; ROQUE, R.; BIRGISSON, B. Effect of Styrene Butadiene Styrene Modifier on Cracking Resistance of Asphalt Mixture. **Transportation Research Record**, v. 1829, n. 1, p. 8–15, 2003.

KODRAT, I.; SOHN, D.; HESP, S. Comparison of Polyphosphoric Acid-Modified Asphalt Binders with Straight and Polymer-Modified Materials. **Transportation Research Board**, v. 1998, p. 47–55, 2007.

KRAUS G. Modification of asphalt by block polymers of butadiene and styrene. **Rubber Chemical Technology**; 55(5):1389–402, 1982.

LESUEUR, D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. **Advances in Colloid and Interface Science** Elsevier B.V., 2009.

LI, C.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Melt grafting of maleic anhydride onto low-density polyethylene/polypropylene blends. **Polymer Testing**, v. 22, n. 2, p. 191–195, 2003.

LIANG, M.; LIANG, P.; FAN, W.; QIAN, C.; XIN, X.; SHI, J.; NAN, G. Thermo-rheological behavior and compatibility of modified asphalt with various styrene-butadiene structures in SBS copolymers. **Materials and Design**, 2015.

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

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.

LUO, W.; CHEN, J. Preparation and properties of bitumen modified by EVA graft copolymer. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 4, p. 1830–1835, abr. 2011.

MA, D.; ZHAO, D.; ZHAO, J.; DU, S.; PANG, J.; WANG, W.; FAN, C. Functionalization of reclaimed polyethylene with maleic anhydride and its application in improving the high temperature stability of asphalt mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 596–602, 2016.

MANNAN, U. A.; ISLAM, R.; TAREFDER, R. A. Effects of recycled asphalt pavements on the fatigue life of asphalt under different strain levels and loading frequencies. **INTERNATIONAL JOURNAL OF FATIGUE**, v. 78, p. 72–80, 2015.

MARTIN, J. V.; BAUMGARDNER, G. L. **A New Method to Produce Polymer Modified Asphalt with Crumb Rubber and Polyphosphoric Acid: Combining Recycling and Performance**, Asphalt Rubber Conference, p.903-930, 2006.

MARTINS, A. **Contribuição para a validação do ensaio de resistência ao dano por fadiga para ligantes asfálticos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. 2014.

MASSON, J. F. Brief review of the chemistry of polyphosphoric acid (PPA) and bitumen. **Energy and Fuels**, 2008.

MODARRES, A. Investigating the toughness and fatigue behavior of conventional and SBS modified asphalt mixes. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 218–222, 2013.

MOTHÉ, M. G. **Estudo do Comportamento de Ligantes Asfálticos por Reologia e Análise Térmica**. 2009. Dissertação (Mestre em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

NEGRÃO, A. P. **Estudo de Asfaltos Modificados por Polímeros do tipo RET para Aplicação em Pavimentos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

NIU, Y.; ZHU, Z.; XIAO, J.; LIU, Z.; LIANG, B. Evaluation of storage stability of styrene-butadiene-styrene block copolymer-modified asphalt via electrochemical analysis. **Construction and Building Materials**, v. 107, p. 38–43, 2016.

NUÑEZ, J. Y. M.; DOMINGOS, M. D. I.; FAXINA, A. L. Susceptibility of low-density polyethylene and polyphosphoric acid-modified asphalt binders to rutting and fatigue cracking. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 509–514, 2014.

OUYANG, C., WANG, S., ZHANG, Y., ZHANG, Y. Thermo-rheological properties and storage stability of SEBS/kaolinite clay compound modified asphalts. **European Polymer Journal**, 42:446–57, 2006.

PAMPLONA, T. F.; SOBREIRO, F. P.; FAXINA, A. L.; FABBRI, T. P. Propriedades Reológicas sob altas temperaturas de ligantes asfálticos de diferentes fontes modificados com ácido polifosfórico. **Revista TRANSPORTES**, 2012.

PAMPLONA, T.; NUÑEZ, Y. M. J. FAXINA, L. A. Desenvolvimentos recentes em ensaios de fadiga em ligantes asfálticos. **Revista Transportes**, v. 22, n. 2237–1346, p. 12–25, 2014.

PÉREZ-LEPE, A., MARTÍNEZ-BOZA, F.J., ATTANÉ, P., GALLEGOS, C. Destabilization mechanism of polyethylene-modified bitumen. **Journal of Applied Polymer Science**; 100(1): 260-267, 2006.

Pesquisa CNT de Rodovias 2015: relatório gerencial. – Brasília: CNT:SEST:SENAT, 2015.

PETRÓLEO BRASILEIRO S. A. PETROBRAS. 2016. <Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/>>

POLACCO, G.; BERLINCIONI, S.; BIONDI, D.; STASTNA, J.; ZANZOTTO, L. Asphalt modification with different polyethylene-based polymers. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 2831–2844, 2004.

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

POLACCO, G.; STASTNA, J.; BIONDI, D.; ZANZOTTO, L. Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 11, n. 4, p. 230–245, out. 2006.

POLACCO, G.; FILIPPI, S. Vulcanization accelerators as alternative to elemental sulfur to produce storage stable SBS modified asphalts. **Construction and Building Materials**, v. 58, p. 94–100, 2014.

POLACCO, G.; FILIPPI, S.; MERUSI, F.; STASTNA, G. A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 224, p. 72–112, 2015.

REINKE G, GLIDDEN S STACY, HERLITZKA D, VEGLAHN S. **PPA modified binders and mixtures: aggregate and binder interactions, rutting and moisture sensitivity of mixtures**. *Jornal Association Asphalt Paving Technology* 79:719–42.2010;

RODRIGUES, J. K. G., MORAIS, C. A. S. M., LUCENA, A. E. F. L., LUCENA, C. C. F. L. **Avaliação, Manutenção e Restauração de Pavimentos de Vias Urbanas**. EDUFMG, 2008. ISBN: 978-85-89674-72-0.

ROMAGOSA, H. **Polymer Supply Outlook**. AMAP – The Association of Modified Asphalt Producers, 2009.

SABOO, N.; KUMAR, P. Performance Characterization of Polymer Modified Asphalt Binders and Mixes. **Advances in Civil Engineering**, v. 2016, p. 12, 2016.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria-fundamentos teóricos e práticos**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

SENGOZ, B.; ISIKYAKAR, G. Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen. **Construction and Building**

**Materials**, v. 22, n. 9, p. 1897–1905, set. 2008.

SHIVOKHIN, M.; GARCÍA-MORALES, M.; PARTAL, P.; CUADRI, a. a.; GALLEGOS, C. Rheological behaviour of polymer-modified bituminous mastics: A comparative analysis between physical and chemical modification. **Construction and Building Materials**, v. 27, n. 1, p. 234–240, fev. 2012.

SOBREIRO, F.P. **Efeito a adição de ácidos fosfóricos no comportamento reológico de ligantes asfálticos puros e modificados com copolímero SBS**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia de Transportes) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

SOUSA, F. L. N.; OLIVEIRA, R. A. P.; SANTOS, I. R.; SEGADÃES, A. **Solubilidade De Polímeros: Uma Revisão Prática Dos Parâmetros Termodinâmicos**. XIII JORNADA DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO – JEPEX 2013, p. 4–6, 2013.

SPECHT, L. P. **Avaliação de misturas asfálticas com a incorporação de borracha reciclada de pneus**. 2004. 280 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

SULTANA, S.; BHASIN, A. Effect of chemical composition on rheology and mechanical properties of asphalt binder. **Construction and Building Materials**, v. 72, p. 293–300, 2014.

TAYFUR S., ÖZEN H., AKSOY A., Investigation of rutting performance of asphalt mixtures containing polymer modifiers, **Construction and Building Materials**. 21 328–337. ISSN 0950-0618, England, 2007.

TEYMOURPOUR, P.; BAHIA, H. Linear Amplitude Sweep Test: Binder Grading Specification and Field Validation. **Binder Expert Task Group Meeting**, 2014.

TOPAL, A. Evaluation of the properties and microstructure of plastomeric polymer modified bitumens. **Fuel Processing Technology**; 91(1): 45-51. 2010.

VARGAS, M. a.; SÁNCHEZ-SÓLIS, A.; MANERO, O. Asphalt/polyethylene blends: Rheological properties, microstructure and viscosity modeling. **Construction and Building Materials**, v. 45, p. 243–250, 2013.

VARELA, L. M.; SILVA, C. C. V. P.; GAMA, D. A.; RODRIGUES, J. K. G. Estudo da modificação de ligante asfáltico utilizando terpolímero reativo, ácido polifosfórico e polietileno de alta densidade para aplicação em misturas asfálticas. **45ª RAPv, Reunião Anual de Pavimentação**. ABPv - Associação Brasileira de Pavimentação, nos dias 20 a 23 de setembro de 2016, Brasília-DF.

WANG T, YI T, YUZHEN Z. The compatibility of SBS-modified asphalt. *Petroleum Science Technology*; 28(7):764–772, 2010.

WEN, G.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; SUN, K.; FAN, Y. Rheological characterization of storage-stable SBS-modified asphalts. **Polymer Testing**, 2002.

XIAO, F.; AMIRKHANIAN, S.; WANG, H.; HAO, P. Rheological property investigations for polymer and polyphosphoric acid modified asphalt binders at high temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 64, p. 316–323, 2014.

YAN, K.; ZHANG, H.; XU, H. Effect of polyphosphoric acid on physical properties, chemical composition and morphology of bitumen. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 92–98, out. 2013.

YUT, I.; ZOFKA, A. Correlation between rheology and chemical composition of aged polymer-modified asphalts. **Construction and Building Materials**, v. 62, p. 109–117, jul. 2014.

YILDIRIM, Y. Polymer modified asphalt binders. **Construction and Building Materials**, 2007.

IZZI, N.; YUSOFF, M.; MOUNIER, D.; MARC-STÉPHANE, G.; HAININ, M. R.; AIREY, G. D.; BENEDETTO, D. Modelling the rheological properties of bituminous binders using the 2S2P1D Model. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 395–406, 2013.

ZHANG, F.; YU, J.; WU, S. Effect of ageing on rheological properties of storage-stable SBS/sulfur-modified asphalts. **Journal of hazardous materials**, v. 182, n. 1–3, p. 507–17, 15 out. 2010.

ZHANG, F.; HU, C. The research for SBS and SBR compound modified asphalts with polyphosphoric acid and sulfur. **Construction and Building Materials**, 2013.

ZHANG, J.; WALUBITA, L. F.; FARUK, A. N. M.; KARKI, P.; SIMATE, G. S. Use of the MSCR test to characterize the asphalt binder properties relative to HMA rutting performance: A laboratory study. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 218–227, 2015.

ZHU, J.; BIRGISSON, B.; KRINGOS, N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. **European Polymer Journal**, v. 54, n. 1, p. 18–38, 2014.

**ANEXOS**

- Ficha técnica Polimul S74;
- Ficha técnica do Polimul SX500;
- Ficha de segurança do PPA 116%.