



Avaliação de Ligantes Asfálticos Modificados por Análise Térmica e Reologia

Daniel Lomba Fonseca

Projeto de Final de Curso

Orientadores:

Prof^a. Cheila Gonçalves Mothé, D.Sc.

Prof^a. Michelle Gonçalves Mothé, D.Sc.

2013

Avaliação de Ligantes Asfálticos Modificados por Análise Térmica e Reologia

Daniel Lomba Fonseca

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau em Engenharia Química.

Aprovado por:

Prof. Jo Dweck, D.Sc.

Prof^a. Sandra Oda, D.Sc.

Roane Fantti Davilla, M.Sc.

Orientado por:

Prof^a. Cheila Gonçalves Mothé, D.Sc.

Prof^a. Michelle Gonçalves Mothé, D.Sc.

2013

Agradecimentos

Agradeço, inicialmente, as minhas professoras orientadoras, Prof^a. Cheila Gonçalves Mothé e Prof^a. Michelle Gonçalves Mothé, por toda a paciência que tiveram comigo e por toda a dedicação que colocaram nesse trabalho. Principalmente, agradeço o exemplo que elas deram, incentivando-me sempre.

Também agradeço a minha família; em especial, a minha mãe, que me ensinou a ser um bom profissional e uma boa pessoa. Esse simples agradecimento nunca poderia expressar tudo que devo a ela – mas é um bom começo.

Agradeço os meus amigos que me acompanharam durante todos esses anos de faculdade; que estudaram comigo e me ajudaram incontáveis vezes.

Finalmente, agradeço por todos os professores que tive durante os anos de faculdade. Aprendi com cada um deles e sinto-me orgulhoso por ter passado por tantos profissionais excelentes.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau em Engenharia Química.

Avaliação de Ligantes Asfálticos Modificados por Análise Térmica e Reologia

Daniel Lomba Fonseca

2013

Orientadoras: Prof^a. Cheila Gonçalves Mothé, D.Sc.
Prof^a. Michelle Gonçalves Mothé, D.Sc.

O sistema rodoviário é o principal meio de transporte de bens, serviços e pessoas no Brasil. Mesmo assim, o país apresenta apenas uma pequena parte de toda a suas estradas pavimentadas, sendo que destas, a sua maioria não se encontra em condições satisfatórias de qualidade e segurança. O investimento necessário apenas para a manutenção dessas estradas já pavimentadas pode chegar a somar bilhões de reais nos próximos anos e, portanto, torna-se imperioso o interesse na busca de um pavimento com maior resistência e maior durabilidade. O pavimento é constituído basicamente por ligante asfáltico e agregados minerais que formam a camada de rolamento. O ligante asfáltico é um dos principais responsáveis por não somente manter os agregados unidos, mas pela vida útil do pavimento, a resistência à deformação, surgimento de trincas térmicas entre outros. Desse modo a busca por ligantes asfálticos modificados, como o uso de aditivos poliméricos, pode vir a aumentar o tempo de vida útil do pavimento, diminuindo os gastos com manutenção. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar e comparar o comportamento térmico e reológico de amostras de ligantes asfálticos puro e modificados por elastômero e copolímero estireno-butadieno-estireno e poli (ácido fosfórico). A análise térmica, pela técnica de termogravimetria mostrou a presença de apenas um estágio principal de decomposição para as três amostras de ligantes na faixa de temperatura de 240 a 500°C. O comportamento reológico do ligante asfáltico CAP 35/40 apresentou maiores valores para o módulo G' na temperatura de 5 °C, indicando que esta amostra é a menos resistente a trincas térmicas.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
3. JUSTIFICATIVA.....	4
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
4.1. Cimento asfáltico de petróleo.....	5
4.2. Ligantes asfálticos modificados	7
4.3. A situação da pavimentação no Brasil	8
4.4. Métodos de caracterização	15
4.4.1. Análise térmica.....	15
4.4.2. Ensaio reológico	16
4.4.2.1. O modelo da mola.....	18
4.4.2.2. O modelo do amortecedor	18
4.4.2.3. O modelo de Kelvin-Voigt	19
4.4.2.4. O modelo de Maxwell.....	19
4.4.2.5. O nivelamento gaussiano	20
5. MATERIAIS E MÉTODOS	22
5.1. Materiais	21
5.2. Métodos.....	21
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1. Análise térmica.....	25
5.2. Ensaio reológico	29
7. CONCLUSÃO	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39

Índice de Figuras

4.1	Estrutura do copolímero de estireno-butadieno-estireno, SBS	7
4.2	Estrutura do poli(ácido fosfórico), PPA.....	8
4.3	Gráfico com o estado geral das rodovias brasileiras em 2012.....	9
4.4	Gráfico com o estado da pavimentação (a); sinalização (b) e geometria das vias (c) em 2012.....	10
4.5	Gráfico com o estado geral das rodovias sob gestão concessionada (a) e pública (b) em 2012.....	11
4.6	Gráfico com o estado geral das rodovias por região em 2012.....	12
4.7	Gráfico com o estado geral das rodovias por estado em 2012	13
4.8	Gráfico com o percentual de acidentes por estado brasileiro em 2011.....	14
5.1	Ligantes analisados: CAP 30/45 (a); CAP+Betuflex (b) e; CAP+SBS+PPA (c) .	23
5.2	Placas de 25 mm e 8 mm utilizados na análise dos ligantes	24
6.1	Curvas de TG, DTG e DTA para a amostra de CAP 30/45.....	25
6.2	Curvas de TG, DTG e DTA para a amostra de CAP+Betuflex.....	26
6.3	Curvas de TG, DTG e DTA para a amostra de CAP+SBS+PPA.....	26
6.4	Sobreposição das curvas de TG dos ligantes CAP 30/45, CAP+Betuflex e CAP+SBS+PPA	27
6.5	Sobreposição das curvas de DTG dos ligantes CAP 30/45, CAP+Betuflex e CAP+SBS+PPA	28
6.6	Sobreposição das curvas de DTA dos ligantes CAP 30/45, CAP+Betuflex e CAP+SBS+PPA	28
6.7	Curvas de G' e G'' versus frequência para as amostras de CAP 30/45, CAP+Betuflex e CAP+SBS+PPA a 5 °C	31
6.8	Curvas de G' e G'' versus frequência para a amostra de CAP 30/45 nas temperaturas de 10 °C a 40 °C	31
6.9	Curvas de G' e G'' versus frequência para a amostra de CAP+Betuflex nas temperaturas de 10 °C a 40 °C	32

6.10 Curvas de G' e G'' versus frequência para a amostra de CAP+SBS+PPA nas temperaturas de 10 °C a 40 °C	33
6.11 Curvas de G' e G'' versus frequência para a amostra de CAP 35/40 nas temperaturas de 45 °C a 65 °C	33
6.12 Curvas de G' e G'' versus frequência para a amostra de CAP+Betuflex nas temperaturas de 45 °C a 65 °C	34
6.13 Curvas de G' e G'' versus frequência para a amostra de CAP+SBS+PPA nas temperaturas de 45 °C a 65 °C	34

1. INTRODUÇÃO

O uso do asfalto data de muitos séculos. Por ser um produto de características únicas e encontrado naturalmente, o asfalto teve suas primeiras aplicações no Egito Antigo, quando era usado na mumificação de corpos. Porém, seu uso na pavimentação foi primeiramente documentado por volta de 625 a.C., na Babilônia, onde servia para cobrir as estradas ligando o palácio aos muros ao norte da cidade. Os romanos e os japoneses posteriormente adotaram o asfalto, usando-o na impermeabilização de seus reservatórios de água e na construção de estatuetas representando suas divindades, respectivamente (NAPA, 2011).

Apesar desses indícios de uso de asfalto na antiguidade, séculos se passaram antes dos europeus e americanos começarem a empregá-los na pavimentação. A França foi o primeiro país europeu a pavimentar suas estradas com asfalto, usando-o para cobrir a *Place de la Concorde*, em 1835. Dois anos depois, o inglês Richard Tappin Claridge patenteia a tecnologia francesa e utiliza-a para introduzir a pavimentação com asfalto no Reino Unido. Pouco depois disso, em 1838 começou, na Europa, uma grande demanda por asfalto. Inúmeras patentes começaram a surgir na França e no Reino Unido. Ainda assim, a técnica patenteada por Claridge permaneceu a mais usual pelas próximas duas décadas (EAPA, 2011).

No continente americano, o grande uso do asfalto começou no final da década de 1860. Porém, a primeira estrada pavimentada por asfalto nos Estados Unidos foi em 1870, quando o químico belga Edmund DeSmedt cobriu a estrada em frente à prefeitura de Newark, em Nova Jersey. Nessa época, quase todo asfalto usado nos Estados Unidos e na Europa provinha de reservas naturais de asfalto como, por exemplo, os lagos de asfalto de Trinidad e Bermudez, na Venezuela. O asfalto refinado, obtido através da destilação à vácuo do petróleo, era apenas usado como aditivo, para facilitar o manuseio do asfalto durante a pavimentação das estradas. Isso começou a mudar gradualmente e, a partir de 1907, asfalto obtido a partir do petróleo começou a predominar no mercado (NAPA, 2011).

Por volta dessa época, o mercado automobilístico ganhava popularidade, o que aumentou a demanda por mais estradas pavimentadas; e com melhores condições de pavimento. Instalações que estavam acostumadas a trabalhar misturando cimento foram adaptadas para suportarem misturas quentes de asfalto.

Inovações nas máquinas – como o melhoramento do sistema de resfriamento e de injeção de pressão – foram sendo gradualmente realizadas nas décadas seguintes (NAPA, 2011).

No Brasil, a primeira rua foi pavimentada em 1928. O país, que já começou atrasado, não utilizou asfalto para a pavimentação até a década em 1950, quando a Avenida Governador Benedito Valadares, em Minas Gerais, tornou-se a primeira rua asfaltada no Brasil (MOTHÉ, 2009). Desde então, é inegável o crescimento da dependência brasileira por asfalto. O sistema rodoviário é o principal sistema de transporte no país, representando a movimentação de 61,1% de todas as cargas movimentadas e 96% de todos os passageiros em território brasileiro (CNT, 2012).

Apesar disso, investimentos no sistema rodoviário – e de transporte, de modo geral – no Brasil são baixos. O país possui uma malha rodoviária de **1.691.226 km**, porém, apenas 201.834 km – **aproximadamente 12% – são pavimentadas** (DNIT, 2012). O governo planeja a ampliação de mais **130.323 km** de estradas nos próximos anos, porém, ao analisar-se as rodovias federais entre 2004 e agosto de 2012, percebe-se um incremento de apenas 6 mil km na malha pavimentada. Ou seja, a taxa média de crescimento foi de 1,3% ao ano. Quando comparado a outros países de semelhante dimensão territorial, o Brasil destaca-se negativamente como o país que possui a menor razão entre km de rodovia por km² de território, com apenas **25 km de estradas/1000 km²**. Os Estados Unidos, por comparação, possui **448 km de estradas/1000 km²** (CNT, 2012).

Em 2011, a maior parte do gasto com investimento em rodovias – quase **R\$ 5 bilhões** – foi destinado à manutenção das pistas. Em comparação, **R\$ 3 bilhões** foram desembolsados na construção de novas estradas (CNT, 2012). Uma forma de diminuir essa discrepância e aumentar a densidade de rodovias pavimentadas é através de estudos buscando asfalto com melhores características. Dessa forma, estudos que buscam o melhoramento de asfalto – através de aditivos que possam aumentar a durabilidade, resistência térmica e mecânica – tornam-se fundamentais e indispensáveis para o país.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

Avaliar e comparar o comportamento térmico e reológico de amostras de ligantes asfálticos puro e modificados por elastômero (tipo betuflex) e copolímero estireno-butadieno-estireno e poli(ácido fosfórico).

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

- A realização do levantamento da situação atual da pavimentação no Brasil, levando-se em consideração o estado geral das rodovias brasileiras;
- A caracterização pelas técnicas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) das amostras de cimentos asfálticos de petróleo produzidos em refinarias brasileiras, bem como avaliar os efeitos resultantes dos agentes modificadores tais como: elastômero (tipo betuflex), copolímero de estireno-butadieno-estireno e poli(ácido fosfórico);
- O estudo das propriedades reológicas dos ligantes asfálticos com ensaios dinâmicos cisalhantes por testes oscilatórios na faixa de temperatura de 5 a 65°C.

3. JUSTIFICATIVA

A pesquisa envolvendo ligantes asfálticos modificados provém da necessidade atual da melhoria na qualidade das rodovias. Diversos fatores como intempéries e as grandes cargas nos veículos desgastam rapidamente o pavimento, criando a preocupação com uma manutenção regular das estradas.

Os impactos na utilização de ligantes asfálticos modificados poderão trazer benefícios sociais com a geração de empregos diretos e indiretos; benefícios econômicos com a diminuição de gastos com matéria-prima, na manutenção de estradas e rodovias, redução no consumo de energia e na importação de barris de petróleo; e ainda benefícios ambientais com o reaproveitamento de polímeros descartados no meio ambiente, diminuição dos voláteis libertados durante a pavimentação.

Como a degradação e o tempo de vida útil de um pavimento estão diretamente relacionados com as propriedades térmicas e reológicas do asfalto, a busca de um ligante asfáltico com melhores propriedades garantiria uma redução dos custos de manutenção das rodovias. Além disso, com estradas melhores, poderia haver uma diminuição no número de acidentes e fatalidades, redução da perda de insumos agrícolas e o aumento da vida útil dos veículos.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Cimento asfáltico de petróleo

O **cimento asfáltico de petróleo** (CAP) é o resíduo da destilação a vácuo do petróleo. Durante o processo de refino, o óleo bruto passa por duas torres distintas: na primeira a destilação é realizada em pressão atmosférica e dela obtém-se os produtos mais leves do petróleo, como gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, diesel e querosene de aviação (QAV); o produto de fundo da primeira torre, chamado de resíduo atmosférico, passa por uma turbina de redução de pressão e é encaminhado para a segunda torre, onde a destilação é realizada a vácuo.

Em outras palavras, o asfalto possui todas as frações mais pesadas e menos nobres do petróleo. São as frações remanescentes após retirar-se o que é possível do óleo bruto. Não deve, porém, ser levado em menos conta, pois sua obtenção difícil e sua grande aplicabilidade o tornam um produto de extremo interesse dentro da indústria. O cimento asfáltico é constituído basicamente de asfaltenos, um composto extremamente pesado com cadeias grandes de carbono e hidrogênio e a presença significativa de heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, enxofre e alguns metais. No óleo cru o asfaleno geralmente está disperso por causa das moléculas saturadas, resinas e aromáticos presente (ASKE *et al.*, 2002). Quando não está cercado pelas resinas, porém, o asfaleno tende a formar agregados, o que causa pode causar alguns problemas na extração e processamento do petróleo.

É este componente pesado que fornece ao asfalto suas propriedades físico-químicas particulares: termoplasticidade; impermeabilidade; viscoelasticidade e; baixa reatividade. À temperatura ambiente, ele é um semi-sólido escuro e rígido, porém ao aumentar-se a temperatura um comportamento viscoso passa a predominar e ele pode chegar a fluir.

Essas características tornam o asfalto ideal para a pavimentação, caso de extremo interesse para um país como o Brasil, em que a malha rodoviária é imensa. Chilingarian e Yen (2000) citam outras importantes aplicações para o asfalto e para outros compostos com propriedades derivadas do asfaleno: a impermeabilização e revestimento de reservatórios de água; o uso em fluidos de perfuração para prevenir

a perda de fluido e a estabilidade do poço; a geração e retenção de microbolhas em reservatórios de petróleo, o que pode promover a recuperação de óleo bruto.

Como o foco principal deste trabalho é o uso de asfalto para a pavimentação e nessa competência ele pode ser dividido majoritariamente em quatro classificações: cimento asfáltico de petróleo; asfalto diluído de petróleo; emulsão asfáltica e; asfalto modificado. Somente o CAP é utilizado para a 85% dos casos de pavimentação.

A **emulsão asfáltica** é obtida pela dispersão de pequenas partículas de cimento asfáltico em água tratada com uma pequena quantidade de agente emulsionante. O tipo de agente irá determinar se a emulsão resultante é aniônica ou catiônica. Isso será importante na hora de escolher agregados para formar a mistura asfáltica, pois emulsões aniônicas são compatíveis com agregados positivamente carregados (como carbonatos) enquanto emulsões catiônicas são mais adequadas para agregados negativamente carregados (como arenitos). O **asfalto diluído de petróleo** (ADP) também usa o CAP como constituinte principal e dilui-o com solventes orgânicos. Regulamentos ambientais inibem o uso em larga escala do asfalto diluído devido aos componentes voláteis presentes em sua constituição que são liberados no assentamento do asfalto (BLADES E KEARNEY, 2000).

Como é possível perceber, a emulsão asfáltica e o ADP são materiais mais fluidos do que o cimento asfáltico puro. Por esse motivo são ideais para produzirem misturas asfálticas a frio. Neste caso, agregados (e.g. areia, brita) são adicionados ao asfalto à temperatura ambiente.

Apesar de empregar-se em muitos casos emulsões asfálticas para misturas asfálticas a frio, na pavimentação a maioria é destinada para as misturas asfálticas a quente (*hot mix asphalt* ou HMA). Essa mistura consiste de cimento asfáltico de petróleo e agregados de diversos tamanhos, estes correspondendo entre 93 e 97% do peso total da mistura asfáltica. Blades e Kearney (2000) explicitam o modo de preparação de misturas desse tipo: os agregados são aquecidos até 160 °C e depois misturados com a quantidade apropriada de cimento asfáltico; a mistura é, então, dispersa em uma fina camada e compactada até atingir a densidade especificada.

O último tipo de asfalto mencionado é o **asfalto modificado**. Este, de especial interesse para o trabalho, será discutido na sessão seguinte.

4.2. Ligantes asfálticos modificados

O ligante asfáltico modificado pode ser definido como ligante que recebeu a adição de um agente modificador, que pode ser de origem orgânica ou inorgânica. Ainda que os ligantes asfálticos convencionais, ou sem modificação, sejam apropriados para o uso em pavimentos, como mencionado anteriormente, alguns fatores tem contribuído para a necessidade de um revestimento asfáltico de maior resistência. Dentre esses fatores estão o aumento do volume do tráfego e da carga por eixo em veículos pesados. Os modificadores são considerados uma boa alternativa na melhoria das propriedades dos pavimentos.

Os agentes modificadores possuem a função de aprimorar as propriedades dos ligantes asfálticos em altas temperaturas, sem danificá-las em outras temperaturas. É importante que estes agentes possuam características como: baixo custo, facilidade de produção, resistência a degradação na temperatura de processamento da mistura, dispersão significativa no ligante, aumento da resistência à deformação e ao aparecimento de trincas. Quando o ligante é modificado, a caracterização das propriedades torna-se mais complexa, devido a mudança no comportamento viscoelástico (MOTHÉ, 2009).

Dentre os modificadores já pesquisados e utilizados até o dia de hoje, os polímeros tem sido os mais difundidos e adequados. Isso pode ser explicado pelas características viscoelásticas dos polímeros (LEITE, 1999). Alguns exemplos de aditivos poliméricos, representados nas Figuras 4.1 e 4.2, são o copolímero de estireno-butadieno-estireno, SBS, e o poli(ácido fosfórico), PPA.

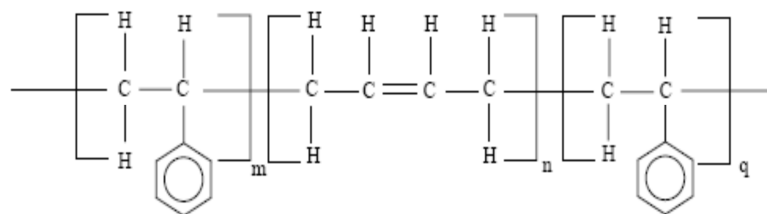


Figura 4.1 – Estrutura do copolímero de estireno-butadieno-estireno, SBS.

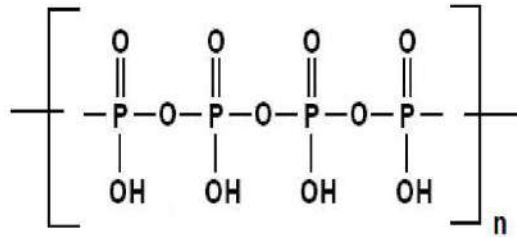


Figura 4.2 – Estrutura do poli(ácido fosfórico), PPA.

4.3. A situação da pavimentação no Brasil

Uma das grandes motivações para o estudo de ligantes asfálticos deve-se a situação atual da pavimentação no Brasil, principalmente pelo fato de apenas 12% de todas as rodovias do país, possuírem algum tipo de pavimento. Assim, decidiu-se realizar um levantamento da qualidade geral das estradas pavimentadas no Brasil. Um dos mais importantes fatores para medir o desenvolvimento de um país é a sua qualidade de rodovias – especialmente em um país como o Brasil, em que a grande malha de transportes é rodoviária. O problema no Brasil é o assentamento de camadas de pavimento sem um suporte adequado ou com materiais de baixa qualidade no revestimento. Isso exige um maior custo com a manutenção das rodovias que deve ser realizada periodicamente. Grandes extensões de estrada, porém, passam anos sem uma manutenção adequada, o que causa irregularidades nas condições de superfície e, conseqüentemente, maiores gastos com peças de manutenção de veículos, com consumo de combustíveis e pneus, aumento do tempo de viagem e do número de acidentes nas estradas.

Com isso em mente, consultou-se o boletim anual emitido pela Confederação Nacional do Transporte (CNT), que por meio de uma extensa pesquisa avalia e classifica a malha rodoviária do país. O último relatório técnico divulgado pela CNT avaliou, no ano de 2012, **95.707 quilômetros** de rodovias pavimentadas segundo condições que afetam diretamente ou indiretamente a segurança da estrada: a condição do pavimento; a sinalização e; a geometria da via. Com base nisto, as rodovias foram classificadas como ótimas, boas, regulares, ruins ou péssimas (CNT, 2012).

O estado geral das rodovias pesquisadas, após uma análise dos principais quesitos, está representado na Figura 4.3. Do total, apenas 37,3% das avaliações foram positivas (bom ou ótimo); ou seja, no nosso país, 62,7% das rodovias encontra-se em estado regular, ruim ou péssimo. Na Figura 4.4 estão representadas as avaliações de cada item da pesquisa – pavimentação, sinalização e geometria da via – separadamente. É perceptível o bom estado da pavimentação em relação aos outros quesitos. Mesmo assim, quando questões como o desgaste e a presença de trincas e buracos nas pistas foi avaliada, grande parte das rodovias (45,9%) recebeu conceito regular, ruim ou péssimo.

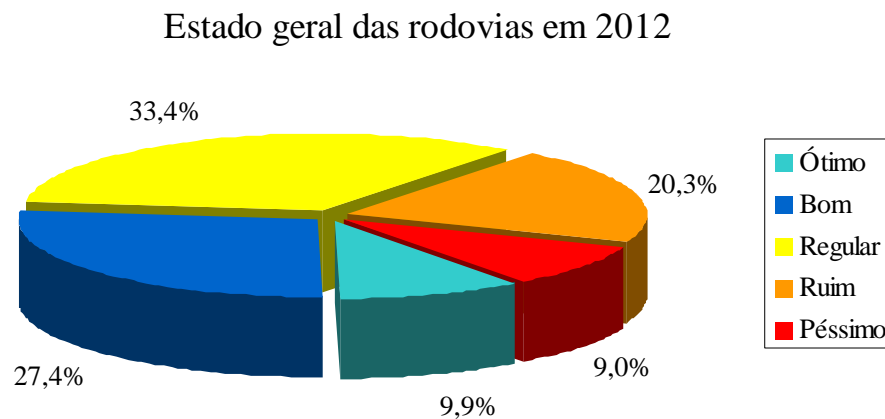


Figura 4.3 – Gráfico com o estado geral das rodovias brasileiras em 2012.

[Fonte: Adaptado CNT, 2012].

Outro aspecto a ser observado é em relação à geometria da via, que apresentou 77,4% de avaliações negativas (regular, ruim ou péssimo). Isso é devido à existência, no país, de uma grande quantidade de pistas simples de mão dupla, o que aumenta bastante o risco de acidentes. De acordo com o boletim, 88,1% das vias pesquisadas são deste tipo e apenas 8,1% das rodovias são consideradas do tipo ideal (pista dupla com canteiro central).

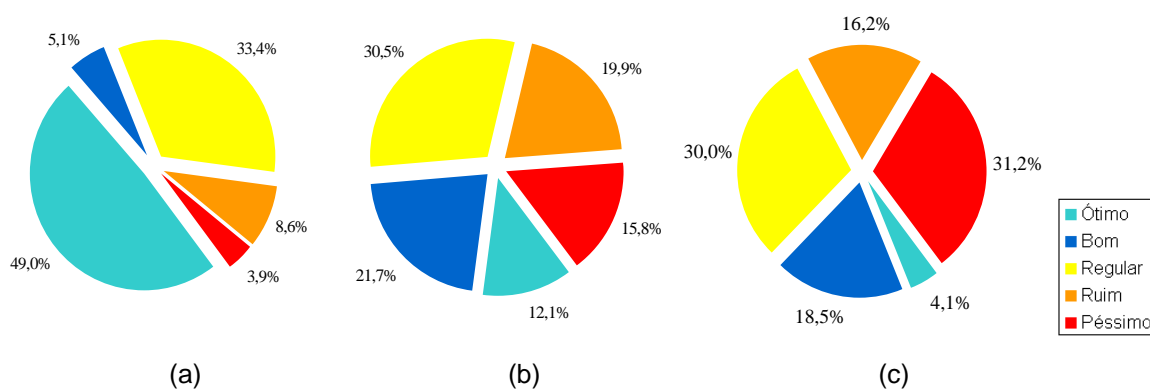


Figura 4.4 – Gráfico com o estado da pavimentação (a); sinalização (b) e; geometria da via (c) em 2012 [Fonte: Adaptado CNT, 2012].

A CNT ainda classificou as pistas de acordo com o tipo de gestão atuante sobre elas, a qual foi dividida em gestão pública e gestão concedida. Ou concessionada. As rodovias sob gestão pública são aquelas em que o capital investido para a manutenção e recuperação da pista é oriundo da união ou dos estados. Na pesquisa, estas representaram 80.315 quilômetros ou 83,9% do total avaliado. Do outro lado, as estradas sob gestão concedida são aquelas em que o investimento foi cedido a terceiros. Neste caso, é cobrado pedágio para viabilizar os investimentos sobre a pista. O total de vias sob gestão concedida que foi analisado é de 15.392 quilômetros ou 16,1% do total (CNT, 2012).

Olhando especificamente pelo tipo de gestão, percebe-se claramente uma diferença gigantesca entre as estradas sob gestão pública ou concessionada. No primeiro caso, apenas 27,8% (22.307 km) enquadram-se em critérios satisfatórios. Ou seja, a grande extensão (58.008 km) de estradas sob a gestão pública é classificada como regular, ruim ou péssima. No caso das rodovias sob regime de concessão, o resultado é muito mais satisfatório: 86,7% (13.347 km) são classificadas como ótima ou boa. Neste caso, apenas 10 km de estradas pesquisada pelo CNT recebeu avaliação péssima. Os resultados descritos estão explicitados na Figura 4.5.

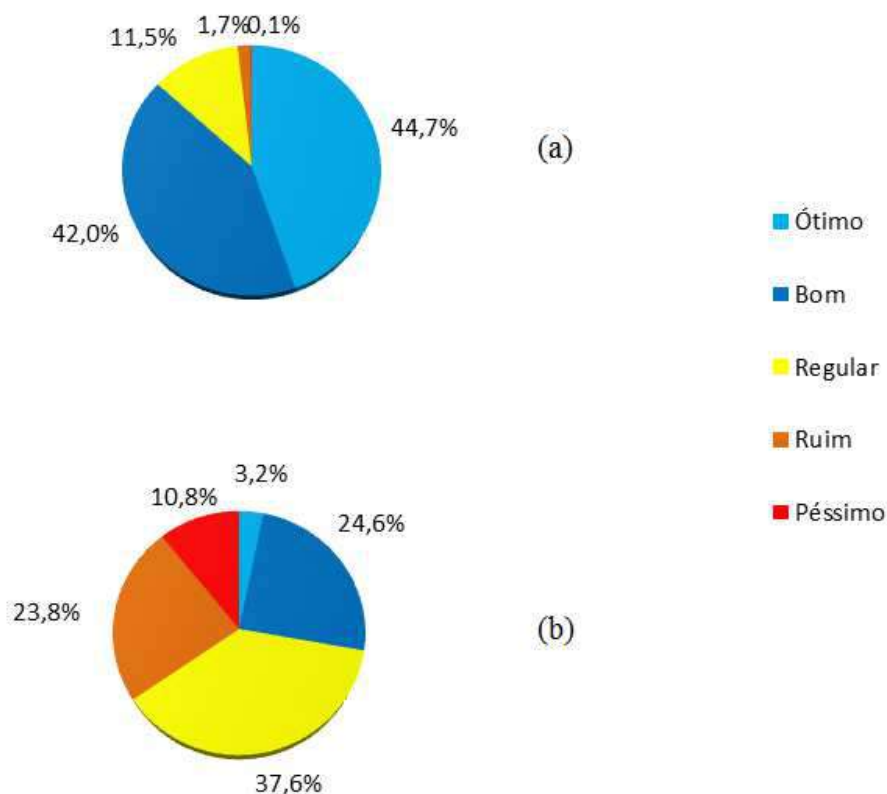


Figura 4.5 – Gráfico com o estado geral das rodovias sob gestão concessionada (a) e pública (b) em 2012 [Fonte: Adaptado CNT, 2012].

A CNT também classificou as rodovias regionalmente, de acordo com o estado. Como é possível notar na Figura 4.6, a diferença da condição das estradas nas regiões espelha a desigualdade social no Brasil. Na região sudeste, 49,9% das rodovias são classificadas como ótimas ou boas, enquanto na região norte, menos de 9% das estradas encontra-se em uma situação satisfatória.

Analisando separadamente cada estado, São Paulo é o estado com o maior número de avaliações positivas (78,7% de avaliações ótimas ou boas). Outro estado bem classificado foi Alagoas. Além das rodovias deste estado possuírem, em geral, a melhor classificação da região nordeste, as condições do pavimento das estradas é a melhor classificada no Brasil. Levando-se em consideração apenas características referentes ao pavimento, Alagoas possui apenas 13,2% de estradas em condições não satisfatórias. Por outro lado, Amazonas não possui nenhuma estrada em condições satisfatórias. Outro estado que foi avaliado negativamente foi o Maranhão, que possui as piores condições de pavimentação da região nordeste. As informações referentes aos estados está resumida na Figura 4.7.

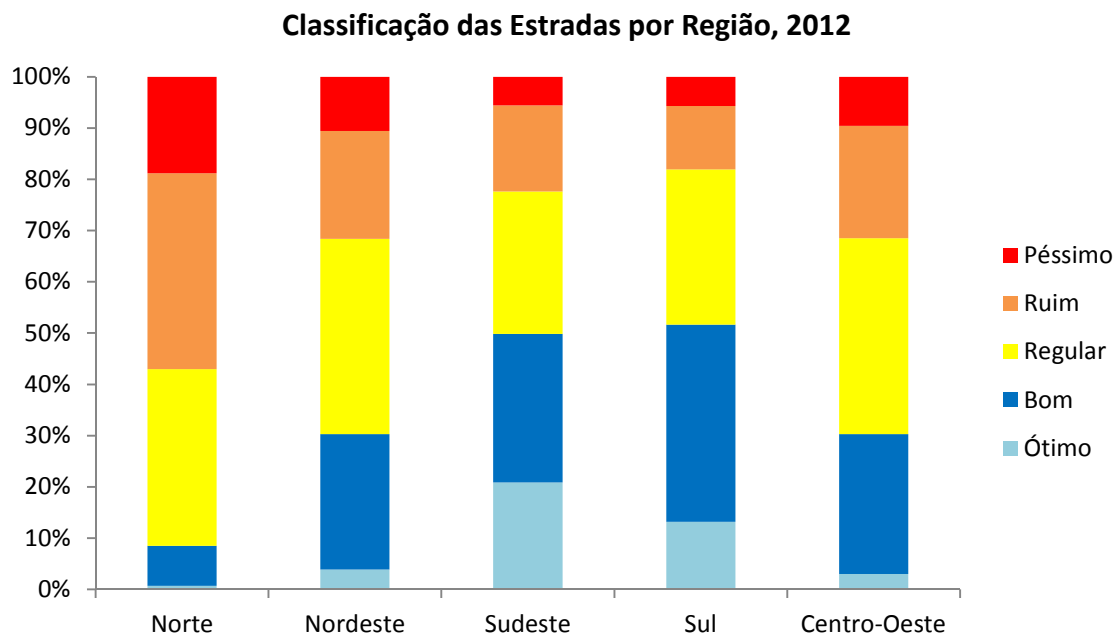


Figura 4.6 – Gráfico com o estado geral das rodovias por região em 2012.

[Fonte: Adaptado CNT, 2012].

Esses dados apresentados são, obviamente, apenas para as estradas pavimentadas. O Brasil, porém, possui uma enorme quantidade de rodovias não pavimentadas, o que não condiz com o fato de seu meio de transporte ser, essencialmente, rodoviário. Até o ano de 2012, apenas 12% de toda a extensão rodoviária do Brasil estava pavimentada, um número extremamente baixo (DNIT, 2012). A questão, portanto, não seria a de apenas manter a qualidade das rodovias existentes, mas expandir o número de estradas pavimentadas, garantindo assim, uma maior segurança de transporte pelo país.

As melhorias chegam lentamente. Entre 2003 e 2011, o governo federal investiu R\$ 49 bilhões no setor de transportes. Esse número é muito reduzido se comparado a investimentos em outros setores e é insuficiente para resolver o problema rodoviário no país. Estima-se que, apenas para a manutenção e conservação das estradas existentes seria necessário um investimento de R\$ 38 bilhões nos próximos anos (CNT, 2012).

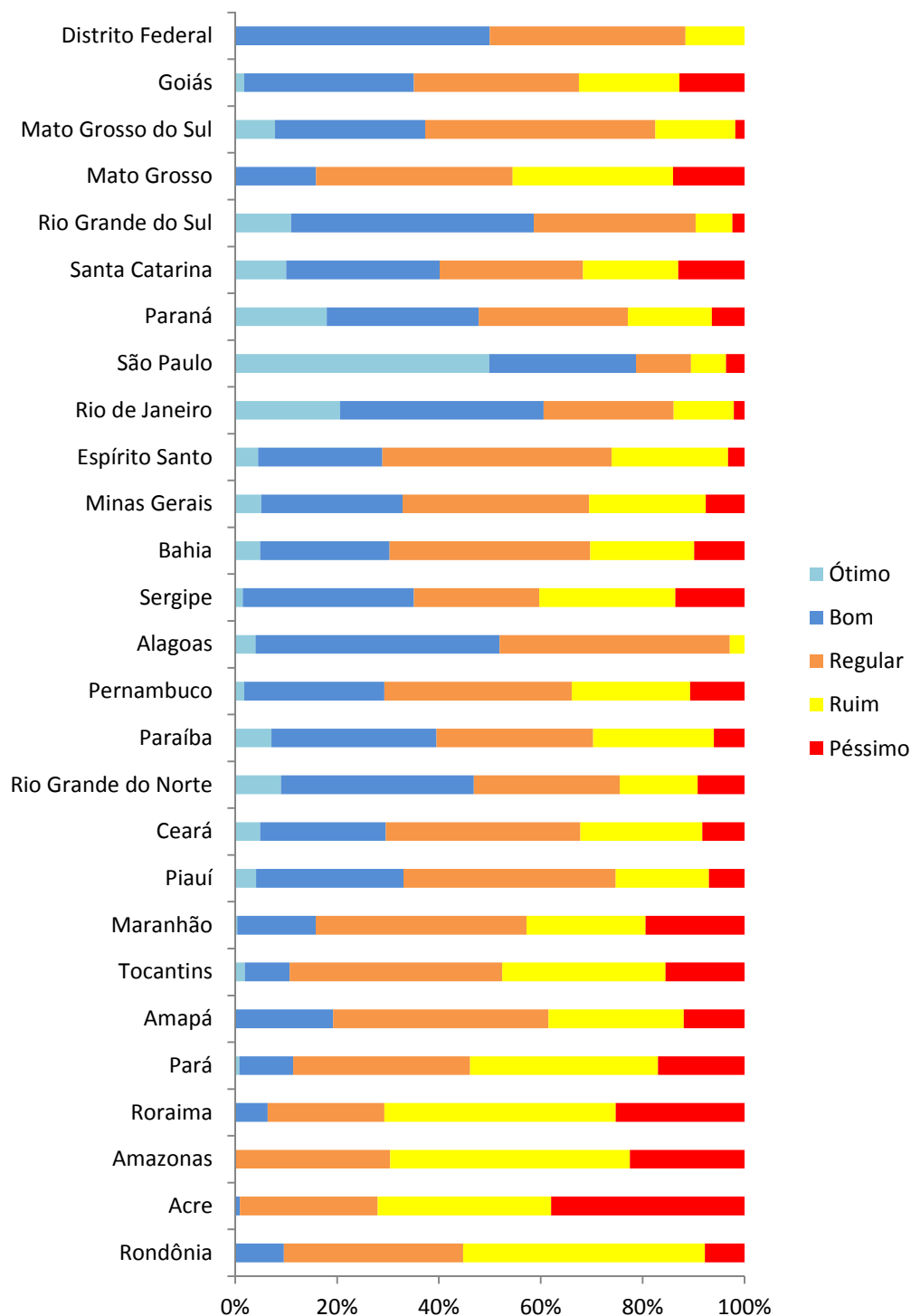


Figura 4.7 – Gráfico com o estado geral das rodovias por estado em 2012 [Fonte: adaptado CNT, 2012].

As melhorias chegam lentamente. Entre 2003 e 2011, o governo federal investiu R\$ 49 bilhões no setor de transportes. Esse número é muito reduzido se comparado a investimentos em outros setores e é insuficiente para resolver o problema rodoviário no país. Estima-se que, apenas para a manutenção e

conservação das estradas existentes seria necessário um investimento de R\$ 38 bilhões nos próximos anos (CNT, 2012).

É importante notar que uma das consequências principais das péssimas condições das estradas é o número de acidentes nas rodovias brasileiras. Estas são responsáveis pelo tráfego de 61,1 % de todas as cargas e 96 % de todas as pessoas em todo o território nacional. Logo, boas condições de estradas são fundamentais para evitar acidentes e fatalidades.

Somente no ano de 2011, **188.925 acidentes** ocorreram em território brasileiro. Desse total, mais de 7 mil acidentes resultaram em fatalidades e 63 mil resultaram em feridas não-fatais. De todos os estados brasileiros, Minas Gerais é o com o maior número de acidentes – 26.947 acidentes aconteceram dentro do estado (DNIT, 2012).

A figura 4.8, abaixo, representa o percentual de acidentes por estado brasileiro em 2011.

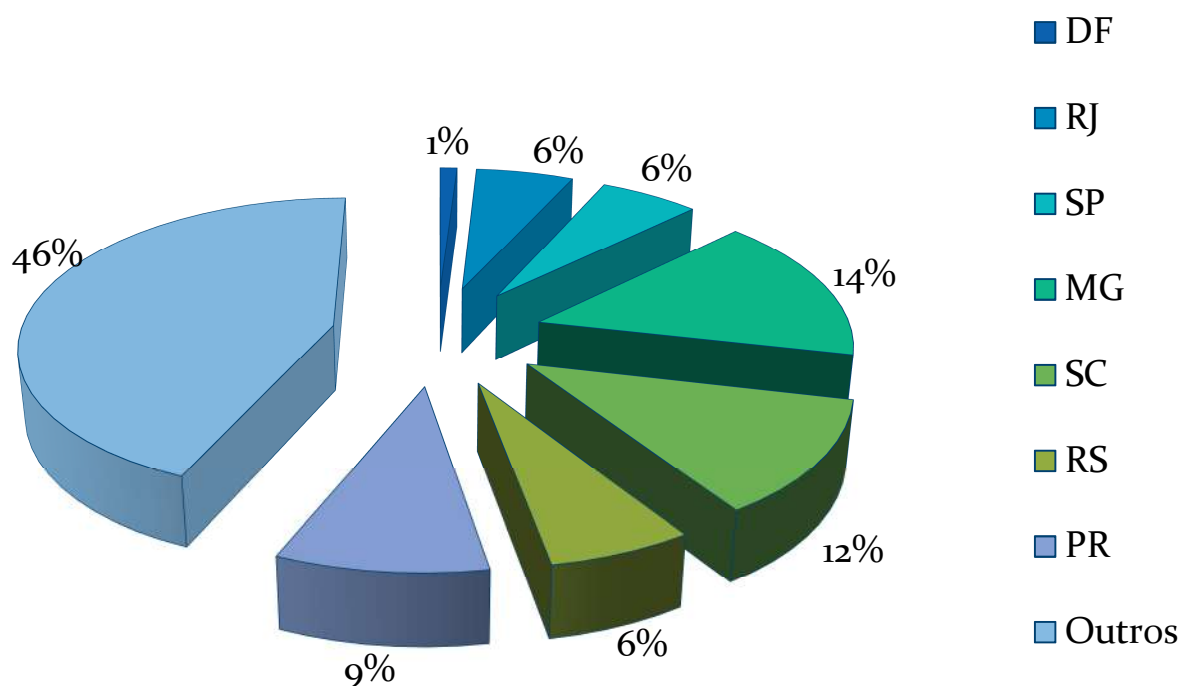


Figura 4.8 – Gráfico com o percentual de acidentes por estado brasileiro em 2011

[Fonte: adaptado DNIT, 2012].

4.4. Métodos de caracterização

4.4.1. Análise térmica

A análise Térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002). Os métodos são quantitativos e qualitativos, servindo para indicar a pureza de um material através do conhecimento de seu ponto de decomposição térmica. As técnicas são muito difundidas atualmente e utilizadas no controle da qualidade de produtos das indústrias petroquímica e farmacêutica, entre outros (MOTHÉ, 2009). A seguir, são descritas algumas das principais técnicas.

A **termogravimetria** (TG) é um método de caracterização por análise térmica muito utilizado. A termogravimetria conceitua-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou transformação química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. É um processo contínuo que consiste na avaliação da perda (ou ganho) de massa de um material em função da temperatura ou do tempo. A amostra é colocada em um recipiente sob atmosfera pré-determinada e submetida a aumentos sucessivos de temperatura.

A **termogravimetria derivada** (DTG) foi uma análise desenvolvida com a finalidade de visualizar-se adequadamente os resultados da curva de termogravimetria. Os picos apresentados pela curva de DTG correspondem aos degraus de decomposição apresentados na curva de TG. Em alguns casos, é possível perceber a presença de estágios de decomposição e, conseqüentemente, de impurezas na curva da termogravimetria derivada que não são vistas na curva da termogravimetria. Por isso, é uma fonte mais utilizada quando se deseja analisar qualitativamente a amostra.

A **análise térmica diferencial** (DTA) é uma técnica que avalia a diferença entre as temperaturas de duas amostras quando ambas estão submetidas a um programa controlado de temperatura. Uma das amostras utilizadas nessa análise é a amostra de interesse, enquanto a outra é uma referência inerte. Com essa técnica, pode-se observar a presença de eventos endotérmicos e exotérmicos. Além

disso, mantendo-se constante fluxo de calor sobre as duas amostras, é possível determinar a capacidade calorífica da amostra de interesse, entre outros parâmetros.

Outra análise semelhante à DTA é a **calorimetria exploratória diferencial** (DSC), que também consiste na comparação da amostra de interesse com uma referência inerte. Porém, neste caso, o diferencial de temperatura é mantido constante e é avaliada a diferença de fluxo de calor entre as duas amostras.

4.4.2. Ensaios reológicos

O termo reologia é originário do grego, rhéos, que significa fluxo e logia, que significa estudo; ou seja, a reologia é a ciência que estuda o comportamento do fluxo ou a deformação de um corpo sob a ação de uma força ou tensão (MOTHÉ, 2009). Neste contexto, os corpos são definidos como sólidos, líquidos ou gasosos.

Um dos métodos mais usuais para a caracterização reológica de uma amostra é o teste com oscilação forçada, também conhecido como **ensaio dinâmico**. Estes testes diferenciam-se em diversos aspectos dos ensaios de **fluência e recuperação (creep)**. Neste último, a modelagem matemática é utilizada como forma de relacionar a aplicação da tensão com as reações de deformação dependentes do tempo. Adicionalmente, ele introduz um parâmetro adicional de tempo de resposta (dependente da tensão) para diferenciar o comportamento elástico e viscoso de sólidos e de fluidos (SCHRAMM, 2006).

Quando um sólido ideal é submetido a uma tensão ele instantaneamente sofre uma deformação que é linearmente proporcional à força aplicada. A razão entre ambas é uma medida da elasticidade do sólido de interesse. Com a remoção da tensão, o corpo deformado retorna imediatamente à forma original que ele tinha antes da aplicação da mesma. A interação das forças e das deformações é reversível e o corpo age analogamente a uma mola metálica (SCHRAMM, 2006).

Já quando um fluido newtoniano ideal é submetido a uma tensão constante, a sua deformação aumenta linearmente com o tempo. Ao cessar a deformação o corpo não retorna ao seu estado inicial, a deformação é mantida. O fluido newtoniano ideal atua, portanto, de maneira semelhante a um amortecedor: a força atuante no pistão e a taxa de deslocamento do pistão que é definida pela viscosidade newtoniana estão linearmente correlacionadas. Além disso, a

deformação do material é definido pelo tempo de aplicação da tensão (SCHRAMM, 2006).

Finalmente, um material viscoelástico é caracterizado por um modelo entre esses dois extremos. Este modelo é composto por diversas molas e amortecedores dispostos em série ou em paralelo. Quando uma tensão é aplicada, apenas uma parte do material deforma-se instantaneamente, representando uma deformação inicial característica dos materiais puramente elásticos. Após longos tempos de tensão, o aumento da deformação é linear, representando sua parcela puramente viscosa. Ao final da tensão, o material recupera-se lentamente, porém raramente retorna completamente ao seu estado inicial.

Os ensaios dinâmicos, por sua vez, fornecem dados de viscosidade e elasticidade relacionados com a frequência aplicada. A velocidade angular ou frequência escolhida para o rotor será relacionada diretamente com a deformação ou tensão resultante da amostra. Assim, este teste impede que a amostra de interesse chegue a um fluxo em estado estacionário, como ocorre nos testes de fluência e recuperação. Os dois ensaios complementam-se muito bem. Alguns aspectos de viscoelasticidade são mais bem representados por teste creep, enquanto outros são melhor descritos por ensaios de oscilação forçada (SCHRAMM, 2006).

Em um ensaio oscilatório com um reômetro rotacional, o rotor (a placa superior ou o cone) é desviado alternadamente para a direita e para a esquerda por um pequeno ângulo φ . A tensão aplicada pelo rotor é uma função senoidal do tempo, relacionada com a velocidade angular de rotação através da expressão abaixo:

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin(\omega t) \quad [6.1]$$

A amostra inserida entre as duas placas de cisalhamento deforma-se de acordo com uma função senoidal similar, gerando tensões de resistência na amostra.

Analogamente aos testes de fluência e recuperação, os conceitos de molas e amortecedores também são utilizados para a modelagem dos ensaios dinâmicos. As molas, que representam as respostas elásticas, e os amortecedores, que representam as respostas de um fluido newtoniano, são definidos pelas expressões [6.2] e [6.3].

$$\tau = G \cdot \gamma \quad [6.2]$$

$$\tau = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} \quad [6.3]$$

Onde G é o módulo elástico; η é a viscosidade; γ é a deformação sofrida pela amostra e; $d\gamma/dt$ é a taxa de deformação.

4.4.2.1. O modelo da mola

Este modelo prevê o comportamento de uma mola (puramente elástico) quando esta é submetida a uma deformação oscilante. Ela pode ser escrita como uma função do tempo pela expressão abaixo:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad [6.4]$$

Onde γ_0 é a deformação máxima exercida sobre a mola e ω é a velocidade angular do rotor. Ao substituir na expressão [6.2], chega-se à seguinte função de tensão pelo tempo:

$$\tau = G \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad [6.5]$$

Para esse modelo, a deformação e a tensão estão em fase. Ou seja, quando a tensão atinge seu máximo, a tensão resultante também atinge o seu pico, o que é característico do comportamento elástico (SCHRAMM, 2006).

4.4.2.2. O modelo do amortecedor

Este modelo prevê o comportamento de um amortecedor (puramente viscoso) quando este é submetido a uma deformação oscilante, análoga ao caso anterior. Substituindo a expressão [6.4] na equação [6.3], encontra-se:

$$\tau = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad [6.6]$$

Para o amortecedor, a tensão resultante, τ , está 90° fora de fase com a deformação. Define-se, então, um ângulo de fase, δ , pelo qual a deformação estipulada está atrasada em relação à tensão medida. A tensão pode ser reescrita pela expressão abaixo:

$$\tau = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad [6.7]$$

A definição do ângulo de fase auxilia a caracterização de um material viscoelástico. Qualquer valor de δ entre os limites $[0^\circ; 90^\circ]$ denuncia a viscoelasticidade da amostra (SCHRAMM, 2006).

4.4.2.3. O modelo de Kelvin-Voigt

Este modelo combina um amortecedor e uma mola em paralelo em uma armação rígida, garantindo que a força aplicada seja distribuída na mola e no amortecedor. Neste caso, a deformação total será igual na mola e no amortecedor, enquanto a tensão total será a soma de ambas as tensões.

$$\tau = G \cdot \gamma + \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} \quad [6.8]$$

$$\tau = G \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) + \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad [6.9]$$

A resposta da tensão neste modelo é dada por um elemento elástico quando $\delta = 0^\circ$ e um elemento viscoso quando $\delta = 90^\circ$ (SCHRAMM, 2006).

4.4.2.4. O modelo de Maxwell

O modelo de Maxwell combina um amortecedor e uma mola em série. Neste caso a tensão total é a mesma tanto na mola quanto no amortecedor, enquanto a deformação total será a soma da deformação individual nos dois elementos. Assim, a equação deste modelo, em função da taxa de deformação, é:

$$\frac{1}{G} \cdot \left(\frac{d\tau}{dt}\right) + \frac{\tau}{\eta} = \frac{d\gamma}{dt} \quad [6.10]$$

$$\frac{1}{G} \cdot \left(\frac{d\tau}{dt}\right) + \frac{\tau}{\eta} = \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad [6.11]$$

Resolvendo-se a equação diferencial, chega-se à seguinte expressão:

$$\tau = \left[\frac{G \cdot \lambda^2 \cdot \omega^2}{1 + \lambda^2 \cdot \omega^2}\right] \sin(\omega t) + \left[\frac{G \cdot \lambda \cdot \omega}{1 + \lambda^2 \cdot \omega^2}\right] \cos(\omega t) \quad [6.12]$$

Onde $\lambda = \eta/G$ é chamado de tempo de relaxamento. Novamente, assim como no modelo de Kelvin-Voigt, a resposta da tensão consiste de duas partes, uma porção elástica quando $\delta = 0^\circ$ e uma porção viscosa quando $\delta = 90^\circ$ (SCHRAMM, 2006).

4.4.2.5. O nivelamento gaussiano

Amostras viscoelásticas reais não são simples como os sólidos de Kelvin-Voigt ou os líquidos de Maxwell. Os seus ângulos de fase podem assumir qualquer valor do intervalo $[0^\circ; 90^\circ]$. Ao analisar essas amostras é comum a introdução do **módulo complexo** que representa a resistência total de uma substância contra uma deformação e é definido como:

$$G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad [6.13]$$

O módulo complexo de uma amostra, assim como seu ângulo de fase, é dependente da frequência de rotação aplicada. Ensaio dinâmico geralmente realiza uma varredura por diversas frequências, observando o comportamento destes dois parâmetros em diferentes valores de velocidade angular. Os dados obtidos pelos testes dinâmicos podem ser transformados para a melhor distinção entre os seus componentes viscoso e elástico por meio de um método numérico conhecido como **nivelamento gaussiano** (SCHRAMM, 2006).

O nivelamento numérico gaussiano utiliza números complexos, permitindo definir o módulo complexo como:

$$G^* = G' + iG'' \quad [6.14]$$

$$G' = G^* \cdot \cos\delta \quad [6.15]$$

$$G'' = G^* \cdot \sin\delta \quad [6.16]$$

Onde G' é o módulo elástico ou de armazenamento e representa a energia de tensão que é armazenada durante o teste e é recuperada após o ensaio. Esta parcela representa o comportamento elástico da amostra. G'' é o módulo viscoso ou de perda e indica a energia que é transformada em calor de cisalhamento, sendo completamente perdida. É, portanto, a parcela que representa o comportamento viscoso da amostra.

Alternativamente, a viscosidade complexa pode ser usada no lugar do módulo complexo.

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} = \frac{\tau_0}{\gamma_0 \cdot \omega} \quad [6.17]$$

Componentes da parcela elástica e da parcela viscosa da viscosidade complexa podem ser definidos de maneira análoga às equações [6.15] e [6.16].

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais

Os ligantes asfálticos estudados estão descritos abaixo:

- Cimento asfáltico de petróleo 30/45 (CAP30/45);
- Cimento asfáltico de petróleo 30/45 modificado com elástico Betuflex (CAP+betuflex);
- Cimento asfáltico de petróleo 30/45 modificado com copolímero copolímero estireno-butadieno-estireno e poli(ácido fosfórico) (CAP+SBS+PPA).

O cimento asfáltico de petróleo é encontrado em diversos graus de penetração, variando de acordo com a sua consistência. A medida do grau de penetração é normatizada, sendo feita com uma agulha, pressionada à 100 gramas de amostra, durante 5 segundos a 25 °C. A tabela abaixo mostra alguns dos principais tipos de CAPs utilizados no Brasil, classificados de acordo com sua penetração.

Tabela 5.1 – Tipos de cimento asfáltico de petróleo classificados por penetração

	CAP 30/45	CAP 50/70	CAP 85/100
Penetração 100g, 5s, 25°C	30 a 45 dmm	50 a 70 dmm	85 a 100 dmm

O elastômetro tipo betuflex é um ligante asfáltico modificado por SBS e alguns outros aditivos industriais. Este modificador tem demonstrado prolongar a durabilidade do pavimento e as forças de adesão do ligante com os agregados, reduzindo os efeitos do tráfego e de intempéries sobre o revestimento asfáltico. Todas amostras foram fornecidas pelo CENPES/PETROBRAS.

Na Figura 5.1 os três ligante asfálticos analisados estão representados.



Figura 5.1 – Ligantes analisados: CAP 30/45 (a); CAP+Betuflex (b) e; CAP+SBS+PPA (c).

5.2. Métodos

As amostras foram submetidas à análise térmica e aos ensaios reológicos em regime dinâmico.

Para as técnicas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) utilizou-se um **analisador termogravimétrico**, modelo **SDT 2960**, da marca **TA Instruments**. A variação de temperatura foi de 25 até 1000 °C, com uma razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera inerte. A massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 10 mg.

Os ensaios oscilatórios foram realizados em um **reômetro dinâmico cisalhante (DSR)**, modelo **CVOR 200**, da marca **Bohlin**. Empregaram-se placas paralelas com duas geometrias diferentes para os testes: para os ensaios realizados a maiores temperaturas – acima de 40 °C – utilizou-se placas com 25 mm de diâmetro e; para os ensaios realizados a menores temperaturas utilizou-se placas com 8 mm de diâmetro. O espaçamento entre as placas superior e inferior foi de 2 mm para a geometria de 8 mm, e de 1 mm para a geometria de 25 mm.

Para o preparo das amostras usadas nos ensaios dinâmicos, o material foi aquecido e colocado em moldes de silicone com as duas geometrias desejadas. Após solidificarem, elas foram removidas dos moldes e posicionadas na placa superior do DSR. O controle de temperatura foi por meio do contato direto das amostras em um banho de água. Esta água foi previamente deionizada. As placas podem ser visualizados na Figura 5.2.



Figura 5.2 – Placas de 25 mm e 8 mm utilizadas na análise dos ligantes.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Análise térmica

As curvas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) das amostras de CAP 30/45, CAP+Betuflex e CAP+ SBS+PPA estão representadas nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3, respectivamente.

Na Figura 6.1 pode-se observar pela curva de termogravimetria que a amostra do CAP 30/45 apresentou apenas um estágio de decomposição, iniciado por volta da temperatura de 240°C até a temperatura de 495°C. Este estágio representou uma perda de 78% da massa da amostra referente à decomposição de maltenos e asfaltenos. O único estágio de decomposição foi confirmado pela curva de DTG, que mostrou um pico de decomposição por volta da temperatura de 455°C. A amostra ainda apresentou um pequeno evento endotérmico a 460°C e teve um resíduo a 1000°C de 12%.

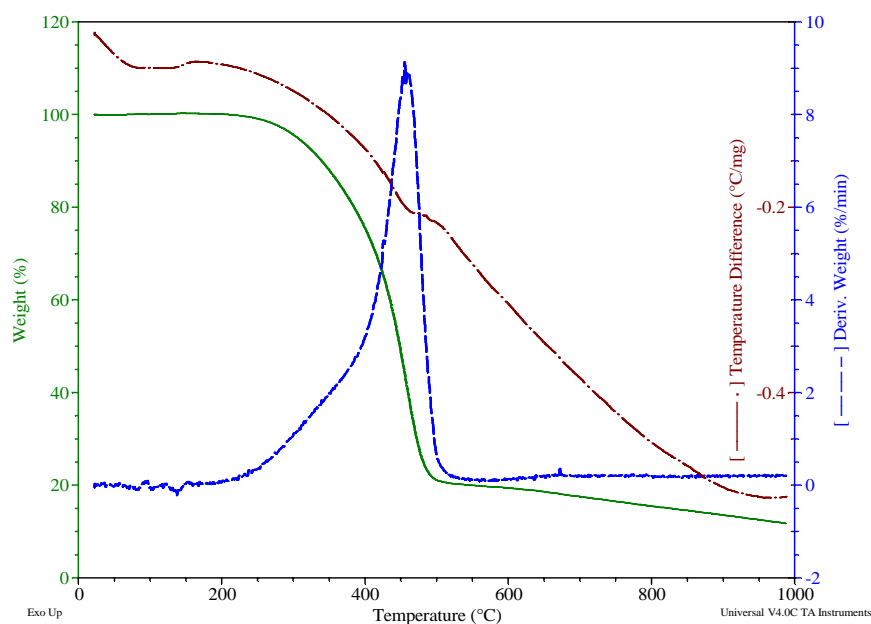


Figura 6.1 – Curvas de TG, DTG e DTA para a amostra de CAP 30/45.

Assim como na amostra anterior, na Figura 6.2 são exibidas as curvas de TG, DTG e DTA para a amostra de CAP+Betuflex. Observa-se apenas um estágio de decomposição, entre 250°C e 497°C. Este estágio representou uma perda de massa de 89% e a amostra teve um resíduo a 1000°C de aproximadamente 10%. A curva

da DTG confirma o único estágio, tendo um pico em 455°C. A análise por DTA revelou a presença de um evento endotérmico a 468°C.

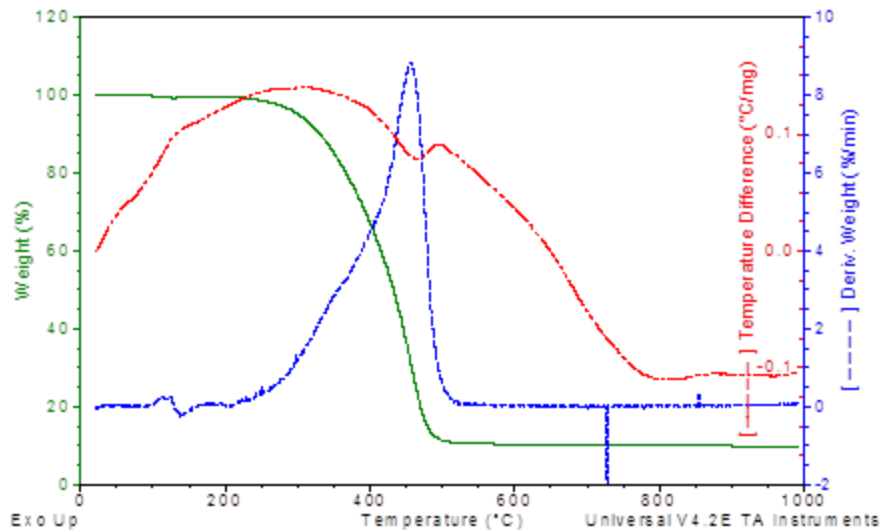


Figura 6.2 – Curvas de TG, DTG e DTA para a amostra de CAP+Betuflex.

A amostra do ligante CAP+SBS+PPA representada na Figura 6.3 também apresenta apenas um único estágio de decomposição entre 277°C e 500°C. A decomposição neste estágio foi de aproximadamente 84% de perda de massa e o resíduo a 1000°C é de 6%. O pico da DTG ocorreu em 455°C e a DTA revelou um evento endotérmico a 455°C.

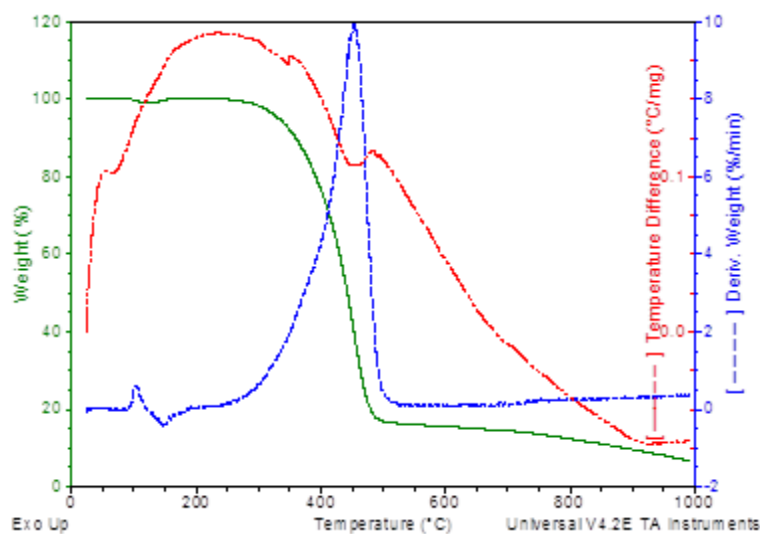


Figura 6.3 – Curvas de TG, DTG e DTA para a amostra de CAP+SBS+PPA.

Devido ao caráter comparativo deste trabalho, foi realizado uma sobreposição das curvas de TG, DTG e DTA das três amostras. Na Figura 6.4, as curvas de termogravimetria para os ligantes CAP 30/45, CAP+Betuflex e CAP+SBS+PPA estão sobrepostas. Como é possível perceber, a amostra CAP+SBS+PPA apresentou, dentre elas, a maior estabilidade térmica (ou seja, uma maior temperatura inicial de perda de massa).

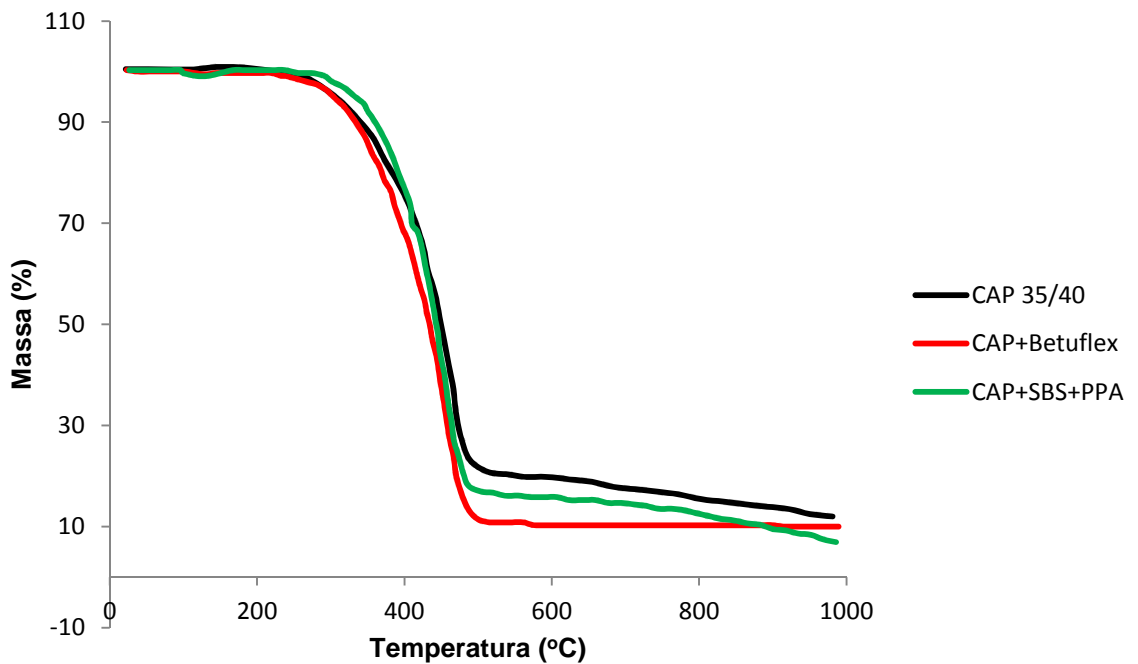


Figura 6.4 – Sobreposição das curvas de TG dos ligantes CAP 30/45, CAP+Betuflex e CAP+SBS+PPA.

Na Figura 6.5 pode ser visualizada a sobreposição das curvas termogravimetria derivada. Nota-se que a curva referente a amostra CAP+Betuflex é que possui o maior teor de agentes modificadores devido a presença de um ombro mais pronunciado na faixa de temperatura de 300 a 350°C, se comparado as demais amostras, CAP 30/45 e CAP+SBS+PPA. Quanto mais estreito for o pico da DTG, espera-se que mais pura será amostra. Esse ombro indica um pequeno estágio de decomposição sobreposto ao estágio de decomposição principal. Isso é proveniente dos diversos aditivos presentes no agente modificador tipo betuflex.

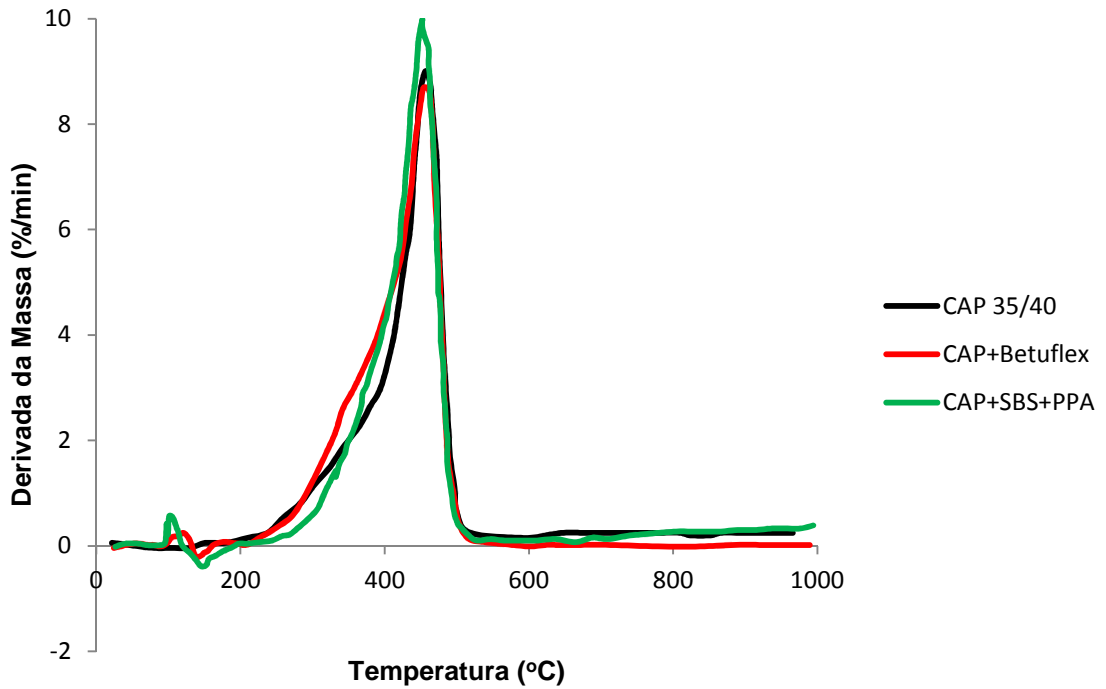


Figura 6.5 – Sobreposição das curvas de DTG dos ligantes CAP 30/45, CAP+Betuflex e CAP+SBS+PPA.

Finalmente, na Figura 6.6 pode ser observada a sobreposição das curvas da análise térmica diferencial para as três amostras de ligantes asfálticos.

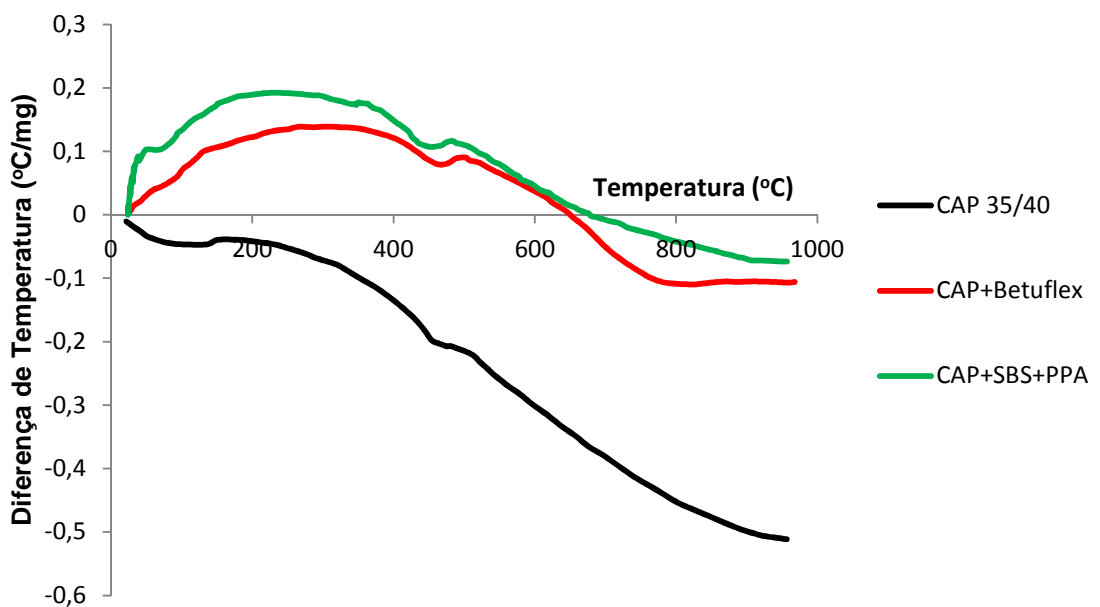


Figura 6.6 – Sobreposição das curvas de DTA dos ligantes CAP 30/45, CAP+Betuflex e CAP+SBS+PPA.

Todas as informações referentes à análise térmica das amostras de CAP 30/45, CAP+Betuflex e CAP+SBS+PPA estão resumidas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Dados da Análise Térmica para as três amostras de ligantes asfálticos

Amostra	T _{inicial} (°C)	TFD(°C)	Perda de Massa(%)	TMD(°C)	Eventos (°C)	Resíduo 1000°C(%)
	(TG)	(TG)	(TG)	(DTG)	(DTA)	(TG)
CAP30/45	240	495	78	455	Endo – 460	12
CAP+Betuflex	250	497	89	455	Endo – 468	10
CAP+SBS+PPA	277	500	84	455	Endo – 455	6

TFD: Temperatura final de decomposição

TMD: Temperatura máxima de decomposição

Com os valores expressos pela tabela, é fácil notar que os agentes adicionados ao ligante asfáltico melhoraram suas propriedades térmicas. Os dois ligantes modificados apresentaram resultados melhores em comparação ao ligante puro. O ligante CAP+SBS+PPA apresentou a maior estabilidade térmica; isto provavelmente é decorrente do fato do ligante CAP+Betuflex não ter incorporado tão bem os aditivos, como pode ser visto por causa do seu ombro pronunciado. Ou seja, a incorporação mais eficiente dos aditivos no ligante CAP+SBS+PPA é responsável pelo seu desempenho superior em relação ao ligante CAP+Betuflex.

6.2. Ensaios reológicos

Alguns conceitos devem ser ressaltados antes da descrição dos resultados da análise reológica. O módulo de armazenamento (G') representa o comportamento elástico do material. Um material completamente elástico apresenta uma resposta constante de deformação quando submetido a uma tensão cisalhante.

Quando a carga sobre o material é removida a deformação irá desaparecer completa e instantaneamente. O módulo de perda (G'') representa o comportamento viscoso do material. Quando uma tensão é aplicada a um fluido com alto módulo viscoso a deformação cresce de maneira linear à medida que a carga é aplicada. Ao cessar-se a carga a deformação é completamente mantida (MOTHÉ, 2009).

As amostras viscoelásticas normalmente apresentam ambos estes comportamentos. A deformação após aplicada uma tensão nunca é permanente, mas o material nunca volta à sua posição atual. Pode-se usar os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') para prever o comportamento predominante de uma amostra, como, por exemplo, de um ligante asfáltico. Se G'' for maior que G' , então a amostra apresentará um comportamento predominantemente viscoso, por exemplo. No entanto, se $G' > G''$, a amostra apresentará um comportamento predominantemente elástico, mais característico de um material sólido.

As curvas dos ensaios reológicos estão representadas nas Figuras 6.7 a 6.13. Nelas são comparados os módulos viscoso e elástico de cada uma das três amostras de ligantes asfálticos em diferentes faixas de temperatura.

Diferentemente das demais figuras, as curvas representadas na Figura 6.7 mostram uma comparação das três amostras de ligantes para a temperatura de 5°C. Percebe-se que, para esta temperatura, o módulo elástico supera o módulo viscoso para as três amostras de ligantes asfálticos. Ou seja, nesta temperatura as amostras apresentam uma característica semelhante a de um material sólido. De todas as amostras analisadas, o CAP 30/45 apresenta o maior módulo de armazenamento nessa temperatura. Em 1 Hz, por exemplo, G' para o CAP 30/45 apresenta o valor de $5,0 \times 10^7$ Pa, enquanto que, para a amostra CAP+Betuflex, o valor é de $1,4 \times 10^7$ Pa e, para, a amostra de CAP+SBS+PPA, o valor é de $2,7 \times 10^7$ Pa. Isso pode indicar que a amostra de CAP 30/45 por ter características mais elásticas em relação aos outros dois ligantes, na temperatura de 5°C poderia apresentar maior número de trincas no pavimento se for aplicada em regiões de clima subtropical ou temperado, por exemplo.

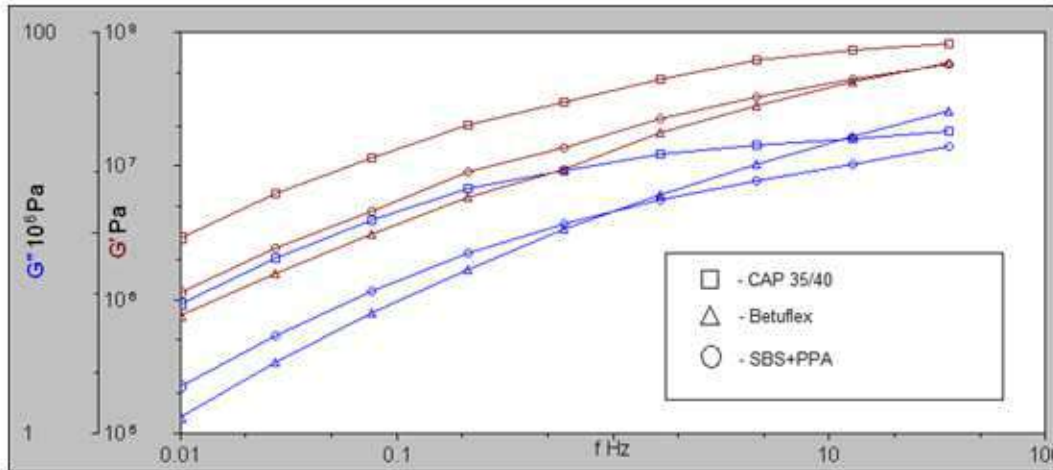


Figura 6.7 – Curvas de G' e G'' versus frequência para as amostras de CAP 30/45, CAP+Betuflex e CAP+SBS+PPA a 5°C

A Figura 6.8 representa os valores do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') da amostra de CAP 30/45 na faixa de temperatura de 10 a 40 °C. As medições de G' e G'' foram realizadas a cada aumento de 5 °C; ou seja, as temperaturas representadas na Figura 6.8 referem-se a 10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C. Observa-se que em alta frequência ($f > 1$ Hz), o módulo de armazenamento é superior ao módulo de perda em temperaturas inferiores a 25 °C. Acima deste valor, G'' começa a superar G' , indicando que o ligante CAP 30/45 se comporta mais semelhantemente a um fluido viscoso com o aumento da temperatura, o que já era esperado.

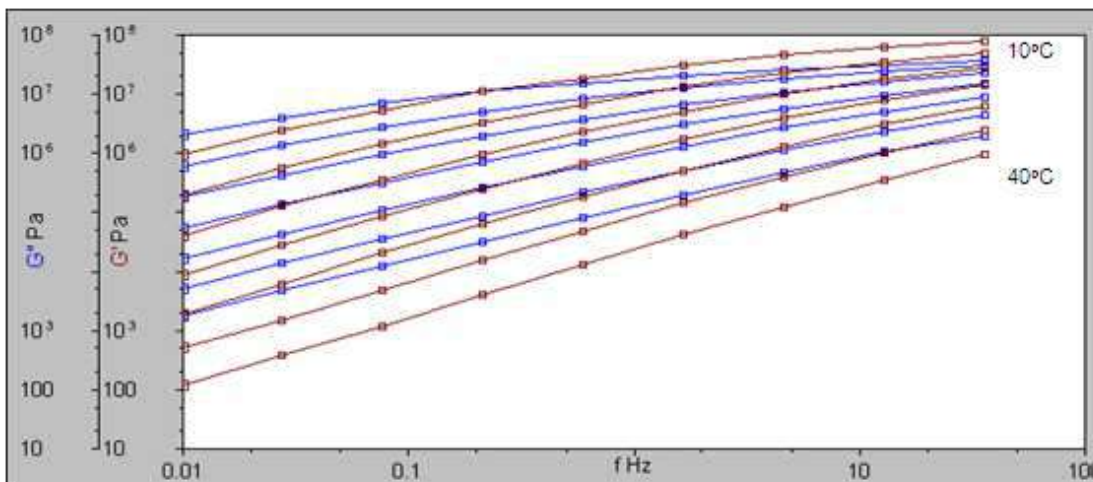


Figura 6.8 – Curvas de G' e G'' versus frequência para a amostra de CAP 30/45 nas temperaturas de 10 a 40°C.

Na Figura 6.9 referente as curvas de G' e G'' para a amostra CAP+Betuflex observa-se um comportamento oscilatório semelhante ao ligante puro. Em baixos valores de frequência, o módulo de perda supera o valor do módulo de armazenamento para todas as temperaturas na faixa de 10 a 40°C. Porém, em altas frequências ($f > 10\text{Hz}$), a predominância de G'' sobre G' ocorre apenas em temperaturas acima de 15 °C.

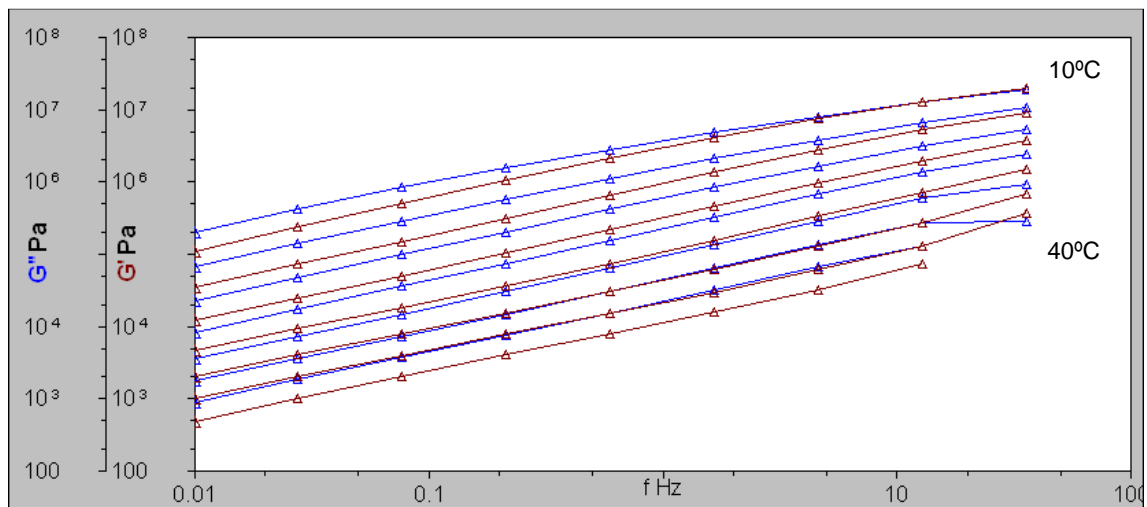


Figura 6.9 – Curvas de G' e G'' versus frequência para a amostra de CAP+Betuflex nas temperaturas de 10 a 40°C.

Semelhante ao ligante CAP+Betuflex, na Figura 6.10 observa-se que a predominância de G'' sobre G' em frequências acima de 1 Hz ocorre apenas em temperaturas superiores a 20 °C para a amostra CAP+SBS+PPA.

As Figuras 6.11, 6.12 e 6.13 mostram o comportamento dos módulos de armazenamento (G') e dos módulos de perda (G'') para as amostras CAP 30/45, CAP+Betuflex e CAP+SBS+PPA, respectivamente, na faixa de temperaturas de 45 a 65 °C. Observa-se o efeito de temperaturas mais altas nas amostras de ligantes asfálticos. Novamente, o aumento de temperatura entre cada medição foi de 5 °C.

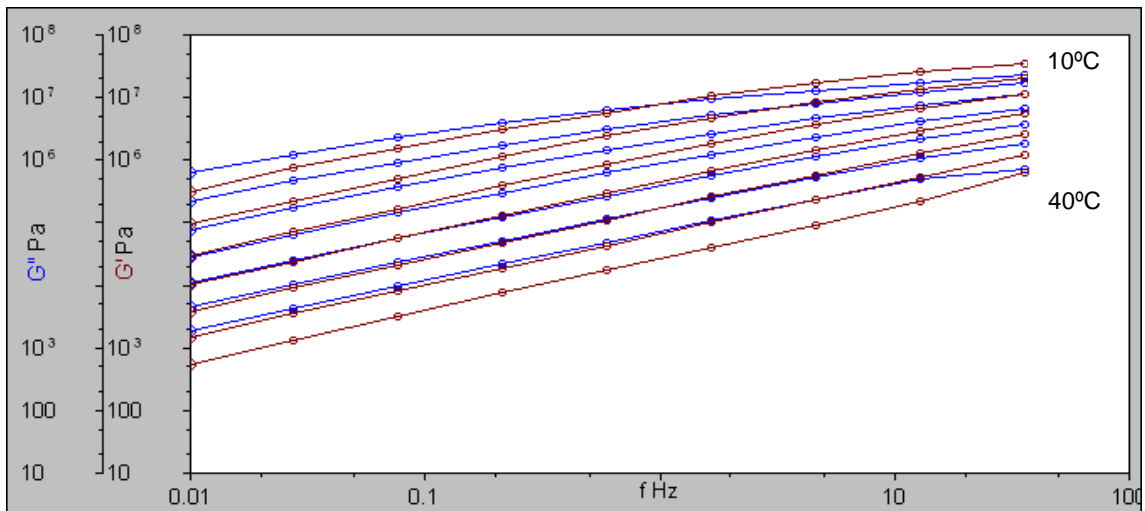


Figura 6.10 – Curvas de G' e G'' versus frequência para a amostra de CAP+SBS+PPA nas temperaturas de 10 a 40°C.

A Figura 6.11 ilustra o comportamento oscilatório para o ligante CAP 30/45 nas temperaturas de 45 a 65°C. Observa-se que, nesta faixa de temperatura, torna-se mais evidente o predomínio do módulo viscoso (G'') sobre o módulo elástico (G') em toda a faixa de frequência analisada – ou seja, de 0,01 a 100 Hz.

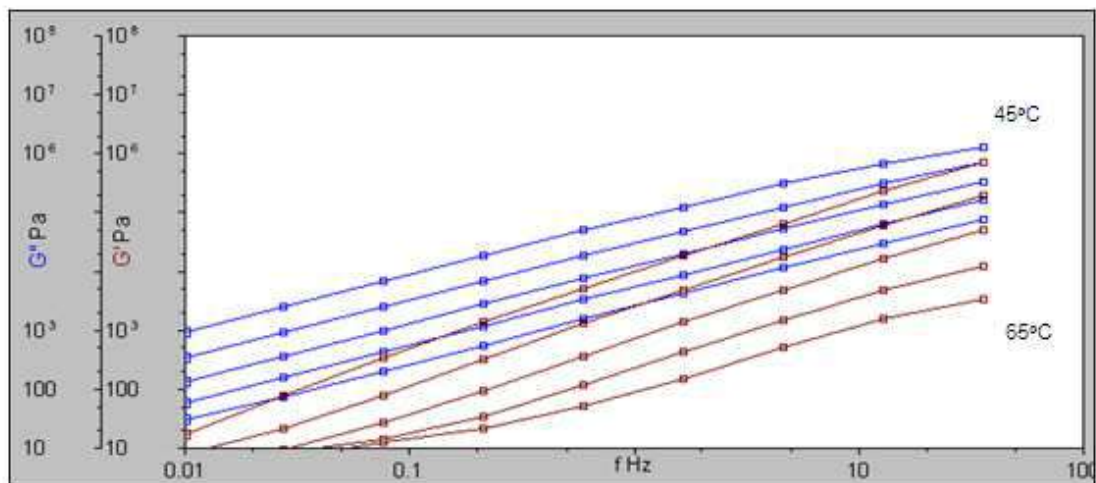


Figura 6.11 – Curvas de G' e G'' versus frequência para a amostra de CAP 30/45 nas temperaturas de 45 a 65°C.

Um mesmo comportamento pode ser observado para as amostras de ligantes CAP+Betuflex e CAP+SBS+PPA, nas Figuras 6.12 e 6.13, respectivamente. Nesta faixa, fica mais evidente a predominância do módulo de perda (G'') para as amostras estudadas.

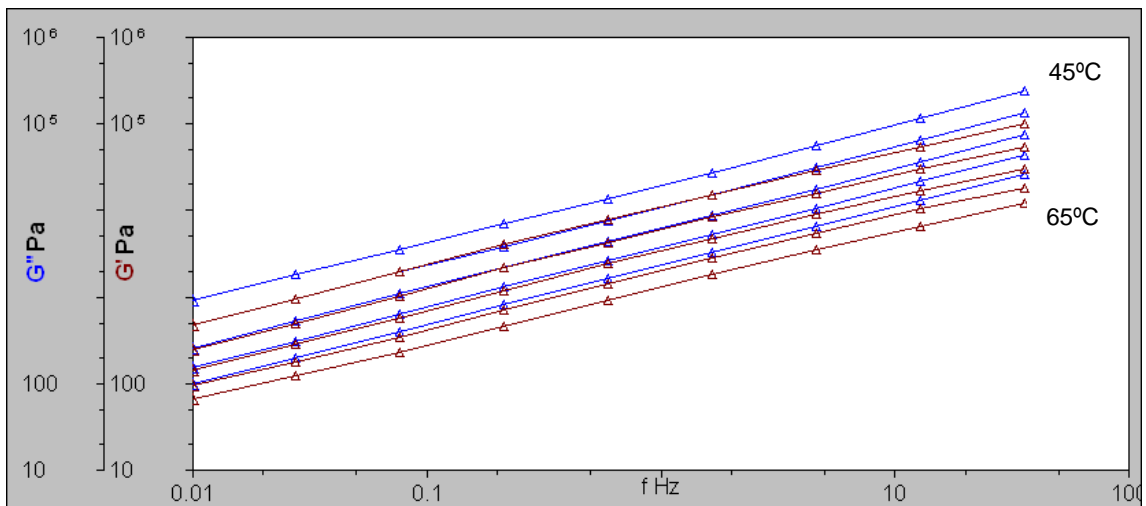


Figura 6.12 – Curvas de G' e G'' versus frequência para a amostra de CAP+Betuflex nas temperaturas de 45 a 65°C.

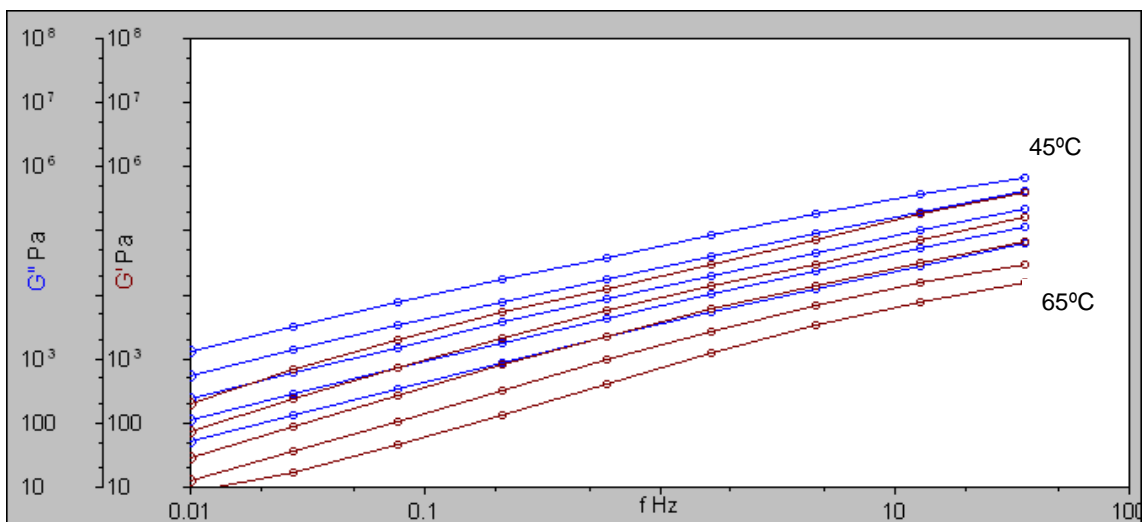


Figura 6.13 – Curvas de G' e G'' versus frequência para a amostra de CAP+SBS+PPA nas temperaturas de 45 a 65°C.

A tabela abaixo explicita os valores de G' e G'' para os três ligantes em toda a faixa de temperatura. Estes valores são referentes à frequência de cisalhamento de 1 Hz.

Tabela 6.2 – Valores de G' e G'' para os três ligantes, à frequência de 1 Hz

Temperaturas	CAP 30/45		CAP+Betuflex		CAP+SBS+PPA	
	G' (Pa)	G'' (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)
5 °C	$5,0 \cdot 10^7$	$3,1 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^7$	$6,9 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^7$	$6,9 \cdot 10^6$
10 °C	$3,4 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^7$	$3,3 \cdot 10^6$	$5,6 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^6$
15 °C	$7,9 \cdot 10^6$	$8,0 \cdot 10^6$	$6,6 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^6$	$4,8 \cdot 10^6$	$5,3 \cdot 10^6$
20 °C	$5,1 \cdot 10^6$	$6,7 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^5$	$7,1 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^6$
25 °C	$1,1 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^5$	$5,3 \cdot 10^5$	$7,4 \cdot 10^5$
30 °C	$3,5 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^6$	$6,2 \cdot 10^4$	$9,8 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^5$
35 °C	$7,9 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^4$	$6,2 \cdot 10^4$	$8,5 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^5$
40 °C	$3,4 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^4$	$9,0 \cdot 10^4$
45 °C	$9,5 \cdot 10^3$	$7,9 \cdot 10^4$	$9,8 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^4$	$6,4 \cdot 10^4$
50 °C	$4,5 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^3$	$9,8 \cdot 10^3$	$7,9 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^4$
55 °C	$7,3 \cdot 10^2$	$9,8 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^3$	$7,0 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^4$
60 °C	$2,3 \cdot 10^2$	$6,8 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^3$	$5,6 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	$7,9 \cdot 10^3$
65 °C	$9,8 \cdot 10^1$	$4,5 \cdot 10^3$	$7,8 \cdot 10^2$	$3,9 \cdot 10^3$	$6,4 \cdot 10^2$	$4,7 \cdot 10^3$

Com os valores explicitados do módulo viscoso e do módulo elástico na tabela 6.2, é possível ver com clareza os efeitos já descritos nas figuras. Os módulos do ligante puro – CAP 30/45 – são maiores que os módulos dos ligantes

modificados – CAP+Betuflex e CAP+SBS+PPA – em baixas temperaturas. Isso indica que o ligante puro é mais suscetível a sofrer trincas térmicas em temperaturas abaixo de 45 °C.

Além disso, na amostra CAP 30/45, para temperaturas muito elevadas, o módulo viscoso passa a predominar muito sobre o módulo elástico, o que indica que o ligante puro agirá muito mais como um fluido viscoso em altas temperaturas. Nos ligantes modificados, a diferença entre G' e G'' não é tão pronunciada com o aumento da temperatura, o que indica que esses ligantes terão um comportamento muito mais viscoelástico – o que é ideal, para o pavimento.

Ou seja, os ensaios determinaram que a adição dos agentes modificadores melhorou a performance reológica do ligante. Ele passou a ter características mais viscoelásticas, mesmo em altas temperaturas, em relação ao ligante puro, que se apresentava muito viscoso.

7. CONCLUSÃO

- A malha rodoviária brasileira precisa ser aprimorada, pois, atualmente, apenas 12% das estradas do país estão pavimentadas. Analisando apenas a extensão pavimentada, a Confederação Nacional do Transporte (CNT) determinou que apenas 37,3% das rodovias se encontravam em um padrão satisfatório em 2012.
- As estradas sob gestão concessionada foram as melhores classificadas em relação às estradas sob gestão pública. No primeiro caso, 86,7% das estradas foi classificada em uma condição ótima ou boa. No segundo caso, apenas 27,8% se enquadraram em critérios satisfatórios.
- Analisando-se regionalmente, a região norte apresentou a pior classificação, com 91% de avaliações negativas (estradas em condições regulares, ruins ou péssimas). Já no sul brasileiro, 51,7% das estradas foi classificada positivamente.
- De acordo com a Confederação Nacional do Transporte, o valor total necessário para a recuperação e manutenção do pavimento nas estradas no Brasil é da ordem de R\$ 38 bilhões nos próximos anos.
- A análise térmica, pela técnica de termogravimetria mostrou a presença de apenas um estágio de decomposição para as três amostras na faixa de temperatura de 240 a 500°C. Todas as amostras apresentaram na curva da DTA um evento endotérmico em, aproximadamente, 460 °C.
- De todas as amostras analisadas, o ligante CAP+SBS+PPA apresentou a maior estabilidade térmica e o menor resíduo a 1000°C. O ligante CAP 30/45 apresentou a menor estabilidade térmica, conforme esperado.
- Pela comparação das curvas da termogravimetria derivada verificou-se que a curva referente a amostra CAP+Betuflex é que possui o maior teor de agentes modificadores devido a presença de um ombro mais pronunciado na

faixa de temperatura de 300 a 350°C, se comparado as demais amostras, CAP 30/45 e CAP+SBS+PPA. Isso é devido a presença de diversos aditivos no agente modificador tipo Betuflex.

- O comportamento reológico do ligante asfáltico CAP 30/45 apresentou os maiores módulos (G' e G'') na temperatura de 5 °C, na faixa de frequência de 0,01 a 1 Hz, indicando que esta amostra é a menos resistente a trincas térmicas (pois quanto mais rígido, maior será a susceptibilidade térmica).
- O módulo de perda (G'') é superior ao módulo de armazenamento (G') para os ligantes CAP 30/45, CAP+Betuflex e CAP+SBS+PPA, indicando um comportamento predominantemente viscoso, com o aumento de temperatura de 10 para 65 °C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; JOHNSEN, E.E.; SJOBLOM, J. *Asphaltene Aggregation from Crude Oils and Model Systems Studied by High-Pressure NIR Spectroscopy*, **Energy & Fuels**, ed. 16, p. 1287-1295, 2002.

BLADES, C.; KEARNEY, E. *Asphalt Paving Principles*, **Cornell Local Roads Program**, p. 13-29, 2004.

CHILINGARIAN, G. V.; YEN, T.F. *Introduction to Asphaltenes and Asphalt, Volume 2*, In: CHILINGARIAN, G. V.; YEN, T.F. (Org) **Asphaltenes and Asphalts**, 2, Elsevier Science, 2000, p. 1-5.

Confederação Nacional do Transporte, CNT, *Relatório Pesquisa CNT de Rodovias 2012, 2013* (<http://www.cnt.org.br>).

European Asphalt Pavement Association, EAPA, *The Asphalt Paving Industry: A Global Perspective*, 3a ed., 2011 (<http://www.eapa.org/>)

FERNANDES, M.R.S.; FORTE, M.M.C.; LEITE, L.F.M. *Rheological Evaluation of Polymer-Modified Asphalt Binders*, **Materials Research**, v. 11, n. 3, 381-386, 2008.

LEITE, L.F.M. *Estudo de Preparo e Caracterização de Asfaltos Modificados por Polímeros*. Tese de D.Sc., **COPPE/UFRJ**, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.

LEITE, L.F.M.; SOARES, B.G. *Avaliação da compatibilidade e reologia de asfaltos modificados por SBS*. **Boletim Técnico da Petrobras**, Rio de Janeiro ed.40, p. 79-87, 1997.

LEWANDOWSKI, R.; CHORAZYCZEWSKI, B. *Identification of the parameters of the Kelvin-Voigt and the Maxwell fractinoal models, used to*

modeling of viscoelastic dampers, **Computers and Structures**, Elsevier, 2009.

LUCENA, M.C.C.; SOARES, S.A.; SOARES, J.B.; LEITE, L.F.M. Reologia de Asfaltos Brasileiros Puros e Modificados por SBS, **Anais do 18º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes**, 2005.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D.; *Análise Térmica de Materiais*. I-editora, São Paulo – SP, 300p., 2009.

MOTHÉ, M. G. *Estudo do comportamento dos ligantes asfálticos por reologia e análise térmica*. Dissertação de M.Sc., **EQ/UFRJ**, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

National Asphalt Pavement Association, NAPA, *History of Asphalt In: Asphalt Pavement*, 2011 (<http://www.asphalt pavement.org>)

RAMOS, C.R, V.L do E.S.T.; MARTINHO, F.G; MACEDO, M.M.D. *Asfalto modificado com polímero uma opção para melhoraria dos asfaltos nacionais*. **Anais do 13º Encontro de Asfalto**, V.1, p.60-82, 1996

SCHRAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**, 2ª ed., Alemanha, ThermoHaake Rheology, 2006

SHEU, E.Y *Petroleum Asphaltene – Properties, Characterization, and Issues*, **Energy & Fuels**, ed. 16, p. 74-82, 2002.

Sistema Nacional de Viação, SNV, Departamento Nacional do Transporte, DNIT, Boletim Rodoviário, 2012 (<http://www.dnit.gov.br/>)

VLACHOVICOVA, Z.; WEKUMBURA, C.; STASTNA, J.; ZANZOTTO, L. *Creep Characteristics os asphalt modified by radial styrene-butadiene-styrene*

copolymer, **Construction and Building Materials**, Elsevier, ed. 21, p. 567-578, 2005.