



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ESTUDO
REOLÓGICO DE ASFALTOS MODIFICADOS PELOS
POLÍMEROS PEAD, PEBD E PELBD E CONTRIBUIÇÃO AO
ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DO CIMENTO
ASFÁLTICO DE PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de Minas Gerais

GETÚLIO FRANCISCO MANOEL

Orientadora: Profa. Dra. Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva

Belo Horizonte – MG

Setembro de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ESTUDO
REOLÓGICO DE ASFALTOS MODIFICADOS PELOS
POLÍMEROS PEAD, PEBD E PELBD E CONTRIBUIÇÃO AO
ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DO CIMENTO
ASFÁLTICO DE PETRÓLEO**

GETÚLIO FRANCISCO MANOEL

Orientadora: Profa. Dra. Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Belo Horizonte – MG
Setembro de 2015

Dedicatória

*Não podemos ter tudo que queremos, e nem escolher nosso tempo de viver,
mas podemos viver o que temos de modo tão intenso
que este passa a ser que queremos ter.*

A
Shirley Fonseca Mesquita Manoel,
Mateus F. F M Manoel e Luiza F. M. Manoel
João Francisco Manoel (in memoriam)
Liberalina Rosa de Oliveira (in memoriam)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e a graça de percebê-la.

A minha família pela paciência, pelas ausências e pela força. Sem ela, esta jornada seria em vão. Em especial a minha esposa Shirley, com quem compartilho ideias e ideais, e meus filhos Mateus e Luiza.

Aos meus orientadores, Prof. Dra Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza Freitas por acreditarem em mim e mostrar o caminho da ciência. Meu obrigado especial.

A Dra. Leni Figueiredo Mathias Leite pela sua amizade, energia, apoio, conhecimento e por nos ajudar a tornar este trabalho possível.

Aos amigos da engenharia química, em especial a Cynthia Erbetta, Victor Gonçalves e todos os amigos do LCTP, pelo apoio e companheirismo nesta jornada.

A Maria de Fátima Amazonas Sá Araújo pelas palavras de incentivo para seguir em frente.

A todos os amigos da REGAP, em especial, a Guilherme Meireles Silva. A Sérgio Poças e Bruno César, pela força neste trabalho.

A Petrobras, que cada dia mais presente na minha vida profissional, propicia novos desafios.

A toda família, irmãos, sobrinhos e afilhados, e todos que por um instante não tenham sido citados, mas que sabem que somaram para que tudo isto acontecesse, .

A todos, o muito obrigado de fé.

Sumário

SUMÁRIO	5
LISTA DE TABELAS.....	6
NOTAÇÃO	7
RESUMO	8
ABSTRACT	10
1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO – CAP.....	17
2.1.1 Base conceitual.....	17
• Composição do cimento asfáltico de petróleo.....	19
• Envelhecimento do cimento asfáltico de petróleo	29
2.1.2 Especificação do cimento asfáltico de petróleo	35
2.1.3 Produção de cimento asfáltico de petróleo.....	36
2.2 POLÍMEROS	37
2.2.1 Base conceitual.....	38
• Classificação.....	38
• Morfologia e estados físicos.....	40
2.2.2 Polietileno	43
2.2.3 Reologia e propriedades mecânicas dos polímeros	48
2.3 ASFALTO MODIFICADO COM POLÍMEROS - AMP	53
2.4 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TÉRMICAS E PARÂMETROS DE CORRELAÇÃO	69
2.5 ALGUMAS PROPRIEDADES DE CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO	77
3 METODOLOGIA.....	78
3.1 CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO	79
3.2 POLÍMEROS	79
3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ASFALTOS MODIFICADOS COM POLÍMEROS	80
3.4 ENSAIOS DE ENVELHECIMENTO DO CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO	82
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS POR DSC (ETAPA 1).....	83
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CAPs UTILIZADOS.....	84
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS MISTURAS CAP / POLÍMEROS (ETAPA 1).....	84
4.4 ESTUDO REOLÓGICO (ETAPA 1).....	89
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS POR DSC (ETAPA 2).....	95
4.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS MISTURAS CAP / POLÍMEROS (ETAPA 2).....	99
4.7 ESTUDO REOLÓGICO (ETAPA 2).....	103
4.8 ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DO CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (ETAPA 3)	108
4.8.1 Ensaios RTFOT.....	108
4.8.1 Predição de perda de massa.....	114
5 CONCLUSÕES.....	120
6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	122
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
ANEXOS.....	133

Lista de Tabelas

TABELA 2-1: CARBONO AROMÁTICO E SATURADO EM RESÍDUOS PIE >550°C.....	21
TABELA 2-2: FORÇAS DE INTERAÇÃO NO CAP, SEGUNDO PROGRAMA SHRP	24
TABELA 2-3: ESPECIFICAÇÃO DOS TIPOS DE CAPs PRODUZIDOS NO BRASIL.....	35
TABELA 2-4: EFEITOS DAS RAMIFICAÇÕES NAS PROPRIEDADES DO POLIETILENO	47
TABELA 2-5: CARACTERÍSTICAS DO CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO MODIFICADO POR POLÍMERO ELASTOMÉRICO	54
TABELA 2-6: PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DAS FRAÇÕES DO CAP E DE ALGUNS POLÍMEROS.....	62
TABELA 2-7: CLASSIFICAÇÃO DE PETRÓLEOS E FRAÇÕES SUGERIDA UTILIZANDO A RELAÇÃO $\phi_{API} / (A/B)$	73
TABELA 4-1: DADOS TÉRMICOS RELATIVOS AOS ENSAIOS DE DSC (POLÍMEROS UTILIZADOS NA ETAPA 1).....	84
TABELA 4-2: CARACTERIZAÇÃO DOS CAPs UTILIZADOS	84
TABELA 4-3: RESULTADOS DOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS RELATIVOS À ETAPA 1	85
TABELA 4-4: CORRELAÇÃO ENTRE GRAU DE CRISTALINIDADE E SOLUBILIZAÇÃO NO CAP (EXPERIMENTAL).....	86
TABELA 4-5: RESULTADOS DOS ENSAIOS REOMÉTRICOS (ETAPA 1)	89
TABELA 4-6: DADOS TÉRMICOS PEBD - ENSAIOS DE DSC, ÍNDICE DE FLUIDEZ -IF E DENSIDADE	98
TABELA 4-7: RESULTADOS DOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS DOS AMPs COM PELBD.....	100
TABELA 4-8: RESULTADOS DOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS DO CAP BASE 1 E AMPs COM PEBD.....	100
TABELA 4-9: RESULTADOS DOS ENSAIOS REOMÉTRICOS	103
TABELA 4-10: CRISTALINIDADE DOS PEBDs E PARÂMETROS REOLÓGICOS DOS AMPs COM 6% DE POLÍMERO	107

Notação

ABEDA	Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Asfalto
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ADP	Asfalto diluído de petróleo
AMP	Asfalto modificado por polímeros
ANP	Agência Nacional do Petróleo
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society of Testing and Materials
CPA	Camada Porosa de Atrito
AASHTO	American Association of State Highway and Transportation Officials
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CBUQ	Cimento betuminoso usinado a quente
CENPES	Centro de Pesquisa Leopoldo Moreira - Petrobrás
CNP	Conselho Nacional do Petróleo
cP	Viscosidade Centipoise
DNER	Departamento Nacional de Estradas de Rodagem
DNIT	Departamento Nacional de Infra-Estrutura de Transportes
EBA	Poli(etileno-co-acrilato de butila)
EPDM	Elastômero monômero de (etileno-propileno-dieno)
EVA	Poli(etileno-co-acetato de vinila)
GOP	Gasóleo pesado de vácuo
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás
IST	Índice de Susceptibilidade Térmica
LDPE	Polietileno de baixa densidade
NPA	Aromático Neutro Pesado
NR	Borracha natural ou cis-1,4-poliisopreno
PBD	Polibutadieno
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEDM	Polietileno de média densidade
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S. A.
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PI	Poliisoprenos
PP	Polipropileno
RARO	Produto com alta aromaticidade de craqueamento catalítico
REGAP	Refinaria Gabriel Passos
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RTFOT	Rolling Thin Film Oven Test
RV	Resíduo de vácuo
SARA	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
SB	poli(estireno-co-butadieno)
SBR	Copolímero de butadieno-estireno (estireno butadieno rubber)
SBS	Poli(estireno-co-butadieno-co-estireno)
SEBS	Poli(estireno-co-etileno-co-butadieno-co-estireno)
SHRP	Strategic Highway Research Program
SIS	Poli(estireno-co-isopreno-co-estireno)
SMA	Stone Matrix Asphalt
SSF	Viscosidade Segundo Saybolt furol
SUPERPAV	Superior Performance Asphalt Pavement
TFOT	Thin Film Oven Test

RESUMO

No presente trabalho, foi feito um estudo sobre o cimento asfáltico de petróleo – CAP, envolvendo a sua modificação pelos polímeros termoplásticos polietileno de alta densidade (PEBD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD), os dois últimos de diferentes “grades”, e o estudo do envelhecimento do CAP com base na norma ASTM D2872-RTFOT, sem e com adição de RARO (extrato aromático, subproduto do craqueamento catalítico do petróleo), com concentrações variando de 2% a 14% em massa. Os asfaltos modificados por polímeros (AMPs) foram obtidos com diferentes composições de polímeros (de 1% a 7% em massa), as misturas foram caracterizadas físico-quimicamente e estudadas quanto ao seu comportamento reológico. O grau de cristalinidade dos polietilenos (PEs) utilizados, determinado por calorimetria exploratória diferencial (DSC), se situou entre 36% e 57%. Os resultados da caracterização físico-química e reológica dos asfaltos modificados por polímeros (AMPs) mostraram o compromisso entre múltiplos fatores no comportamento dos mesmos, destacando-se a influência do grau de cristalinidade dos PEs nesse comportamento. Todos os AMPs obtidos, comparativamente ao CAP puro, apresentaram menor penetração, maior ponto de amolecimento e maior viscosidade, sendo as variações mais significativas para os polímeros mais cristalinos e nas concentrações mais elevadas. A análise do comportamento dos AMPs sob o ponto de vista do grau de cristalinidade do polímero mostrou a influência deste na solubilização dos polímeros no CAP. Quanto maior o grau de cristalinidade, maior a dificuldade de solubilização no CAP. Tal fato é de extrema importância no processo de produção dos AMPs. Observou-se, a partir do estudo reológico, uma redução no valor do ângulo de fase δ e um aumento do parâmetro $G^*/\sin\delta$, com a adição dos polímeros, relativamente aos do CAP puro, ambos os efeitos dependentes da concentração. Tais resultados indicam um aumento na elasticidade (aumento do módulo elástico) e uma maior resistência à deformação permanente dos AMPs, comparativamente ao CAP puro. Observou-se, ainda, uma correlação entre a cristalinidade dos polímeros incorporados ao CAP e os parâmetros reológicos obtidos, demonstrando a importância da morfologia do polímero no comportamento do AMP. Verificou-se que as alterações causadas pela adição dos PEs são significativamente maiores que aquela causada pela adição do poli(estireno-co-butadieno-co-estireno) (SBS), na concentração de 4% em massa, o que sugere que os PEs podem ser usados em concentrações menores. Constatou-se, também, um aumento do Grau PG (“performance grade”) da especificação SUPERPAVE, pela adição dos

polímeros, sendo os maiores valores obtidos quando da incorporação dos PELBDs. Portanto, a adição dos PEs viabiliza a utilização dos AMPs como ligantes para pavimentos sujeitos a temperaturas mais elevadas ou com alto volume de tráfego. Este trabalho possibilitou uma melhor compreensão do comportamento reológico dos AMPs e das interações polímero/CAP e a obtenção de várias correlações relativas às modificações de propriedades físico-químicas e térmicas como resultado do processo de envelhecimento, estabelecendo-se as bases para a construção de um modelo preditivo para o envelhecimento do CAP. Adicionalmente, valores de propriedades termodinâmicas foram calculados com o objetivo de se entender como se processa o envelhecimento do CAP e como ele poderia ser previsto. Este conhecimento é importante, considerando-se dois aspectos: o primeiro com relação ao processo de produção durante o refino de petróleo, em que torna-se mandatório prever as propriedades dos produtos antes deles serem produzidos, visando maximizar o processo e evitando perdas de produtos. O segundo ponto é com relação ao processo de usinagem do CAP na produção dos AMPs e da massa asfáltica (mistura com agregados).

Abstract

In this work, asphalt cement of petroleum – AC was studied, involving its modification by the thermoplastic polymers high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE), the last two having different grades, and the CAP aging study based on ASTM D2872 standard-RTFOT method, without and with the addition of RARO (aromatic extract, byproduct of petroleum catalytic cracking), with concentrations varying from 2 to 14 w%. The AC modified by polymers (ACMPs) were obtained with different compositions of polymers (from 1 to 7 w%), the mixtures were characterized physicochemically and their rheological behavior was studied. The degree of cristallinity of the used PEs, determined by differential scanning calorimetry (DSC), varied from 36% to 57%. The results obtained from the physicochemical and rheological characterization of the ACMPs showed that their behavior is a consequence of multiple factors compromise, highlighting the influence of the PEs degree of cristallinity in such behavior. All the obtained ACMPs, relatively to pure AC, showed a lower penetration, a higher softening point and a higher viscosity. The changes were more significant for the polymers with higher degree of cristallinity and at higher concentrations. The analysis of MPA considering the degree of crystallinity of the polymer showed the influence of this parameter on the solubilization of the polymers in CAP. The higher the degree of crystallinity, the greater the difficulty in solubilizing it on the CAP. This fact is of fundamental importance in the AMPs production process. It was observed, from the rheological study, a reduction of the phase angle δ and an increase of the $G^*/\sin\delta$ parameter with the addition of polymer, relatively to pure AC, both effects being concentration dependent. Such results point out to an increase in the elasticity (increasing of the elastic modulus) and a higher resistance to permanent deformation of the ACMPs, comparatively to pure AC. A correlation between the cristallinity of the polymers incorporated to AC and the obtained rheological parameters was also observed. This fact is a demonstration of the importance of polymer morphology on the ACMP behavior. It was verified that that the changes caused by the addition of PEs are significantly greater than those caused by the addition of poly(styrene-co-butadiene-co-styrene) (SBS), at 4% concentration. This fact suggests that the PEs can be used at lower concentrations. An increase on PG (performance grade) of SUPERPAVE specification, by polymer addition, was also identified, the higher values obtained when LLDPEs were

incorporated (PG = 82). So, the addition of PEs makes viable the use of ACMPs as ligands for pavement subjected to high temperatures or to high traffic volume. Through this work, it was possible to achieve a better understanding of the rheological behavior of the ACMPs and of the polymer / AC interactions and the obtainment of various correlations with regard to physicochemical and thermal properties modifications as a result of the aging process, establishing the basis for the construction of a predictive model for AC aging. Additionally, thermodynamic properties values were calculated in order to know how the CAP aging occurs and how it could be predicted. This knowledge is important, considering two aspects: first, with respect to the production process during the oil refining, which becomes mandatory predict the properties of products before they are produced in order to maximize the process and avoid product losses. The second point is related to the machining process of ACMP and asphalt mixture (mixture with aggregates) .

1 INTRODUÇÃO

O asfalto é parte de uma família de matérias derivadas do petróleo, que tem uma importância política e econômica no cenário nacional. O fato de o ligante asfáltico corresponder a cerca de 5% dos materiais de revestimento dos pavimentos flexíveis, não exclui sua responsabilidade e sua importância estratégica. O asfalto e seus derivados tem a função de estabilizar bases granulares, promover impermeabilização do solo, unir os agregados minerais e dar um acabamento ao pavimento, que confere, além do conforto da rodagem dos veículos, a segurança dos transportes. Neste aspecto de conforto e economia na construção da estrada, o asfalto proporciona o deslocamento de pessoas e das produções agroindustriais com maior facilidade e rapidez que estradas não pavimentadas, se tornando um material de integração social. O aspecto político relacionado ao tema está exatamente nesta integração, e faz com que comunidades e cidades passem do isolamento econômico à integração com uma rede de distribuição mais desenvolvida.

O asfalto, também chamado de betume ou ligante asfáltico ou simplesmente cimento asfáltico de petróleo - CAP é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, obtida no processo de refino de petróleo. Atualmente a produção e o consumo de CAP no Brasil estão próximos a três milhões de toneladas por ano, com projeções para aumentar nos próximos anos (ABEDA, 2015). À temperatura ambiente, o CAP é sólido, semissólido, ou líquido altamente viscoso, podendo ser definido como um adesivo termoplástico, impermeável à água, viscoelástico, e pouco reativo. Possui composição química bastante variável, dependendo, tanto do método de produção como do petróleo de origem utilizado. Cerca de 95% da produção de CAP é destinado a pavimentação, e 5% é na impermeabilização de estruturas como caixas d'água, telhados, proteção contra corrosão e usos elétricos.

O termo “CAP” determina o produto oriundo de destilação do petróleo sem qualquer alteração na sua composição e que é utilizado como ligante asfáltico. Na engenharia da pavimentação, o “ligante” tem a função de unir os agregados minerais para compor a massa asfáltica (ligante + agregados). O ligante pode ser um CAP puro, uma emulsão asfáltica, um asfalto modificado por polímero (AMP), ou outro modificador, como o ácido polifosfórico. O termo “asfalto polímero” ou “CAP polímero” é comercialmente utilizado para designar os asfaltos que foram

modificados ou associados com polímeros, como copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímero etileno-acetato de vinila (EVA) e outros. Quando o polímero utilizado é uma borracha moída (ou pó de pneu), e o CAP possui pelo menos 15% de pó de pneu, utiliza-se o termo “asfalto borracha”. Já o termo “asfalto” é empregado como sinônimo de CAP ou como sinônimo de pavimento, de acordo com o texto ou autor. O termo “mistura asfáltica” ou “mistura betuminosa” é empregado exclusivamente para designar uma mistura de CAP com os agregados minerais que compõem o pavimento. Por sua vez, “agregado” é o termo utilizado para pedras, britas, cascalhos ou outros materiais que são utilizados na pavimentação. O agregado pode ser natural, originário de rochas ígneas, sedimentares, metamórficas, ou artificial originária de processos industriais como escória de alto-forno (Bernucci *et al.*, 2008).

A modificação de CAP com polímero é um modo de melhorar as propriedades reológicas visando aumentar sua vida útil no pavimento e sua resistência à deformações permanentes (Becker *et al.*, 2001). Por ser um produto de grande importância social, é desejável que o pavimento que utiliza o CAP seja o mais durável possível. A modificação do CAP por polímeros pode ter duas visões distintas. A primeira, a mais solicitada, é a melhoria das propriedades do novo ligante em termos de aumento de durabilidade dos pavimentos, e a segunda, é a incorporação de materiais ao ligante, que são passivos ambientais e seu aproveitamento como ligante é uma forma de minimizar a quantidade desses rejeitos, sem que isto leve a perda de propriedades do ligante. Atualmente, a segunda visão é uma discussão sobre sustentabilidade ambiental face ao acúmulo de materiais poliméricos descartados indevidamente.

O estudo de asfaltos modificados por polímeros tem crescido muito nos últimos tempos promovendo um desenvolvimento tecnológico na construção de pavimentos melhores e mais duráveis. A busca por melhor desempenho dos ligantes asfálticos utilizados na pavimentação fez com vários polímeros, termoplásticos e elastômeros, fossem testados em combinação com cimentos asfálticos de petróleo.

Vários sistemas CAP / polímero têm sido estudados, envolvendo tanto polímeros termoplásticos quanto polímeros elastoméricos. Não obstante, face à complexidade do sistema, à importância econômico-social da melhoria dos pavimentos, particularmente em um

país como o Brasil, com uma extensa malha rodoviária, e ao fato de que tais sistemas representam uma alternativa adicional para o enorme passivo ambiental representado pelos materiais poliméricos, estudos adicionais desses sistemas se fazem necessários. Como exemplo da importância ambiental deste estudo, em 2003, as poliolefinas representavam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos. Em 2011, no Brasil, os polietilenos se encaixavam no patamar de 40% (Abiplast, 2011, Coutinho, 2003; Blauth *et al.*, 2013,). Este fato por si só seria uma grande motivação para o estudo da reutilização do polietileno descartado, possibilitando uma nova utilização ao mesmo. Particularmente, estudos envolvendo polímeros termoplásticos e que possam elucidar as interações entre o ligante e o polímero e o comportamento reológico resultante das misturas.

O envelhecimento do CAP é sempre uma preocupação maior, principalmente quando se prepara composições com adições de polímeros ou outros produtos, em especial, subprodutos do petróleo que durante o processo de produção do CAP, poderiam ser adicionados sem prejuízo à especificação do produto. Dois pontos fortalecem esta preocupação. O primeiro com relação ao aumento da temperatura e à manipulação durante a preparação do asfalto modificado com polímero que, em presença de oxigênio, pode levar a um endurecimento oxidativo. O segundo ponto refere-se à estocagem, onde o CAP puro ou modificado pode ficar estocado por um tempo em temperaturas superiores a 160°C e, caso tenha presença de oxigênio, além da perda algumas frações de leves, poderia também envelhecer precocemente (Leite, 2003, Leite e Tonial, 1994). Mesmo com vários trabalhos já desenvolvidos e reportados sobre o tema, estudos adicionais são necessários, considerando-se os inúmeros aspectos ainda a serem elucidados. Um destes aspectos está relacionado à aromaticidade do CAP e os efeitos do envelhecimento do mesmo.

Nesse contexto, são dois os objetivos principais do presente trabalho:

- contribuir para o estudo dos asfaltos modificados por polímeros termoplásticos, possibilitando uma melhor compreensão do comportamento reológico desses sistemas e das interações polímero / cimento asfáltico de petróleo. Para tanto, misturas de CAP com polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD) foram preparadas, caracterizadas físico-quimicamente e tiveram o seu comportamento reológico estudado.

- contribuir para o estudo do envelhecimento do CAP, estabelecendo correlações entre o processo de envelhecimento e a mudança nas propriedades do ligante, de forma a se estabelecer as bases para a construção de um modelo preditivo para tal envelhecimento.

O trabalho foi conduzido em três etapas. Na primeira etapa, foram feitas misturas de CAP com PEAD e com PEBD, em várias concentrações, e todos os sistemas foram caracterizados físico-quimicamente e por meio de ensaios reométricos. Nessa etapa, foi preparada, ainda, uma mistura de CAP com poli(estireno-co-butadieno-co-estireno) - SBS, na concentração de 4% m.m⁻¹. Este AMP, utilizado como referência, foi submetido aos ensaios reométricos. Essa etapa teve por objetivo o estudo do comportamento físico-químico e reológico do CAP modificado com dois polímeros termoplásticos, quimicamente similares mas morfologicamente diferentes, e que representam a maior demanda de polímeros no mundo e, portanto, constituem o maior passivo ambiental na área. Na segunda etapa, foram feitas misturas de CAP com sete “grades” diferentes de PEBD, em diferentes concentrações. Quatro dos sete “grades” eram PELBD. Da mesma forma, todos os sistemas foram caracterizados físico-quimicamente e por meio de ensaios reométricos. Essa etapa teve por objetivo o estudo do comportamento físico-químico e reológico do CAP modificado com o polietileno de baixa densidade e com o polietileno linear de baixa densidade, todos com diferentes propriedades, incluindo índice de fluidez e cristalinidade, dentre outras, constituindo os diferentes “grades”. Tal estudo visou contribuir para o melhor entendimento das interações CAP-polímero e o consequente efeito no comportamento reológico dos AMPs obtidos. Para complementar a análise e discussão dos resultados obtidos nas etapas 1 e 2, todos os polímeros utilizados, em ambas as etapas, foram caracterizados por meio de calorimetria exploratória diferencial – DSC, para a determinação do grau de cristalinidade de cada um deles. Na terceira etapa, foi feito um estudo do envelhecimento do CAP. Para tanto, foram realizados, em um primeiro momento, ensaios visando o entendimento do processo de envelhecimento a curto prazo do CAP, relativamente à variação de massa em função do tempo, e, em um segundo momento, ensaios com a adição de um extrato aromático, em diferentes concentrações, e, com o tempo fixado, com o objetivo de verificar o efeito do envelhecimento em algumas propriedades térmicas, correlacionando-os com o teor de aromáticos no CAP. A partir desses ensaios de envelhecimento, foram feitas várias considerações preliminares visando a construção de um modelo preditivo do envelhecimento do CAP.

O texto está organizado em seis capítulos. Após a Introdução, objeto do presente capítulo, é feita uma Revisão Bibliográfica, apresentada no capítulo 2. Essa revisão inclui a base conceitual relativa aos vários tópicos abordados nesse estudo e um levantamento do estado-da-arte sobre o tema. No capítulo 3, é apresentada a metodologia utilizada para atender aos objetivos propostos, apresentando-se as três etapas do trabalho. Os resultados e a discussão dos mesmos constituem o capítulo 4, também organizado em torno das três etapas. No capítulo 5, são apresentadas as conclusões do presente trabalho e, no capítulo 6, são sugeridos temas para trabalhos futuros. Finalmente, no capítulo 7 são apresentadas as referências bibliográficas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item será apresentada uma revisão bibliográfica no que concerne aos conceitos fundamentais e ao estado-da-arte dos temas abordados no presente trabalho.

2.1 Cimento asfáltico de petróleo – CAP

O asfalto é uma família de materiais utilizados em inúmeras aplicações, destacando-se pavimentação, impermeabilização, proteção contra corrosão e usos elétricos. Betume é outro nome utilizado para designar o asfalto. Cimento asfáltico de petróleo - CAP é o asfalto obtido especialmente para apresentar as qualidades e consistências próprias para uso direto na construção de camadas asfálticas de pavimentos (DNER 204/95), sendo utilizado como ligante dos agregados minerais.

2.1.1 Base conceitual

Os termos “mistura betuminosa” e “mistura asfáltica” são comumente empregados pelos construtores de pavimentação para designar uma mistura de CAP com os agregados minerais que compõem o pavimento. Por sua vez, “agregado” é o termo utilizado para pedras, britas, cascalhos ou outros materiais que são usados na pavimentação. O agregado pode ser natural, originário de rochas ígneas, sedimentares, ou metamórficas, como também artificial, originário de processos industriais como escória de alto-forno. Ele ainda pode ser reciclado a partir do reuso de diversos materiais. O pavimento é a composição final do projeto civil da construção de estrada que se compõe das camadas de subleito, sub-base, base e a camada de revestimento que representa a pista de rolagem. Nesta camada superior é colocada a mistura asfáltica final dando um acabamento ao pavimento. Sobre esse revestimento, ainda pode-se ter uma micro revestimento de CAP / polímeros, melhorando ainda mais as condições da pista.

O CAP é um líquido muito viscoso, semissólido ou sólido à temperatura ambiente, que apresenta comportamento termoplástico, ou seja, torna-se líquido quando aquecido e retorna ao seu estado original após o resfriamento. É quase totalmente solúvel em benzeno, em tricloroetileno e em dissulfeto de carbono. O CAP é obtido especialmente para apresentar as qualidades e consistências próprias para uso direto na construção de camadas asfálticas de

pavimentos. Sob condições extremas o CAP se comporta como um sólido elástico (baixa temperatura e grande tempo de carregamento) ou como líquido viscoso (alta temperatura e baixo tempo de carregamento). Portanto, a susceptibilidade à temperatura e ao tempo de carregamento de um CAP é uma variável importante no desempenho de pavimentos, devendo ser quantificada por ensaios reológicos que determinam as propriedades fundamentais dos materiais (Oda, 2000). É um material que consiste em uma variedade larga de combinações, variando em tamanho e funcionalidade molecular, sendo impossível separar um asfalto em moléculas individuais.

Muitos estudos tratam o cimento asfáltico de petróleo como um fluido não Newtoniano ou como um fluido com viscoelasticidade linear em uma ampla faixa de temperatura. A complexidade relacionada ao estudo do comportamento constitutivo do CAP deriva do fato de ser uma mistura de diferentes espécies químicas, algumas das quais amorfas e outras cristalinas (Krishnan e Rajagopal, 2004)

Samanos (Samanos, 1985) definiu o cimento asfáltico de petróleo como um adesivo termoplástico impermeável à água, viscoelástico e pouco reativo, que:

- Pelo comportamento termoplástico possibilita o manuseio a quente para aplicação em pavimentos e, por simples resfriamento, o retorno de suas propriedades viscoelásticas correspondentes às condições de serviço.
- Sendo utilizado na impermeabilização da estrutura do pavimento, evita a penetração da água de chuva, acarretando escoamento superficial para os canais de drenagem.
- Tem na viscoelasticidade a base do comportamento mecânico que exerce sobre a estrutura do pavimento. Com essa propriedade, o CAP combina dois comportamentos distintos: o elástico, sob aplicação de carga rápida e leve, e o viscoso, sob aplicação de carga lenta e pesada.
- Tem boa durabilidade, em face da pouca reatividade química. O contato com o ar propicia oxidação lenta, que pode ser acelerada pelo aumento da temperatura.

O CAP deve apresentar as características adequadas em situações muito diferentes:

- Uma alta resistência ao fluxo e à deformação plástica a $T = 60^{\circ}\text{C}$ (convencionada a maior temperatura no pavimento) e, a cargas lentas ou estáticas;

- Uma baixa resistência ao fluxo em temperaturas muito baixas para impedir a formação de trincas térmicas;
- No intervalo de temperatura de trabalho do pavimento ($T_{média} = 25\text{ °C}$), conferir à camada asfáltica um módulo resiliente (ou módulo de rigidez) que minimize os efeitos da fadiga.

Em todos os casos, o CAP deve apresentar adesividade satisfatória com os agregados e resistência quanto ao envelhecimento (Santana e Salathé, 1990).

O CAP representa cerca de 5% da camada de rolamento do pavimento e é responsável, como já dito, pela ligação entre os agregados. Daí o nome de ligante asfáltico. Sua utilização na pavimentação pode ser, basicamente, na forma de emulsões asfálticas, CBUQ (cimento betuminoso usinado a quente), CAP modificado com polímeros, emulsão de CAP com polímero e lamas asfálticas. A utilização de CBUQ corresponde a aproximadamente 60% das aplicações. Essa percentagem tende a ser modificada ampliando a participação de CAP modificado com polímero bem como a participação das emulsões asfálticas no mercado. A escolha do tipo de combinação do CAP depende do projeto de tráfego e de aspectos da logística aplicada à construção de cada estrada específica. As alterações com polímeros melhoram as propriedades reológicas do CAP bem como sua durabilidade, em vários tipos de pavimentos, atraindo cada vez mais os construtores de estradas (Leite, 1999; Bernucci *et al.*, 2008).

• Composição do cimento asfáltico de petróleo

A composição do CAP é muito complexa e depende, não só dos métodos de processamento, mas também da fonte de cru (petróleo de origem) utilizada. O CAP é um produto pesado que é produzido no fundo da torre de destilação a vácuo, e as variações da temperatura no momento do processamento da torre determinam o teor de componentes leves (compostos de baixa massa molar). Essa composição é função, principalmente, do tipo de petróleo que está sendo processado e da carga utilizada no processamento (Morilha, 2004). Quando se faz referência à carga de processamento, inclui-se os óleos recuperados com altos teores de aromáticos, produtos intermediários que por algum motivo operacional voltam para a torre de destilação, dentre outros.

As frações mais pesadas do petróleo, em especial asfaltos, têm sido estudadas com relação à sua composição visando entender os efeitos das estruturas sobre as propriedades físicas e sobre o comportamento que apresentam quando em serviço no pavimento. A dificuldade neste caso é que, quanto mais pesada é a fração, maior a diversidade de hidrocarbonetos, bem como maior o número de isômeros. A identificação dos componentes sempre foi um desafio para muitos pesquisadores. Os alcanos ou parafínicos de fórmula geral C_nH_{2n+2} , são hidrocarbonetos saturados, em que todos os átomos de carbono apresentam ligações simples com cadeias abertas tipo normal ou ramificado. O teor de parafínicos nas frações pesadas é variável, dependendo do petróleo de origem. Os cicloalcanos ou naftênicos são hidrocarbonetos saturados de fórmula geral C_nH_{2n} contendo uma ou mais cadeias cíclicas. São conhecidos na indústria de petróleo como naftênicos, pois sua presença começa a ocorrer a partir da fração leve de petróleo denominada nafta. Os aromáticos são estruturas com um ou mais anéis benzênicos, podendo apresentar ramificações de cadeias parafínicas e naftênicas ligados a estrutura aromática. Nas frações pesadas, como asfaltos, dependendo do tipo de petróleo, estruturas policíclicas na forma de naftênicos aromáticos podem ocorrer. Nestas frações, os nafteno-aromáticos estão entre os principais constituintes de compostos aromáticos condensados ligados a vários anéis naftênicos (Tissot e Welte, 1984, apud Farah e Lage, 2012).

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante nas frações de petróleo, seguido por nitrogênio e oxigênio, e outros metais. A presença destes elementos modifica as propriedades das frações de petróleo. As resinas e asfaltenos são estruturas complexas que também figuram nas frações de asfalto. As resinas não são estáveis e se polimerizam sob ação da luz solar, evoluindo provavelmente para a formação de asfaltenos. Quando aquecidas, elas produzem hidrocarbonetos asfaltenos por reações de condensação. As resinas tem menor polaridade que os asfaltenos.

Os valores médios em massa de carbono saturado e de carbono aromático em frações pesadas como o CAP, obtidos por ressonância magnética nuclear (RMN), com ponto inicial de ebulição (PIE) acima de 550° C é apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2-1: Carbono aromático e saturado em resíduos PIE >550°C

Tipo	°API do petróleo	Temperatura inicial °C	Asfaltenos %massa	°API	Enxofre % massa	Nitrogênio % massa	°API / (A/B)	C/H	Carbono aromático	Carbono saturado
Parafínico	36,5	544	0,5	20,3	0,14	0,47	7,55	6,84	16,39	83,61
Parafínico naftênico	30,6	553	6,02	13,4	0,54	-	4,93	-	23,84	76,16
Naftênico	26,9	548	15	5,3	0,96	1,3	1,92	7,89	34,37	65,63
Aromático intermediário	23,1	549	11	6,9	0,92	0,86	2,49	8,18	31,8	68,2
Aromático naftênico	19,9	545	12	6	0,96	1,17	2,18	8,49	36,68	63,32
Aromático	16,8	505	4	8,7	0,79	0,65	3,19	7,79	28,2	71,8
Asfáltico	16,8	549	5,4	7,7	0,81	0,7	2,8	7,85	30,5	69,5

Fonte: Farah, 2012

Embora as modernas técnicas analíticas para determinação da composição química das frações de petróleo apresentem resultados consistentes, sua utilização é cara e ainda não é completa para frações médias e pesadas. Isto leva a utilização de métodos de cálculo para estimativa das características físico-químicas dessas frações que além de apresentar boa correlação com métodos analíticos, são rápidos e práticos para uma tomada de decisão durante o processo de refino. Para tal foram criados vários índices e constantes que possam prever as características das frações leves, médias ou pesadas, como o CAP, facilitando uma análise das propriedades. Eles são compostos a partir dos percentuais de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos obtidos por métodos analíticos, incluindo curvas de destilação, RMN e ensaios cromatográficos. Para produtos mais pesados, como o CAP, existem alguns obstáculos decorrentes dos seguintes pontos, conforme descrito por Farah (Farah, 2012):

- dificuldade em descrever uma mistura complexa por meio de uma estrutura, média e fictícia de moléculas associadas a grupos estruturais (tipos de grupamentos de carbono e/ou hidrogênio), em contraste com grupos de compostos reais, como os do tipo parafínicos, naftênicos e aromáticos.
- relativamente baixa disponibilidade de dados experimentais de propriedades de hidrocarbonetos puros de elevado ponto de ebulição, que ocorrem nas frações mais pesadas para estabelecer correlações com as frações pesadas.

- presença cada vez maior de grupamentos polifuncionais com consequente influência nas propriedades dos produtos.

O CAP tem uma massa molar entre 300 e 2.000, apresentando, em sua composição, aproximadamente 95% de hidrocarbonetos, 5% de enxofre, 1% de nitrogênio e oxigênio e 2.000 ppm de metais (V, Ni, Fe e outros). Seus componentes podem ser divididos em quatro grupos, de acordo com sua natureza química: hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos. Os três primeiros grupos são designados sob o nome de maltenos (Stastna *et al.*, 2003).

Segundo Yen (Yen, 1991), o CAP pode ser considerado uma dispersão coloidal de asfaltenos em óleos saturados e aromáticos, circundados por resinas que agem como agentes peptizantes, representada na Figura 2.1. As micelas podem existir como óleo externo que pode se reverter em óleo interno (denominada micela Hartley), ou micela reversa (grupos polares orientados para o centro). A aglomeração de micelas de asfaltenos com adsorção de resinas, chamada de super-micela, é dependente da temperatura, teor de parafinas e outros compostos químicos.

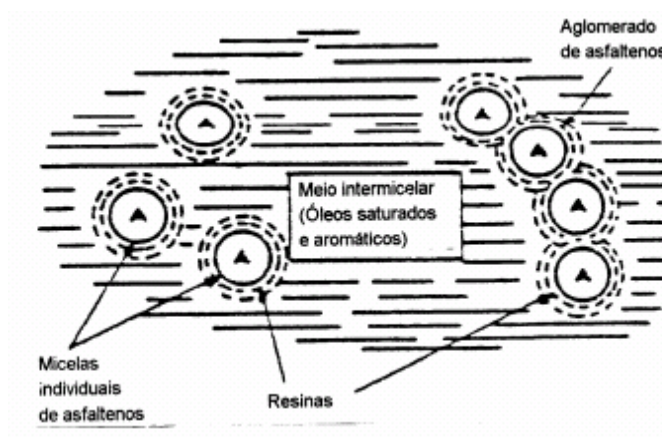


Figura 2-1: Representação da estrutura do CAP proposta por Yen (Yen, 1991)

Os asfaltenos (fase micelar) são hidrocarbonetos aromáticos, polares, de massa molar elevada, de alta viscosidade e quimicamente semelhante às resinas. São considerados os componentes de maior responsabilidade pelo comportamento reológico do ligante asfáltico, constituindo cerca de 5 a 25% do betume (Whiteoak, 1990). São aglomerados de compostos polares e polarizáveis, formados em consequência de associações intermoleculares. Eles são insolúveis em n-heptano e solúveis em tolueno. São considerados responsáveis pelo comportamento

viscoso do CAP e constituídos de hidrocarbonetos naftênicos condensados e de cadeias curtas de saturados. A massa molar é da ordem de 3.000. A Figura 2.2 mostra uma representação de uma molécula hipotética de asfalto.

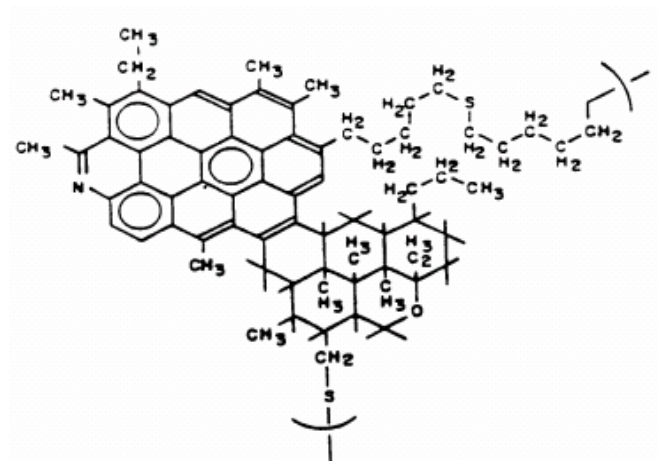


Figura 2-2: Representação de uma molécula hipotética de asfalto

Já os maltenos (fase intermicelar) são hidrocarbonetos de menor massa molar, apresentando-se com o aspecto oleoso. São menos viscosos do que os asfaltenos e são sensíveis à oxidação. As resinas contêm carbono e hidrogênio e uma pequena porção de nitrogênio, enxofre ou oxigênio. São muito polares, o que as torna a fração que adere aos agregados. Os hidrocarbonetos aromáticos representam a maior proporção do asfalto e têm grande capacidade de dissolver outras moléculas. Os hidrocarbonetos saturados compreendem as cadeias carbônicas lineares e/ou ramificadas e são óleos não polares e de cor clara.

Atualmente, o modelo de maior congruência em relação à composição do CAP é uma parcela de asfaltenos (cerca de 5 a 25%) e uma composição de maltenos. A porção de maltenos é menos polar que a parcela de asfaltenos e pode ser separada em 3 componentes: aromáticos polar, aromáticos naftênicos e saturados (Rong-Ming *et al.*, 1997, Quintero *et al.*, 2007). Pequenas mudanças na relação asfaltenos e maltenos podem ter um efeito profundo na viscosidade do asfalto. Enquanto o asfalto é responsável pela resposta viscosa do CAP, a composição de maltenos é responsável pela resposta elástica. Alguns autores colocam a relação entre asfaltenos e maltenos em torno de 4:1 e apresentam uma fórmula dos asfaltenos como $C_{125}H_{148}N_2O_2$ e a fração de maltenos $C_{75}H_{110}$ e massa molar entre 1.000 a 2.000. A

razão entre os asfaltenos e os outros componentes tem, portanto, um efeito significativo nas propriedades viscoelásticas dos betumes (Ait-Kadi *et al*, 1996).

O programa americano denominado SHRP (*Strategic Highway Research Program*) desenvolvido a partir de 1992, não considera válido o conceito de asfaltenos e maltenos e classifica os compostos constituintes em polares e não-polares. Ele propõe que forças intra e intermoleculares como van der Waals, ligações de hidrogênio e atração π - π , são as responsáveis pela formação de redes tridimensionais que resultam em características elásticas e viscosas. Por aumento da temperatura ou por ação de forças cisalhantes, ocorre destruição de aglomerados, com consequente redução da elasticidade e aumento das características viscosas. A Figura 2.3 é mostrada uma representação da estrutura do CAP, proposta pelo SHRP, e a Tabela 2.2 mostra as forças presentes no CAP, segundo este mesmo Programa.

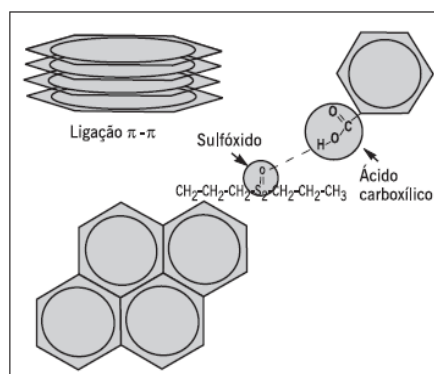


Figura 2-3: Representação da estrutura do asfalto proposto pelo SHRP (Leite, 2003)

Tabela 2-2: Forças de interação no CAP, segundo programa SHRP	
Forças Intra e Intermoleculares	Compostos que se aglomeram
van der Waals	Longas cadeias alifáticas
Ligações de hidrogênio	Polares / heteroátomos
Atração π - π	Aromáticos

Fonte: Bernucci *et al.*, 2008

A natureza, a forma e a quantidade de micelas, juntamente com a proporção relativa dos óleos aromáticos e saturados, são responsáveis pelas propriedades coloidais e reológicas do asfalto. As propriedades reológicas dos CAPs são afetadas enormemente pela variação de temperatura e, por sua vez, essa susceptibilidade depende diretamente da constituição química e da forma

como as micelas e o meio intermicelar se organizam para atingir o equilíbrio coloidal estável (Bernucci *et al.*, 2008).

Embora a teoria da estrutura coloidal do CAP não seja universalmente aceita, é uma das teorias mais conhecidas, em particular a estrutura SOL-GEL dos asfaltos. Na abordagem coloidal, os asfaltos podem ser divididos em três grupos: o primeiro grupo corresponde aos asfaltos que se comportam como fluidos newtonianos, cuja viscosidade é independente da taxa de cisalhamento e os efeitos elásticos são considerados insignificantes. Esses são chamados asfaltos tipo SOL viscosos. Com base no trabalho de Bonemazzi e Giavarini (Bonemazzi e Giavarini, 1999), pode-se inferir que o valor da penetração desses asfaltos está acima de 100dmm. O segundo grupo contém asfaltos que mostram efeitos elásticos após a fase inicial de deformação, e são chamados de SOL-GEL viscoelásticos. Usando a mesma inferência, esse tipo de asfalto possui penetração entre 20 e 100dmm. O terceiro grupo mostra quase completa resiliência após deformações relativamente pequenas, incluindo os asfaltos soprados e pode-se assumir que este grupo apresenta penetração menor que 20dmm, e são chamados de GEL elásticos ((Barth, 1962 e Pffeifer e Van Doormal, 1936, Sheu e Mullins, 1995, Bonemazzi e Giavarini, 1999) appud Lesuer, 2009), Os valores de referência da faixa de penetração para o CAP tipo SOL ou GEL não são rígidos, mas indicativos de um comportamento. A estrutura SOL-GEL pode ser alterada com a utilização de modificadores poliméricos em proporções e condições adequadas, ou por meio de processo de sopragem ou ainda por adição de ácido polifosfórico (Bonemazzi e Giavarini, 1999).

As propriedades macroscópicas coloidais são em grande parte dependentes da temperatura e da percentagem em volume de asfaltenos. As frações com baixo volume de asfaltenos e submetidos à temperatura acima de 60°C, segundo Vargas e colaboradores (Vargas *et al.*, 2008), apresentam comportamento viscoso e essencialmente Newtoniano. Sua viscosidade aumenta com o aumento do teor de asfaltenos ou de partículas de soluto de acordo com uma equação de Roscoe-Brinkman (Equação 2.1). Esse comportamento Newtoniano acima de 60°C ocorre devido à difusão das partículas do soluto livremente no asfalto, havendo uma competição entre o movimento Browniano e as forças hidrodinâmicas, resultando num comportamento Newtoniano. Abaixo de 60°C, o movimento das partículas do soluto é apenas induzido pela força de cisalhamento aplicada, e a contribuição do movimento Browniano desaparece, promovendo um aumento drástico da viscosidade. Neste ponto aparece o

comportamento viscoelástico do CAP. Esta mudança de comportamento é chamado de α -relaxação (Vargas *et al.*, 2008).

$$\eta_0 = \eta_{0,m} \left[1 - \frac{\varphi_{eff}}{\varphi_m} \right]^{-2,5} \quad (\text{equação de Roscoe-Brinkman}) \quad (2-1)$$

na qual: φ_m = fração volumétrica máxima de asfaltenos; η_0 = viscosidade do CAP; $\eta_{0,m}$ = viscosidade da fase contínua dos maltenos, φ_{eff} = fração de volume eficaz de asfaltenos peptizados (o asfaltenu núcleo é rodeado por uma camada de solvatação de resinas).

Quando as micelas (asfaltenos) e o óleo intermicelar (maltenos) têm grande afinidade, a solvatação das micelas é muito grande, originando um asfalto bastante susceptível à ação da temperatura, e é chamado CAP do tipo SOL. Em oposição, quando a afinidade micela-meio não é tão grande, a solvatação é deficiente, formando um sistema menos sensível à ação da temperatura, chamado CAP do tipo GEL (Martinho, 1993).

A alta susceptibilidade térmica do CAP tipo SOL pode ser explicada pelo fato do óleo intermicelar ter um elevado teor de aromáticos, com altíssima afinidade pelas micelas, o que permite uma solvatação muito grande, tornando as micelas verdadeiras esferas flexíveis, devido ao grande número de camadas de solvatação. Como a atração entre as micelas se dá somente por forças de van der Waals, devido à grossa película de meio intermicelar, esses CAPs são peptizados (passam do estado sol para o estado gel) energeticamente em temperaturas relativamente baixas. Isso os torna altamente sensíveis à ação da temperatura e com ponto de amolecimento muito baixo.

O CAP tipo SOL ajuda pouco o revestimento a resistir à aplicação da carga, devido à sua alta capacidade de fluxo plástico, mas, em compensação, ajuda muito o revestimento no retorno das micelas à posição original. Quanto maior for a temperatura, menor é a resistência oposta à aplicação da carga e maior é a capacidade de retorno das micelas à posição original (Martinho, 1993).

A baixa susceptibilidade térmica do CAP do tipo GEL, como já dito, está relacionada ao fato do óleo intermicelar não apresentar tanta afinidade com as micelas, dificultando a solvatação. Isto favorece as grandes aglomerações entre micelas, formando estruturas que ocluem o óleo intermicelar não-afim. Devido a essa pouca afinidade micela-óleo intermicelar, a energia interfacial fica muito alta, o que favorece as grandes aglomerações micelares, já que a

interface micela-micela é energeticamente muito baixa, logo, a aglomeração micelar contribui para a diminuição do conteúdo de energia livre do sistema.

Por essas razões, os CAPs tipo GEL só se peptizam (no caso, passagem do estado gel para o estado sol) energeticamente em temperaturas bem mais altas que as do tipo SOL, o que lhes garante uma susceptibilidade térmica bem menor e um ponto de amolecimento mais alto. Esses CAPs são chamados duros e seu fluxo é bastante dificultado pela presença dos aglomerados micelares, de modo que, na mesma condição térmica e sob aplicação da mesma tensão, o escorregamento micelar possível é extremamente menor que o correspondente ao CAP tipo SOL (Martinho *et al.*, 1994).

Assim sendo, o CAP do tipo GEL ajuda bastante o revestimento no sentido de resistir à aplicação da carga devido à sua alta capacidade de se opor ao fluxo plástico em virtude da forte aglomeração micelar existente. Por outro lado, dificulta, em grande escala, o retorno das micelas à posição original. Isto indica que os revestimentos com CAP de susceptibilidade térmica muito baixa (duros) estão sujeitos a um trincamento muito prematuro, sendo nesses casos, muito remota a possibilidade da ocorrência de deformação plástica, a menos que a temperatura atinja valores excessivamente altos.

Lesueur (Lesueur, 2009) aborda a compreensão da estrutura de betume com uma forte ênfase nas propriedades reológicas. As correlações entre a química, a estrutura e as propriedades mecânicas são destacadas no âmbito de uma imagem coloidal do CAP. Mostra que um parâmetro de solvatação simples permite quantificar o efeito dos asfaltenos nas propriedades reológicas do asfalto. É uma abordagem promissora para o entendimento de fenômenos complexos como o envelhecimento do betume. A partir desse modelo estrutural, o efeito de vários modificadores, como polímeros e cargas, é explicado. No caso de asfaltos modificados com polímeros - AMPs, o grau de expansão do polímero controla todos os outros parâmetros importantes: a fração volumétrica da fase dispersa e as propriedades mecânicas de ambas as fases, dispersa e contínua.

O estudo da composição do CAP é feito por fracionamento, utilizando a técnica de cromatografia líquida. O método mais utilizado para este fracionamento é conhecido como procedimento de Corbett (Corbett, 1978), normalizado pela ASTM D-4124 (Standard Test

Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions). O Método de Corbett separa o asfalto em quatro frações chamadas de asfaltenos, saturados, aromáticos de maltenos e polar aromáticos. A primeira fração denominada asfaleno é precipitada por n-heptano. O conjunto das frações sem os asfaltenos, isto é, os saturados, aromáticos de maltenos e polar aromáticos, são chamados de maltenos. Essas frações podem ser separadas em uma coluna de alumina por cromatografia de adsorção (Ruan *et al*, 2003).

O método de ensaio denominado SARA foi desenvolvido com base no método de Corbett e faz um fracionamento do CAP dividindo-o em quatro famílias de compostos, a saber:

- **Saturados:** alcanos lineares, ramificados ou cíclicos;
- **Aromáticos:** hidrocarbonetos aromáticos + tiofenos + benzo-homólogos;
- **Resinas:** compostos polares com heteroátomos, porém com estrutura mais simples que os asfaltenos;
- **Asfaltenos:** estrutura complexa, mais polares que as resinas, alta massa molar, e ricos em heteroátomos.

Na Figura 2.4 é mostrado o diagrama do processo analítico de decomposição química pelo método SARA.

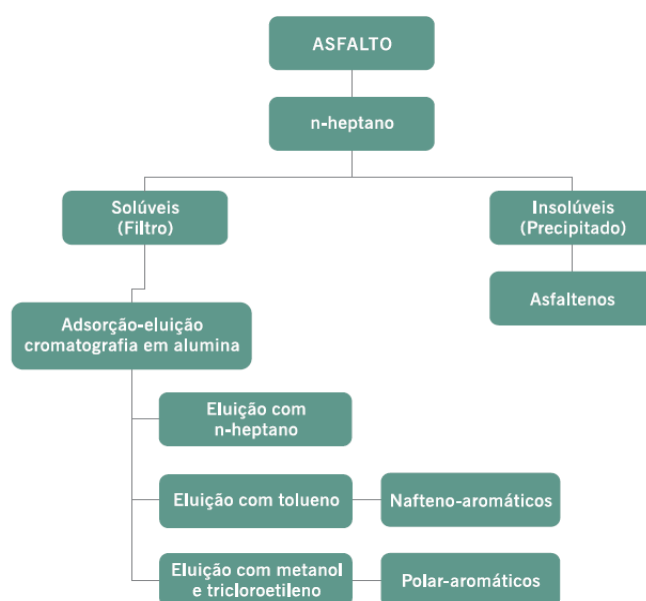


Figura 2-4: Diagrama do processo analítico pelo método SARA

• Envelhecimento do cimento asfáltico de petróleo

O envelhecimento contribui para a diminuição da susceptibilidade térmica. Ele se dá pela oxidação de moléculas polarizáveis dos maltenos, que se tornam polares, e passam a fazer parte da fração asfalteno (Chipps *et al*, 2001). Com isso, ao longo da vida do CAP no pavimento, ele vai gradativamente aumentando a quantidade de asfaltenos e, na mesma proporção, diminuindo a quantidade de maltenos. Como consequência, há uma modificação significativa da viscosidade, o que leva o CAP a um endurecimento gradativo, já que o equilíbrio coloidal está permanentemente se deslocando no sentido do CAP tipo GEL (Martinho, 1993; Rong-Ming *et al.*, 1997).

Durante o processamento e aplicação da mistura asfáltica, bem como ao longo de sua vida de serviço, os constituintes do asfalto estão em permanente mudança devido aos mais variados fatores, como a exposição ao ar, calor, luz e umidade. Como consequência, verifica-se um decréscimo nas características de plasticidade do ligante, ocasionando seu endurecimento progressivo que, finalmente, o torna quebradiço. Esse fenômeno é conhecido como envelhecimento do ligante (DNER, 1999, Araujo 2012)

O endurecimento ou envelhecimento do ligante asfáltico está associado a dois tipos de fenômenos:

- Endurecimento de origem física;
- Alteração da estrutura química.

No caso do endurecimento de origem física, a evaporação das frações leves à temperatura ambiente é desprezível. O fato de importância nesse processo é a presença, em maior ou menor quantidade, de ceras parafínicas, que provocam um leve endurecimento. Esse fenômeno é termicamente reversível.

Quanto à alteração da estrutura química, verifica-se que essa é resultado do lento processo de oxidação pelo contato com o ar. Os grupamentos polares formados, que contêm oxigênio, tendem a se associar em micelas de massa molar mais elevada, resultando em elevação da viscosidade do ligante.

A oxidação do asfalto é dependente da composição e do teor de maltenos na amostra. Um modelo cinético de oxidação foi desenvolvido para prever a taxa de oxidação do CAP de acordo com o valor inicial de asfaltenos. Conforme mostrado na Figura 2.5 (Donke *et al*, 2000), a hipótese de oxidação do asfalto envolve uma difusão do oxigênio em diferentes camadas da fração de maltenos (2.5a); a baixa pressão o oxigênio reage primeiramente com a fase maltenos (2.5b); o aumento da pressão de oxigênio permite que a oxidação ocorra no que Donke chama de “quase-asfaltenos” (2.5c) e finalmente, a oxidação ocorre no hexano-asfaleno e no heptano-asfaleno (2.5d). O modelo cinético da taxa de oxidação é dado pela equação de Arrhenius (2-2), assumindo-se uma taxa constante de reação (Donke *et al*, 2000).

$$r_{CA} = A' \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2-2)$$

A difusão molecular é dada pela equação:

$$\ln(r_{CA}) = \ln A' + \alpha \ln P - \left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2-3)$$

na qual:

r_{CA} = taxa de reação; A' = frequência; E = Energia de ativação; P = pressão; α = ordem de reação com relação a pressão de O_2 ; R = constante universal dos gases

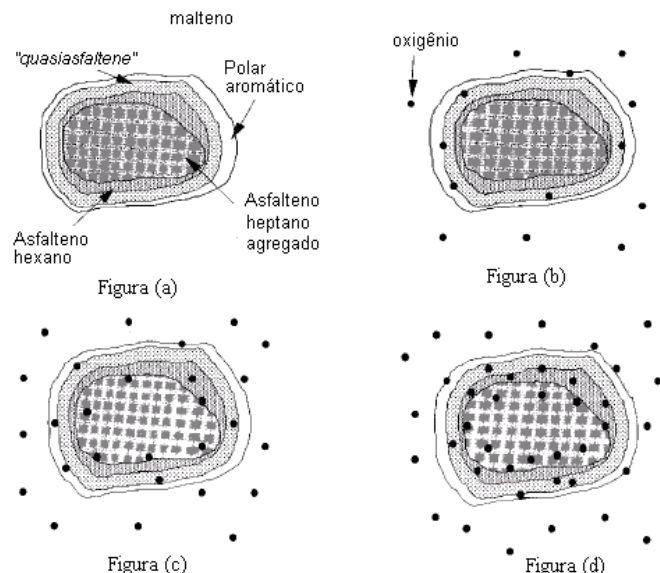


Figura 2-5: Ilustração do processo de oxidação do asfalto (Donke *et al*, 2000)

De forma genérica, pode-se dizer que, sejam físicos ou químicos, os efeitos observados se manifestam por um endurecimento, traduzindo-se em:

- Aumento da viscosidade;
- Diminuição da penetração;
- Redução da susceptibilidade térmica.

Simultaneamente ocorrem alterações químicas contínuas, tais como:

- Aumento do teor de asfaltenos;
- Pequena variação do teor de óleos saturados.

Os ensaios TFOT (*Thin Film Oven Test*) e RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*) têm por finalidade simular o efeito da usinagem no ligante asfáltico. A maior crítica ao ensaio TFOT, também denominado ECA (Efeito do Calor e Ar), é a falta de homogeneidade do envelhecimento observada. A razão disso se deve à formação de uma película envelhecida na parte superior do recipiente cilíndrico que protege o ligante asfáltico, não permitindo que este sofra os efeitos da circulação de ar em todo o volume da amostra. Os relatórios do Programa Estratégico de Pesquisa Rodoviária (SHRP – “Strategic Highway Research Program”), desenvolvido nos Estados Unidos, com relação ao envelhecimento do ligante asfáltico, preconizam a utilização do ensaio RTFOT. Segundo Leite (Leite, 1999), o ensaio RTFOT simula melhor a usinagem à quente.

A metodologia ASTM D2872 - RTFOT (efeito do calor e do ar em um filme móvel de asfalto) tem o objetivo de medir o efeito do ar em filme móvel de materiais asfálticos e semissólidos (Figura 2.6). O método indica a mudança das propriedades do CAP durante a agitação convencional e produz um resíduo que se aproxima da condição do CAP quando incorporado ao pavimento. Neste método também determina-se a variação de massa que é uma medida da volatilidade e da oxidação do CAP.

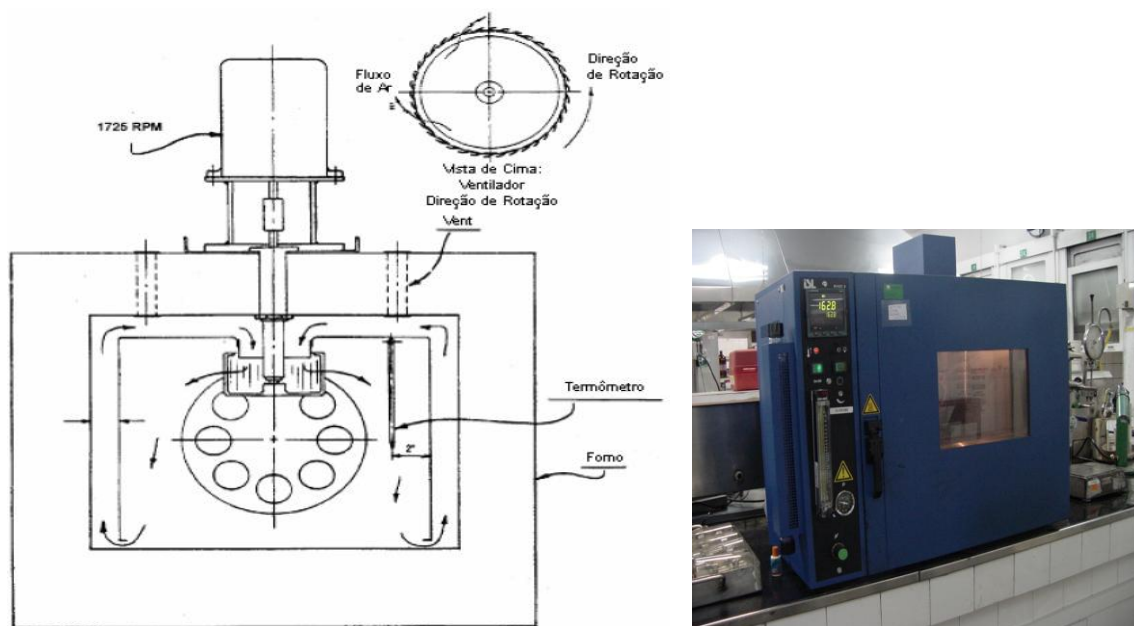


Figura 2-6: Diagrama do fluxo de ar e ilustração da estufa de RTFOT

Para o entendimento das propriedades do CAP, alguns testes são realizados antes e após o envelhecimento, verificando-se as alterações encontradas após esse processo. O CAP é aquecido em forno a $163 \pm 0,5^\circ\text{C}$, com injeção de ar a uma vazão de $4000 \pm 200 \text{ mL/min}$, por 85 minutos, a uma rotação de $15 \pm 0,2 \text{ rpm/min}$. A perda de massa do CAP é descrita com um valor negativo e o ganho de massa com um valor positivo.

A realização do ensaio de penetração antes e após o ensaio de RTFOT comprovam o endurecimento do CAP.

Durante o teste de RTFOT, ocorrem duas situações distintas. A primeira é a perda de compostos voláteis devido à evaporação do CAP pelo efeito da elevação de temperatura do teste, o que diminui a massa final da amostra. A segunda é em relação ao ganho de massa final da amostra devido à oxidação, pois uma corrente de ar é injetada no CAP durante o teste. Os dois fenômenos ocorrem simultaneamente e o teste não é capaz de determinar separadamente quanto se perdeu de voláteis ou quanto se ganhou de oxigênio. O resultado deste teste mostra o efeito combinado entre o ganho de massa por oxidação e a perda de massa por volatilização, reportando o resultado como variação de massa do CAP após a oxidação. Se o valor é negativo implica que a perda de voláteis foi maior que o ganho de massa por oxidação. Essa perda é oriunda da fração de maltenos (frações mais leves). Se o valor é positivo então o ganho de massa pela oxidação foi maior que a perda de voláteis. A

fração de maltenos é oxidada primeiramente (aromáticos contidos na fração maltenos). Os asfaltenos também se oxidam, porém em menor grau que os maltenos. Ao final, isto representa menor quantidade de aromáticos. A oxidação converte frações de maltenos para a fase dos asfaltenos, alterando também a razão asfaltenos / maltenos. Em síntese, no processo total é a fração de maltenos que se modifica substantivamente, perdendo parte de seus aromáticos por volatilização e/ou por oxidação.

Vargas e colaboradores (Vargas *et al.*, 2008) fizeram experimentos em um mini reator acoplado a um reômetro para estudar as alterações no comportamento reológico do asfalto durante o processo de termo-oxidação. Esse processo induz alterações estruturais no asfalto, ao nível dos agregados de asfalto e na sua solvatação, tal como foram evidenciados pelas alterações na viscosidade e no teor de asfaltenos. Os trabalhos de Vargas e colaboradores indicam que a estrutura resultante da termo-oxidação do asfalto é a de um “gel fraco” e o processo de α -relaxação é deslocado para temperaturas mais elevadas, em comparação com o asfalto não oxidado. Considerando o CAP como um modelo reológico de potência, a mudança do expoente 'n' é um indicador da evolução do comportamento viscoelástico devido a alterações na estrutura do asfalto envelhecido, que são promovidas pela termo-oxidação processada e por uma redução da temperatura. A partir dos resultados experimentais do procedimento de termo-oxidação, concluíram que o processamento de alta temperatura influencia as alterações estruturais do CAP. No entanto, não foram encontradas diferenças significativas das propriedades viscoelásticas linear do ligante submetido ao ensaio TFOT quando comparado com o asfalto não oxidado, ao contrário dos resultados obtidos no mini reator para as mesmas condições de temperatura. Esse fato leva a um entendimento que os ensaios de TFOT podem não representar os processos reais de oxidação do asfalto. Neste caso, a termo-oxidação no reator mostra-se mais eficiente nesta avaliação.

Conforme Relatório Técnico do CENPES (RT CENPES, 2005), existe evidência que o passo inicial do envelhecimento em todos os asfaltos é o seguinte: oxigênio reage com hidroaromáticos (HAH) formando hidroperóxidos (ROOH), grupos aromáticos e H_2O_2 . Esses, subsequentemente, reagem com as ligações CH benzílicas e sulfídicas do asfalto, formando os sulfóxidos e carbonilas (Mill *et al.*, 1998). As moléculas aromáticas contidas no ligante asfáltico podem possuir grupos benzílicos primários, secundários e terciários. Durante o processo de oxidação, os grupos primários podem se transformar em ácido carboxílico, os

grupos secundários em cetona ou ácido carboxílico com quebra da cadeia, e os terciários, provavelmente, contribuirão para o processo de aromatização. Jennings e co-autores (Jennings *et al*, 1993) verificaram o aumento na concentração de heterogêneos benzílicos devido à aromatização dos anéis saturados após o envelhecimento nas estufas TFOT/PAV. Com relação aos compostos sulfurados, os alquil-sulfetos são os mais reativos à oxidação e se transformam em sulfóxidos em maior extensão do que os grupos mais inertes, tais como os sulfetos aromáticos e os tiofenos.

Os ligantes utilizados em pavimentação rodoviária sofrem uma variedade de demandas termomecânicas. Defeitos nos pavimentos, como afundamento de trilha a altas temperaturas e iniciação e propagação de trincas em regiões de baixa temperatura não são somente devido às cargas do tráfego, mas também devido à susceptibilidade térmica do asfalto (Pérez-Lepe *et al.*, 2003).

Segundo a norma DNIT-TER 005/03, afundamento é a deformação permanente caracterizada por depressão da superfície do pavimento, acompanhada, ou não de solevamento, podendo ser de afundamento plástico ou então de consolidação.

A origem dos afundamentos de trilhas de roda está associada à deformação plástica que ocorre nas camadas subjacentes ao revestimento asfáltico ou causada pela deformação permanente do próprio revestimento. A ocorrência da deformação permanente no revestimento asfáltico é devido às suas características viscoelásticas.

Na prática, para a pavimentação, o efeito da oxidação do CAP leva a um envelhecimento indesejado. Este envelhecimento também pode ser devido a vários fatores, entre eles a radiação ultravioleta, temperatura em trabalho, presença de água de chuvas, processo de usinagem, etc., onde são observados efeitos físicos, químicos e mecânicos (Araujo, 2012). O efeito físico do envelhecimento afeta a reologia do CAP aumentando o módulo de cisalhamento, o ponto de amolecimento e viscosidade, e ainda, reduzindo a penetração. Isto seria bom se não tivesse associado à perda da adesividade dos agregados ao ligante, produzindo buracos e trincamentos. O efeito químico do envelhecimento produz aumento do tamanho das moléculas, do teor de asfaltenos, carbonilas e sulfóxidos, diminuindo, conseqüentemente, a resposta elástica do CAP. O efeito mecânico produz aumento do módulo

e da resistência à tração, redução da vida associada à fadiga. A consequência desses efeitos combinados é a perda de flexibilidade, trincas por fadiga (perda de coesão) e percolação de água dentro das camadas, culminando na destruição do pavimento.

2.1.2 Especificação do cimento asfáltico de petróleo

As especificações do CAP são regulamentadas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis). A classificação tem como base o ensaio de penetração ASTM D5 (*American Society for Testing and Materials*), cuja representação é, por exemplo: CAP 50/70, onde o primeiro número (ex: 50) indica o valor mínimo e o segundo (ex: 70) o valor máximo do ensaio de penetração. Na Tabela 2.3 é mostrada a especificação brasileira dos tipos de CAPs produzidos.

Tabela 2-3: Especificação dos tipos de CAPs produzidos no Brasil

Características	Unidades	CAP30-45	CAP 50-70	CAP 85-100	CAP 150-200
Penetração (100g, 5s, 25°C)	dmm	30-45	50-70	85-100	150-200
Ponto de amolecimento (mín)	°C	52	46	43	37
Viscosidade Saybolt-Furol -a 135 °C, mín -a 150 °C, mín -a 177 °C, mín	s	192 90 40-70	141 50 15-60	110 43 15-60	80 36 15-60
e/ou Viscosidade Brookfield - a 135 °C, (mín) - a 150 °C (mín) - a 177 °C (mín)	cP	374 203 76-133	274 112 57	214 97 28-114	155 81 28-114
Índice de suscetibilidade térmica	-	(-1,5) a (+0,7)			
Ponto de fulgor, (mín)	°C	235	235	235	235
Solubilidade em tricloroetileno, (mín)	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5
Ductilidade a 25°C, (mín)	cm	60	60	100	100
Efeito do calor e do ar (RTFOT) a 163°C, 85 min					
Variação em massa (máx)	%massa	0,5			
Ductilidade a 25°C, mín	cm	10	20	50	50
Aumento do Ponto de amolecimento, (máx)	°C	8	8	8	8
Penetração retida, (mín)	%	60	55	55	50

Fonte: Petrobras 2005

2.1.3 Produção de cimento asfáltico de petróleo

O refino de petróleo consiste em separar o óleo bruto por meio do processo de destilação em frações, de acordo com a temperatura de corte na torre de destilação à pressão atmosférica, seguida por uma destilação à pressão reduzida, chamada destilação a vácuo.

Os petróleos são caracterizados por algumas propriedades sendo o Grau API uma das principais. Ele indica, de maneira simples, se o petróleo é composto de frações mais leves ou mais pesadas. Quanto menor o grau API, mais pesado é o petróleo. A escolha do tipo de petróleo para a refinaria está ligada à sua capacidade de processamento instalada, isto é, se suas unidades estão preparadas para processarem petróleo leve ou pesado, ATE (alto teor de enxofre) ou BTE (baixo teor de enxofre). O rendimento de CAP em um petróleo depende, também, da temperatura de corte na torre de destilação e da preferência de produção estabelecida pela Refinaria em decorrência de questões comerciais e logísticas. Para ilustração deste fato, na Figura 2.7 pode-se ver alguns tipos de petróleo e seus rendimentos proporcionais.

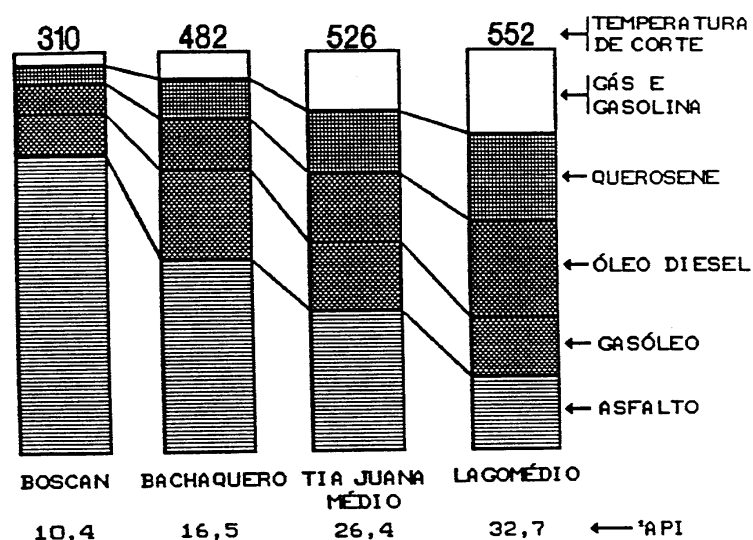


Figura 2-7: Rendimento de CAP de alguns tipos de petróleo (Goodrich, 1986)

Vale lembrar que, para a produção de asfaltos, as refinarias quase nunca processam os mesmos “blends” (misturas de petróleo). Isto quer dizer que existem tanto variações de composição dos “blends” quanto de condições operacionais, fato este que afeta a produção do CAP. Essa variação da produção deve ser considerada na incorporação de polímeros ou na

formulação de emulsões. O CAP, não raro, é considerado um “resíduo” da torre de destilação a vácuo. O termo resíduo reporta-se ao tipo de processamento e não de forma pejorativa, pois o CAP é um produto nobre na pavimentação e possui uma especificação e propriedades tão bem definidas quanto os outros produtos produzidos a partir do fracionamento do petróleo.

O processo de produção pode ocorrer em um ou mais estágios, dependendo do petróleo e das instalações das refinarias. Por exemplo, o processo de desasfaltação por solvente, que é a extração de alcanos de baixa massa molar oriundos de resíduo de destilação a vácuo, é utilizado quando se processa petróleo leve ou intermediário. Em geral, as refinarias brasileiras processam em dois estágios, como no caso da REGAP. Na Figura 2.8, pode ser visto o fluxograma simplificado de produção do CAP, em dois estágios.

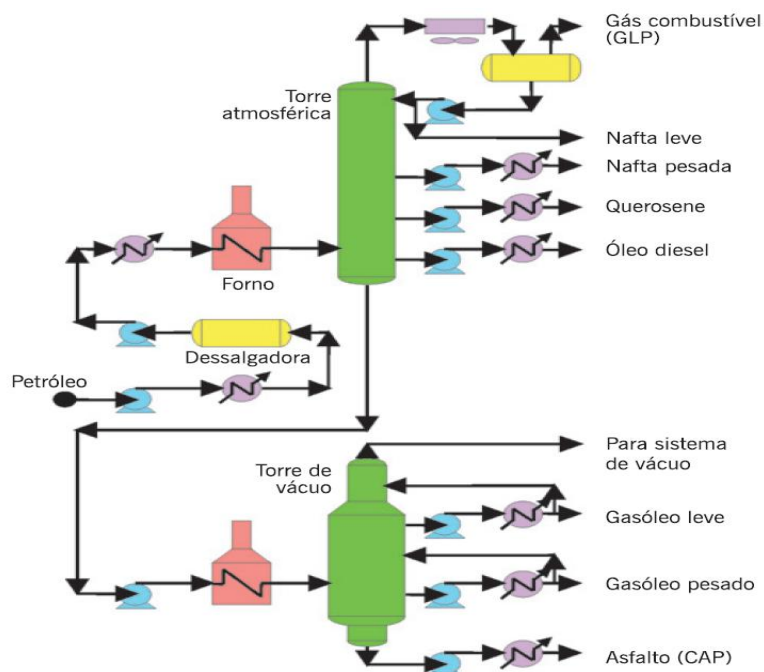


Figura 2-8: Fluxograma simplificado de produção de CAP, em dois estágios (Tonial e Bastos, 1995)

2.2 Polímeros

Polímeros são macromoléculas constituídas pela repetição de unidades químicas pequenas e simples, chamadas de meros. São considerados polímeros as moléculas relativamente grandes (massas molares da ordem de 10^3 a 10^6), em cuja estrutura se encontram-se repetidas unidades químicas simples.

2.2.1 Base conceitual

- **Ligações químicas**

As ligações químicas presentes em uma molécula polimérica podem ser classificadas como primárias, ligações covalentes responsáveis pela formação da cadeia polimérica, de ramificações e de ligações cruzadas entre cadeias diferentes, e secundárias, resultantes de interações entre partes de uma mesma cadeia ou entre diferentes cadeias, podendo ser forças de van der Waals (forças de dispersão), interação dipolo-dipolo (forças de indução) e ligações de hidrogênio. Para as ligações primárias, é possível o estabelecimento de comprimentos e energias de ligação típicas. Os ângulos entre ligações simples sucessivas envolvendo arranjos atômicos usuais em polímeros variam entre 105° e 113° , bem próximos do ângulo tetraédrico de $109^\circ 28'$. Ligações secundárias não são de grande importância na formação de compostos químicos estáveis. Elas levam, na realidade, à agregação de moléculas separadas na fase sólida ou líquida. Como resultado, muitas propriedades físicas como volatilidade, viscosidade, tensão interfacial e propriedades de atrito, miscibilidade e solubilidade são, em grande extensão, determinadas pelas interações secundárias. O parâmetro que representa fisicamente uma medida das interações secundárias é a densidade de energia coesiva, definida como a quantidade total de energia necessária para remover uma molécula, no estado sólido ou líquido, para uma posição distante de seus vizinhos. Tendo em vista que polímeros são caracterizados por uma elevada massa molar, observa-se um elevado grau de entrelaçamento entre as cadeias, caracterizado por uma infinidade de interações secundárias. Consequentemente, pode-se dizer que a importância dessas interações nas propriedades físicas dos polímeros está diretamente relacionada à massa molar, expressa como massa molar média (Billmeyer, 1984).

- **Classificação**

Segundo Rodriguez (Rodriguez, 1982), os polímeros podem ser classificados em diversas categorias, sendo que as mais usuais envolvem:

- Tipo de monômero: se o polímero é formado a partir de apenas um tipo de monômero, ele é chamado de homopolímero e, se a partir de dois ou mais tipos de monômeros, de copolímero;
- Estrutura química: lineares, ramificados ou redes tridimensionais; monômeros bifuncionais geram polímeros lineares, enquanto os monômeros com funcionalidade maior que dois geram polímeros ramificados, podendo-se obter estruturas com ligações cruzadas e redes poliméricas tridimensionais, incluindo géis poliméricos;
- Estado físico: os polímeros podem ser parcialmente cristalinos ou completamente amorfos; dependendo da temperatura, massa molar e estrutura química, eles se encontram em estado de sólido rígido, de borracha ou líquido viscoso (“melt” ou fundido);
- Comportamento em temperaturas elevadas, os polímeros podem ser classificados como termoplásticos ou termorrígidos, também chamados de termofixos; os polímeros termoplásticos são caracterizados por cadeias lineares ou ramificadas, podendo escoar e ser remoldados por aplicação de pressão e calor; já os termorrígidos, apresentam o efeito de ligação cruzada quando aquecidos, com o consequente aumento da sua rigidez;
- Síntese: os processos de polimerização são divididos em dois grupos, polimerização por crescimento da cadeia ou adição e polimerização por etapas ou condensação;
- Características tecnológicas e de uso: os polímeros podem ser classificados como plásticos, borrachas ou elastômeros, fibras, adesivos e revestimentos.

Conforme dito, os polímeros podem ser divididos em termoplásticos e termorrígidos. Polímeros termoplásticos são caracterizados por possuir ligações químicas fracas (secundárias, em especial van der Waals) entre partes de uma mesma cadeia e entre diferentes cadeias, podendo, assim, ser facilmente rompidas com o aumento da temperatura, permitindo que haja uma maior facilidade para a movimentação de cadeias poliméricas, umas em relação às outras. Quando resfriados, tais polímeros retomam a sua rigidez inicial. A capacidade das cadeias de fluir com a elevação de temperatura garante a esses materiais suas características fundamentais de fácil processabilidade. Exemplos desse tipo de polímero são o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o poli(tereftalato de etileno) (PET) e o poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA).

Por outro lado, polímeros termorrígidos apresentam cadeias conectadas entre si por ligações químicas primárias (covalentes). Os polímeros termofixos, também denominados de

polímeros reticulados, têm tamanho microscopicamente infinito. A reticulação polimérica é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes, um processo conhecido como “crosslinking” ou formação de ligação cruzada, ou seja, ligações entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar. Com o aumento da reticulação, a estrutura se torna mais rígida. Devido à ligação cruzada, a cadeia polimérica perde a sua fluidez e, como resultado, deixa de ser moldável. As ligações cruzadas entre cadeias só são rompidas com a introdução de elevadas quantidades de energia que usualmente levam também ao rompimento das ligações principais das cadeias poliméricas, com consequente degradação do polímero. Exemplos desse tipo de material são as borrachas vulcanizadas, os hidrogéis e as resinas epóxi.

O processo de reticulação pode ser feito irradiando-se polímeros com conseqüente aumento da massa molar, podendo formar uma rede tridimensional insolúvel. A reticulação é a reação predominante na irradiação de poliestireno, polietileno, borrachas naturais e sintéticas, entre outros. Apresenta efeito benéfico nas propriedades mecânicas de alguns polímeros e é executada comercialmente para produzir polietileno com estabilidade aumentada e resistência ao escoamento em altas temperaturas, por exemplo. A radiação ionizante, ao interagir com polímeros, transfere energia aos átomos da cadeia polimérica, provocando modificações permanentes na sua estrutura físico-química. Tais modificações podem resultar na reticulação ou na cisão das cadeias poliméricas, que são processos simultâneos e concorrentes, e cuja preponderância de um ou outro depende principalmente da dose de radiação com que foi tratado o material. Além da irradiação, agentes reticulantes como o glutaraldeído podem ser utilizados. A reticulação normalmente é obtida utilizando-se um excesso do agente bifuncional que provera, à superfície da matriz, grupos diferentes dos grupos iniciais da matriz. A ligação covalente entre tais grupos e o grupo aldeído terminal do glutaraldeído é irreversível e resiste a extremos de pH e temperatura (Evora *et al.*, 2002).

- **Morfologia e estados físicos**

O estado cristalino, onde átomos ou moléculas estão arrançados regularmente no espaço, é o de menor energia e, dessa forma, aquele para o qual todo sistema tende. No caso de polímeros, a natureza macromolecular do material restringe os processos de cristalização, já que macromoléculas apresentam mobilidade restrita, em comparação a átomos e pequenas

moléculas, o que dificulta a sua acomodação rápida às posições energeticamente mais favoráveis. Embora difícil, a cristalização em polímeros pode ocorrer. Para tanto, vários fatores estruturais devem ser considerados.

Polímeros tipicamente cristalinos são aqueles cujas moléculas são quimicamente e geometricamente regulares na estrutura. Polímeros com irregularidades na estrutura, como copolímeros com grande quantidade de monômeros diferentes e polímeros atáticos, são tipicamente amorfos (Billmeyer, 1984).

A cristalização dos polímeros consiste em duas etapas, a nucleação e o crescimento. A nucleação corresponde ao dobramento da cadeia polimérica ao redor de sua posição de equilíbrio. Já a etapa de crescimento, corresponde à sobreposição das cadeias dobradas. A primeira etapa requer baixo movimento térmico enquanto a segunda necessita de alto movimento térmico.

O grau de cristalinidade, χ_c , dependendo da regularidade do material e das condições experimentais, varia de 0 a 100%. Quanto mais lento for o resfriamento, maior o grau de cristalinidade.

Como consequência dessas condições não favoráveis à cristalização, os polímeros, no estado sólido, são, em geral, parcialmente cristalinos ou totalmente amorfos (vítreos). A grande maioria dos polímeros é semicristalina, devendo ser considerado um sistema multifásico. Quando o grau de cristalinidade é baixo, a fase amorfa é dominante. A descrição detalhada de polímeros semicristalinos precisa considerar uma fase amorfa móvel e uma fase amorfa rígida. A fase amorfa móvel é encontrada nas regiões interlamelares, já a rígida existe na interface cristalina e está sujeita a tensões internas, que confinam movimentos dos segmentos (Turi, 1997).

Polímeros amorfos ou parcialmente cristalinos podem, em função da temperatura e da massa molar, estar no estado de sólido rígido, estado de borracha ou estado líquido viscoso (“melt”). Estes estados são limitados pela temperatura de transição vítrea, T_g , e pela temperatura de fusão, T_m , a seguir discutidas.

As propriedades características dos polímeros mais importantes são as transições, associadas ao movimento dos segmentos moleculares que, por natureza, são rotacionais. Essas transições definem os estados físicos dos polímeros. Quanto maior a temperatura, maior o movimento molecular. Moléculas em movimentação contínua são polímeros “melt”, ou estado fundido. Quando não houver qualquer rotação molecular, a baixas temperaturas, os polímeros encontram-se no estado vítreo ou estado sólido rígido. Os polímeros também apresentam um estado intermediário entre o sólido rígido e o fundido, denominado de estado de borracha, onde apresentam propriedades elásticas.

Esses estados são delimitados pelas temperaturas de transição vítrea e de fusão, específicas para cada polímero. A temperatura de transição vítrea é definida como aquela na qual, no resfriamento, cessa a rotação molecular em torno das ligações C-C. Abaixo de T_g a agitação térmica é insuficiente para permitir rotações livres dos segmentos moleculares, além de não permitir respostas reversíveis a qualquer deformação. Portanto, o valor de T_g também corresponde à temperatura de rigidez do polímero.

Acima de T_m as ligações secundárias entre as cadeias são rompidas, permitindo um escoamento viscoso do polímero. Se o aquecimento continuar até atingir a temperatura de degradação, T_d , o polímero sofre rompimento de suas cadeias primárias, o que causa a diminuição da massa molar.

Entre T_g e T_m , o polímero apresenta um comportamento viscoelástico, ou seja, as cadeias poliméricas apresentam uma certa mobilidade decorrente do aumento da energia térmica, mas não têm escoamento livre, pois estão entrelaçadas, face às inúmeras ligações secundárias ainda presentes. Esta característica de escoamento, porém limitado, devido às interações secundárias e, eventualmente, devido a regiões de cristalinidade, é análoga à elasticidade, daí essa região receber o nome de estado de borracha, considerando-se que a elasticidade é a principal propriedade das borrachas ou elastômeros. No caso das borrachas, tal propriedade é devido à presença de ligações cruzadas (covalentes).

A temperatura de transição vítrea é um dos mais importantes parâmetros usados no planejamento de processos e produtos poliméricos. Ela permite prever o comportamento de

um determinado material numa temperatura, assim como designa indiretamente certas propriedades do material como propriedades mecânicas e resistência à temperatura.

Alguns dos fatores que influenciam a definição de T_g para um determinado polímero são relacionados a seguir.

- **Massa Molar.** A massa molar dos polímeros, isto é, o tamanho das cadeias, afeta decisivamente a temperatura de transição vítrea, visto que cadeias menores apresentam maior mobilidade que cadeias maiores.
- **Volume livre presente nos polímeros.** O volume livre em polímeros é o espaço não ocupado pelas moléculas. Quanto maior o volume livre presente em um polímero menor será a temperatura de transição vítrea, já que maior será a facilidade das cadeias de se deslocarem umas em relação às outras.
- **Tipo de força atrativa entre as cadeias poliméricas.** As transições que ocorrem durante a temperatura de transição vítrea são resultado da habilidade das cadeias de se deslocarem com a quantidade de energia fornecida nessa faixa de temperatura específica. Quanto maior a magnitude das ligações entre cadeias, maior será a quantidade de energia necessária a permitir que as cadeias se tornem livres para efetuar as transições. Dessa forma, polímeros que apresentam ligações mais fortes entre cadeias, possuem temperaturas de transição vítrea maiores.
- **Mobilidade intrínseca das cadeias poliméricas.** A arquitetura química das cadeias poliméricas contribui decisivamente para a definição do comportamento dessas com a introdução de energia e as correspondentes transições. Grupos químicos, inseridos nas cadeias poliméricas principais, cujas ligações com o resto da cadeia apresentem reduzidas energias para movimentos de rotação, proporcionam temperaturas de transição vítrea menores. Quanto menor a energia necessária para rotação de ligações, maior facilidade as cadeias apresentarão de se desentrelaçar e mover umas em relação às outras.

2.2.2 Polietileno

O polietileno pertence à classe de compostos químicos chamados poliolefinas. Tem sua cadeia constituída basicamente por carbono e hidrogênio, é translúcido, maleável e inflamável. É um polímero quimicamente simples, semicristalino, onde a fase cristalina oferece integridade

estrutural, enquanto a fase amorfa confere propriedades elásticas. A natureza semicristalina do polietileno lhe permitiu tornar-se um dos polímeros mais utilizados no mundo (Coutinho *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2013). É flexível, na medida em que sua temperatura de transição vítrea é bem inferior à temperatura ambiente. Pode ser produzido com diferentes densidades e nas formas linear, ramificada ou reticulada.

Os polietilenos são, na sua maioria, inertes, devido à sua natureza parafínica. As poliolefinas representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos, onde os polietilenos se encaixam no patamar de 40%. No Brasil elas representam cerca de 65% e o polietileno 43%. Conforme dados da Associação Brasileira da Indústria do Plástico – Abiplast, o Brasil segue a demanda europeia e americana de consumo de plásticos, sendo o polietileno o mais consumido, cerca de 2,3 milhões de toneladas por ano (Abiplast, 2011).

É um material termoplástico cujas características moleculares controlam suas propriedades reológicas no estado fundido. Essas características incluem a distribuição da massa molar e o número e tipo de ramificação (Peacock, 2000). O polietileno é ainda classificado como um material viscoelástico, com propriedades tanto de um sólido puro quanto de um líquido puro. Com alterações na temperatura, o comportamento mecânico do polietileno sofre alteração devido ao movimento das cadeias (Zhang, 2013, Erbetta *et al.*, 2014, Erbetta, 2015).

Desenvolvido há mais de cem anos, hoje são vários os tipos de polietileno encontrados, destacando-se o polietileno de baixa densidade – PEBD, o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e o polietileno de alta densidade – PEAD. As principais propriedades que diferenciam os vários tipos de polietilenos são a massa molar, a distribuição de massa molar, a densidade, a porcentagem de cristalinidade e o grau de ramificação de cadeias curtas e cadeias longas (Zhang *et al.*, 2013). O polietileno é classificado, em função da densidade, de acordo com a norma ASTM D1248.

O PEBD é produzido sob altas pressões e altas temperaturas. É caracterizado por moléculas bastante ramificadas. Essas ramificações impedem o ordenamento eficiente e rápido durante a cristalização sendo, portanto, parcialmente cristalino (40 a 65%), com temperatura de fusão - T_m na faixa de 110 a 115°C, temperatura de transição vítrea de -120°C e densidade de 0,91 a 0,94g/cm³. As ramificações podem ser tão longas quanto a cadeia principal do polímero. Este

tipo de ramificação tem efeito acentuado sobre a viscosidade do polímero em solução. O PEBD pode ser atacado lentamente por agentes oxidantes. Solventes alifáticos, aromáticos e clorados causam expansão, à temperatura ambiente. Ele é pouco solúvel em solventes polares como alcoóis, ésteres e cetonas, e tem baixa permeabilidade a compostos apolares como heptano ou éter dietílico.

O PELBD é produzido sob baixas pressões, tem temperatura de fusão de 120 a 130°C, temperatura de transição vítrea de -120°C e densidade também de 0,90 a 0,94g/cm³. É um copolímero de etileno com uma α -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno), produzido com a utilização de catalisadores do tipo Ziegler-Natta ou metallocênicos. O tipo do catalisador utilizado na obtenção do polímero influencia as características finais do produto (Becker, 2012). O uso de catalisadores metallocênicos na produção de polietileno linear de baixa densidade permite a síntese de materiais com estruturas e propriedades bem diferentes daquelas apresentadas por polietilenos tradicionais. Copolímeros etileno / α -olefina obtidos com esses tipos de catalisadores possuem estruturas bem definidas, distribuição homogênea do comonômero na cadeia polimérica e estreita distribuição de massa molar se comparados aos copolímeros obtidos com catalisadores Ziegler-Natta tradicionais. Isto se deve ao fato dos sistemas metallocênicos possuírem sítios ativos de polimerização semelhantes, produzindo, assim, polímeros estereoquimicamente regulares e copolímeros de composição homogênea. Já os catalisadores Ziegler-Natta tradicionais, por possuírem sítios ativos com diferentes reatividades, produzem polímeros e copolímeros mais heterogêneos.

O PELBD apresenta comportamento mecânico superior ao dos polietilenos de baixa densidade. Mesmo que em alguns “grades”, as densidades desses polietilenos sejam semelhantes, suas estruturas são diferentes devido às ramificações. Embora os tipos mais comuns de ramificações sejam grupos etila, butila e hexila, podem ser encontrados outros tipos de ramificações. Um intervalo típico entre as ramificações está, em média, entre 25 e 100 átomos de carbono da cadeia principal. O PELBD pode conter, em menor extensão, ramificações de cadeia longa, não apresentando, porém, o mesmo grau de ramificações do PEBD (Rocha, 2013). Essas ramificações influenciam a morfologia e várias propriedades mecânicas do polímero como rigidez, dureza e resistência à tração. A maior resistência ao cisalhamento e a maior susceptibilidade à fratura do PELBD, tornam o seu processamento mais difícil comparativamente ao do PEBD (Silveira, 2012).

A grande participação do PELBD no mercado de filmes se deve às suas características intermediárias entre as propriedades do PEAD e o PEBD. É possível, a partir do PELBD, se obter filmes com melhores propriedades óticas, sem prejuízo das propriedades mecânicas. Comparativamente ao PEBD, apresenta menor permeabilidade a gases.

Segundo dados da literatura (Helman e Helman, 2012), a tendência do mercado de PELBD é de continuidade de crescimento acima do previsto para o mercado de PEBD em função do seu menor custo de produção e por apresentar melhores propriedades para a maior parte das aplicações. Outro motivador do crescimento é o aumento da capacidade mundial de produção do PELBD metalocênico e do crescimento da utilização de embalagens flexíveis.

O PEAD é produzido sob baixas pressões e temperaturas moderadas (40 a 150°C), caracterizado por longas moléculas lineares, sendo altamente cristalino (entre 85 e 95%). Sua temperatura de fusão situa-se entre 130 e 140°C, temperatura de transição vítrea de -120°C, e sua densidade está entre 0,94 e 0,97g/cm³. Com a estrutura cristalina, o PEAD apresenta a cadeia dobrada e os segmentos de dobras contêm cerca de 100 átomos de carbono, enquanto que no PEBD, as cadeias são estendidas com segmentos de aproximadamente 73 átomos de carbono na zona cristalina, ligadas às zonas amorfas. O PEAD tem baixa reatividade química. Ele é estável em soluções alcalina e soluções salinas, independente da concentração ou do pH. Não reage com ácidos orgânicos, HCl ou HF. Com H₂SO₄ (pureza >70%), reage vagarosamente produzindo sulfo derivados. Não é solúvel em nenhum solvente conhecido, apesar de alguns solventes, como o xileno, causarem inchamento. Ele não dissolve-se em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e é relativamente resistente ao calor. Processos químicos sob alta temperatura e meio inerte ou vácuo resultam em ruptura e formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. Porém é ligeiramente permeável a compostos orgânicos tanto na fase líquida como gasosa. É menos permeável a gases (CO₂, O₂ e N₂) que o PEBD. A elevada temperatura o oxigênio ataca a molécula, reduzindo sua massa molar. À baixa temperatura pode ocorrer degradação foto-oxidativa (Coutinho *et al*, 2003).

Na Tabela 2.4, pode-se observar os efeitos das ramificações nas propriedades do polietileno.

Tabela 2-4: Efeitos das ramificações nas propriedades do polietileno

	PEAD Linear ~1 CH ₃ /100 carbonos		PEAD Ziegler poucas ramificações, Linear ~3 CH ₃ /100 carbonos		PEBD altamente ramificado, 20 CH ₃ /1000 carbonos	
Índice de fluidez (MFI)	5	11	6	0,9	7	1
Densidade g/cm ³	0,968	0,966				
Temperatura de fusão T _m (GC)	128 a 135		125 a 132		102 a 112	
Índice de refração (n _D)	1,54		1,53		1,51 a 1,52	
Ponto de escoamento (MPa)	33	31	29	29	6,2	11,5
Deformação no ponto de escoamento (%)	9	9	20	20	100	100
Resistência a tração (MPa)	20	30	22	30	8,5	10,5
Alongamento limite (%)	900	990	1000	1000	500	500
Módulo elástico (MPa)	1550	1400	1000	900	500	400
Resistência ao impacto (kJ/m ²)	9	50	20	30	Não quebra	
Cristalinidade (%)	Alta até 95				Baixa de 50 a 70	

Fonte: Coutinho, 2005

As propriedades físicas do polietileno sólido são determinadas pela sua natureza semicristalina (Peacock, 2000). A parte cristalina do polietileno é constituída por moléculas regularmente organizadas dentro de lamelas, que são interconectadas por moléculas de interligação, as quais formam pontes interlamelares que constituem as regiões amorfas e a estrutura formada cresce em direção radial e em forma de esferulitos (Wolski, 2012).

O grau de cristalinidade do polímero depende da estrutura química, massa molar e do tratamento físico, incluindo temperatura e tempo de cristalização e pode ser alterado pelas forças às quais o material venha a ser submetido no processamento e/ou ao longo de sua vida útil na forma de produto. É importante ter controle sobre o grau de cristalinidade do polímero, pois quanto mais cristalino ele se torna, maior o seu ponto de fusão e sua resistência mecânica e menor a sua ductilidade (Lage, 2007).

Os parâmetros que determinam a densidade do polietileno são aqueles que influenciam seu grau de cristalinidade. Então a densidade é uma função das características de massa molar, grau de ramificação e condições de preparo. Quando todos os outros fatores permanecem constantes, a densidade de uma amostra irá aumentar à medida que o grau de ramificações, massa molar ou taxa de cristalização diminuam (Peacock, 2000). A linearidade das cadeias e, conseqüentemente, a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes; as forças intermoleculares (van der Waals) passam a agir mais intensamente e, como consequência, a cristalinidade é

maior que no caso do PEBD (Coutinho *et al*, 2003).

As propriedades mecânicas do polietileno são controladas pela sua história de processamento dentro dos limites impostos pelas suas características moleculares (Peacock, 2000). As propriedades mecânicas mostram uma forte dependência com a temperatura. Dependendo da temperatura e das condições de equilíbrio termodinâmico, o polímero pode apresentar os comportamentos típicos de líquido viscoso, material elástico ou vítreo. O comportamento viscoelástico está associado a processos termicamente ativados. Em temperaturas muito baixas, próximas à temperatura do zero absoluto, a energia térmica do polímero é minimizada. À medida que a temperatura aumenta, a energia térmica é partilhada por todos os modos possíveis de movimentos moleculares. As propriedades mecânicas são determinadas principalmente pelas regiões amorfas, nas quais ocorrem interações intermoleculares do tipo van der Waals. Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) e da temperatura de fusão da fase cristalina (T_m) determinam o comportamento mecânico do polietileno em função da temperatura. Abaixo da T_g o polietileno se comporta como vidro, acima da T_g existe um considerável aumento da flexibilidade das cadeias e acima da T_m o polietileno funde (Leguenza, 2013). O grau de cristalinidade é afetado pela história térmica do polímero. De fato, um polietileno resfriado lentamente do estado líquido até o estado sólido será mais cristalino que o mesmo polietileno resfriado rapidamente (têmpera térmica). Esse fenômeno pode ser explicado pelo fato de que, em geral, a cristalização dos polímeros é um fenômeno cinético: no estado fundido todas as cadeias poliméricas estão desordenadas (amorfas) e necessitam de tempo para se organizar em regiões ordenadas (cristalinas). Por outro lado, o grau de cristalinidade do polietileno também pode ser afetado por processos mecânicos. Por exemplo, um estiramento mecânico permitirá alinhar as cadeias poliméricas e assim aumentar o grau de cristalinidade (Torres, 2007; Lage, 2007).

2.2.3 Reologia e propriedades mecânicas dos polímeros

Os polímeros são parcialmente viscosos e parcialmente elásticos, dependentes do tempo e temperatura. Esse comportamento é chamado de viscoelástico. Assim, os polímeros exibem, simultaneamente, a habilidade de escoar e acumular deformações recuperáveis, sob várias condições de deformação. O comportamento dos materiais relativamente às deformações é estudado pela reologia.

Num fluido puramente viscoso, a energia consumida na deformação do fluido é imediatamente dissipada e não é recuperável. No outro extremo está um fluido puramente elástico, onde a energia consumida na deformação do fluido não é dissipada. A deformação é completamente reversível e a energia completamente recuperável.

Ao nível molecular essa classificação pode ser explicada da seguinte maneira:

- material elástico: limitação de movimentos em larga-escala (escoamento), devido à conformação da rede estrutural, a qual permite movimentos em pequena escala dos segmentos de cadeia associados a sua liberdade local de movimentos;
- material viscoso: ocorre um escorregamento irreversível das cadeias moleculares umas sobre as outras;
- material viscoelástico: distorção das cadeias poliméricas a partir da sua conformação de equilíbrio, por meio do movimento de segmentos ativados, envolvendo rotações sobre as ligações químicas.

Habitualmente, o comportamento reológico do material é representado por um conjunto de elementos simples, o elemento de Hooke ou elástico, e um elemento de Newton, ou viscoso.

Um elemento elástico ideal é representado por uma mola que obedece a lei de Hooke, dada por $\sigma(t) = G\gamma$, sendo σ a tensão, γ a deformação e G o módulo de elasticidade. Nesse elemento a deformação elástica é instantânea e independente do tempo. Uma resposta completamente viscosa é a de um fluido newtoniano, representado por um pistão (êmbolo) (figura 2-9), cuja deformação é linear com o tempo, definida como $\sigma(t) = \eta\dot{\gamma}$, em que η é viscosidade. A tensão aplicada é irreversível (Billmeyer, 1984).

Esses elementos, o elástico (mola) e o plástico (pistão), podem ser combinados de diversas maneiras, com o objetivo de se obter modelos que apresentem um comportamento que se aproxima do material estudado.

As formas mais simples de combinação são em série e em paralelo. O primeiro resulta num elemento de Maxwell e o segundo num elemento de Kelvin-Voigt, conforme a Figura 2.9:

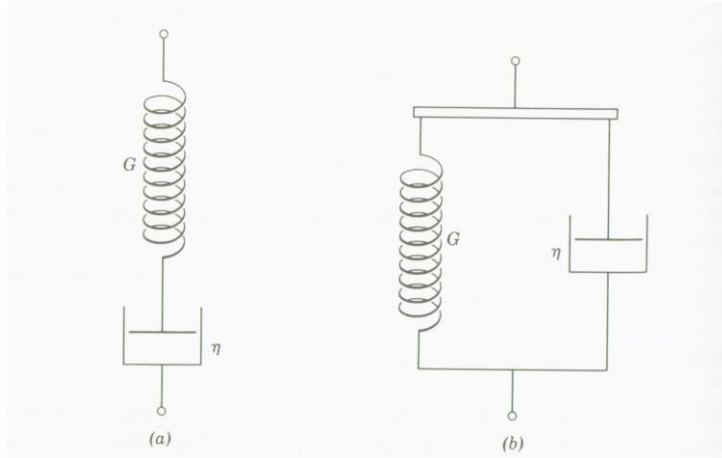


Figura 2-9: Representação do elemento de Maxwell (a) e de Kelvin-Voigt (b) (Billmeyer, 1984).

A combinação em série, ou elemento de Maxwell, apresenta uma resposta elástica e um escoamento na aplicação de uma carga. O modelo de Maxwell tem como objetivo calcular como a tensão varia com o tempo, ou expressar a tensão relativa, a uma deformação constante, para descrever a dependência do módulo de cisalhamento com o tempo. Como os elementos estão em série, as deformações dos componentes elástico e viscoso são aditivas.

Quando uma deformação instantânea, no princípio, for causada pela aplicação de uma carga e for mantida constante no tempo, a tensão do sistema varia em função do tempo, para atingir um novo estado de equilíbrio. A taxa com que o sistema se aproxima do equilíbrio é denominada tempo de relaxação τ , determinado pela equação (2.4).

$$\tau = \frac{\eta}{G} \quad (2.4)$$

A tensão varia exponencialmente com o tempo (t) conforme a equação (2.5):

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (2.5)$$

Para tempos de experimentos muito pequenos comparados ao τ , a razão $\sigma(t)/\sigma_0$ é essencialmente constante, o que significa que o comportamento é predominantemente elástico e o módulo é constante. Já para tempos muito longos, o módulo tende a zero, iniciando um comportamento viscoso.

A combinação em paralelo, ou modelo de Kelvin-Voigt, descreve o comportamento de um sólido viscoelástico. Neste caso, uma tensão é aplicada no corpo e mantida constante por um período específico de tempo, causando uma deformação que varia com o tempo. Essa deformação elástica ocorre com atraso, devido à viscosidade do corpo. O tempo de resposta à aplicação da carga é chamado de tempo de relaxação t .

Quando a tensão é removida, o corpo retorna a sua forma original exponencialmente, de acordo com a equação (2.6):

$$\gamma = \gamma_0 e^{-t/\tau} \quad (2.6)$$

As diferenças nas propriedades entre o modelo de Maxwell e o modelo de Kelvin-Voigt estão no significado de G , que no modelo de Maxwell representa o módulo instantâneo, sendo o módulo de equilíbrio zero. Já para o modelo de Kelvin-Voigt, G representa o módulo de equilíbrio, uma vez que o módulo instantâneo é infinitamente grande. Além disso, a viscosidade no modelo Maxwell é η e no modelo Kelvin-Voigt, por tratar-se de um sólido, é infinitamente grande. O tempo de retardação no corpo de Maxwell é zero, isto é, ele responde instantaneamente a uma mudança de carga e o tempo de relaxação é igual a η/G . Já no corpo de Kelvin-Voigt o tempo de relaxação é zero e o tempo de retardação é η/G (Vinogradov e Malkin, 1980).

Outros modelos foram desenvolvidos, considerando um número maior de elementos. O número de elementos dependerá da aproximação desejada entre o comportamento real e aquele previsto analiticamente. No entanto, cada novo elemento adicionado significa equações diferenciais que relacionam tensões e deformações cada vez mais complexas.

Contudo, o escoamento de polímeros não é newtoniano e sua resposta elástica não é hookeana. Além disso, o comportamento de um polímero real não pode ser caracterizado por um único tempo de relaxação, mas requer um espectro de tempos de relaxação.

Nesse sentido, os ensaios dinâmico-mecânicos apresentam ótimos resultados. Nesses ensaios, uma deformação oscilatória (senoidal) é aplicada a uma amostra. Sendo a frequência angular

ω e a amplitude da deformação γ_0 , a deformação γ pode ser escrita como função do tempo de acordo com a equação (2.7):

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (2.7)$$

A região de comportamento viscoelástico linear é onde uma função do material, tal como módulo cisalhante, é independente da amplitude da deformação ou taxa de deformação. Os polímeros apresentam comportamento viscoelástico linear quando a deformação for suficientemente pequena. Assim a tensão pode ser escrita conforme a equação (2.8):

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2.8)$$

Onde: σ_0 é a amplitude da deformação e δ é o ângulo de fase entre tensão e deformação.

Se a resposta à deformação senoidal for puramente elástica $\delta = 0^\circ$, tem-se a tensão e a deformação em fase. Quando a resposta for puramente viscosa $\delta = 90^\circ$, tem-se o máximo de defasagem entre a deformação e a tensão. O ângulo de fase é também denominado de ângulo de perda.

A tensão (τ) e a deformação (γ) estão ligadas por meio de um número complexo, denominado de módulo complexo, G^* , conforme equação (2.9).

$$G^* = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} = G' + iG'' \quad (2.9)$$

A separação de G^* em duas componentes leva a definição do módulo de armazenagem (parte real do módulo complexo G') e do módulo de perda (parte imaginária do módulo complexo G''). O módulo de armazenagem, G' , representa a contribuição elástica associada à habilidade do material em armazenar energia. Já o módulo de perda G'' representa a contribuição viscosa associada à dissipação de energia. Eles são representados pelas equações (2.10) e (2.11):

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (2.10)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (2.11)$$

O fator de perda material ou perda de tangente é definido como sendo a razão entre a energia dissipada e a energia armazenada por ciclo de deformação.

2.3 Asfalto modificado com polímeros - AMP

O CAP é uma matéria prima para vários produtos asfálticos, entre eles os CAPs propriamente ditos, os asfaltos diluídos de petróleo – ADPs, as emulsões asfálticas e os asfaltos modificados com polímeros – AMPs.

Asfaltos modificados com polímeros - AMP são ligantes asfálticos de uso rodoviário, modificados pela adição de polímeros, previamente à sua aplicação. Estas combinações visam melhorar o desempenho dos pavimentos, aumentando a resistência ao acúmulo de deformação permanente e ao aparecimento de trincas por fadiga e por contração térmica, retardando o envelhecimento do material e melhorando a adesividade (Becker *et al.*, 2001).

O uso do CAP modificado por polímeros começou a ser estudado no início do século passado. Deste período, o trecho mais conhecido foi o construído na Holanda (Amsterdam), em 1936, com um CAP-elastômero que apresentou ótimo desempenho durante a 2ª Guerra Mundial (Santana e Salathé, 1990).

No Brasil, os estudos de asfalto modificado por polímero foram iniciados em 1968 com a adição de látex SBR - borracha de poli(estireno-co-butadieno). Posteriormente, muitos outros polímeros foram estudados como modificadores, sendo os mais amplamente utilizados na modificação de asfaltos para fins rodoviários, o SBS - copolímero de poli(estireno-co-butadieno-co-estireno), o SBR e o EVA - copolímero de poli(etileno-co-acetato de vinila) (IBP, 1999).

Em 1999, o DNER (Departamento Nacional de Estradas de Rodagem), atual DNIT (Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes), realizou uma pesquisa sobre o uso de polímeros SBS como modificador de CAP, que resultou na publicação da Coletânea de Normas de Asfaltos Modificados por Polímeros (DNER, 1999). As especificações propostas para asfaltos modificados por polímeros estão listadas na Tabela 2-5, conforme Norma DNIT 129/2011 – EM.

Tabela 2-5: Características do cimento asfáltico de petróleo modificado por polímero elastomérico

Características	Unidade	55/75-E	60/85-E	65/90-E	Método de Ensaio	
		Limite da Especificação			ABNT / NBR	DNIT- ME
Penetração 25°C, 5s, 100g	0,1 mm	45 – 70	40-70	40-70	-	155/2010
Ponto de Amolecimento, mín.	°C	55	60	65	-	131/2010
Ponto de Fulgor, mín.	°C	235	235	235	11341	-
Viscosidade Brookfield a 135°C, spindle 21, 20 rpm, máx.	cP	3000	3000	3000	15184	-
Viscosidade Brookfield a 150°C, spindle 21, 50 rpm, máx.	cP	2000	2000	2000	15184	-
Viscosidade Brookfield a 177°C, spindle 21, 100 rpm, máx.	cP	1000	1000	1000	15184	-
Ensaio de Separação de Fase, máx.	°C	5	5	5	15166	-
Recuperação Elástica a 25°C, 20 cm, mín.	%	75	85	90	-	130/2010
Efeito do calor e do ar - RTFOT , 163 °C, 85 minutos						
Varição de massa, máx., (1)	% massa	1,0	1,0	1,0	15235	-
Varição do PA, máx.	°C	- 5 a +7	- 5 a +7	- 5 a +7	-	131/2010
Percentagem de Penetração Original, mín.	%	60	60	60	-	155/2010
Percentagem de Recuperação Elástica Original a 25°C, mín.	%	80	80	80	-	130/2010

Fonte: Bernucci, et al, 2008

O ramo rodoviário brasileiro começou a cogitar a utilização de ligantes modificados por polímero a partir dos anos 90. Alguns trabalhos pioneiros envolvendo mistura de asfalto com polímero já foram efetuados, tal como o realizado pelo antigo DNER, no Rio de Janeiro, em 1990. O DNER chegou a recobrir um trecho de cerca de 300 metros da Rua Leopoldo Bulhões com asfalto modificado com copolímero SBS e outros 300 metros com asfalto modificado com copolímero poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA.

Na Europa, particularmente na Alemanha, misturas asfálticas modificadas com polímero foram introduzidas na década de 70. Nesta época, foram utilizados na Itália revestimentos com polietileno adicionado na usina. Na França, o Laboratoire Central des Ponts et Chaussées e companhias de petróleo conduziram o desenvolvimento de asfaltos modificados com

polímeros termoplásticos elastoméricos para eliminar problemas de exudação, trincas térmicas a frio e aumentar a resistência ao desgaste pela passagem de tráfego pesado (Leite, 1999).

Os asfaltos modificados possibilitam o emprego das seguintes técnicas construtivas em pavimentação:

- Revestimentos de concreto asfáltico finos de 3 a 4 cm ou 2 a 3 cm de espessura, altamente duráveis ou camadas ultrafinas de 1 a 2 cm de espessura empregadas como camada de transição entre tratamento superficial e mistura betuminosa;
- Camadas impermeabilizantes ou membranas anti-reflexão de trincas;
- Camadas de impermeabilização em pontes devido a sua capacidade de resistir a estiramentos consideráveis que ocorrem neste tipo de construção;
- Revestimentos constituídos de misturas asfálticas especiais onde se utiliza uma composição granulométrica dos agregados pétreos bastante particular, não obedecendo à clássica mistura de granulometria contínua, mas optando por uma composição descontínua que forma uma matriz granular grossa com pouca areia e muitos finos (Stone Matrix Asphalt – SMA);
- Revestimentos drenantes ou camada porosa de atrito (CPA);
- Revestimento de pontes onde se deseja aumento significativo da susceptibilidade térmica e resistência à flexão, requisitos não apresentados pelo CAP convencional;
- Revestimento de granulometria descontínua que apresente textura adequada para assegurar conforto e segurança nas estradas;
- Revestimentos e bases de alto módulo que confirmam alta resistência à deformação permanente;
- Camadas asfálticas de pavimento chamados de Pavimento Perpétuo, isto é, de longa duração (> 20 anos).

Todos estes tipos de revestimento visam melhorar a resistência à deformação permanente (trilha de roda), aumentar a coesividade e adesividade, reduzir os custos de manutenção de pavimentos, aumentar a resistência ao envelhecimento e oxidação, além de outras vantagens, particularmente para pavimentos de alto volume de tráfego.

Como consequência, tem havido um aumento do interesse no desenvolvimento de materiais mais resistentes a elevadas temperaturas, reduzindo as deformações permanentes, e mais flexíveis quando submetidos a baixas temperaturas, retardando o processo de fadiga do material. Os betumes modificados são uma alternativa para superar as deficiências do betume, melhorando, dessa forma, o desempenho do asfalto. A melhor forma de modificação é por meio da adição de polímero, tradicionalmente usada para melhorar a susceptibilidade térmica do betume (Airey, 2002).

Segundo Reis (Reis, 1993), as principais vantagens técnicas do AMP são:

- Diminuição da susceptibilidade térmica: a consistência do asfalto modificado permanece inalterada sob larga faixa de temperaturas. Em clima frio, seu caráter flexível aumenta a resistência às trincas e fissuras na superfície do revestimento. Em clima quente, o incremento do ponto de amolecimento e da viscosidade do ligante reduz o risco de exsudação, afundamentos em trilhas de roda e perda da macrotextura do revestimento;
- Melhor característica adesiva e coesiva: aumenta a resistência à desagregação do pavimento. A resistência coesiva faz com que o ligante asfáltico mantenha os agregados unidos, quando sujeitos à ação das cargas de tráfego, em especial nas baixas temperaturas;
- Maior resistência ao envelhecimento: aumenta a vida útil do ligante;
- Elevação do ponto de amolecimento – PA: diminui a deformação permanente;
- Diminuição do ponto de ruptura Fraass – PF (temperatura em que o asfalto sofre trincas quando submetido à flexão): diminui as trincas térmicas;
- Aumento do intervalo de plasticidade, faixa de temperatura na qual o asfalto pode ser utilizado (consequência do ponto de amolecimento elevado e ponto de ruptura Fraass baixo);
- Maior resistência à deformação permanente (aumento da elasticidade);
- Excelente comportamento reológico: a resistência à fluência e/ou boa recuperação elástica do ligante modificado sob tensões de tração mantém a integridade do revestimento, mesmo quando sujeito aos níveis elevados de carga e deslocamento.

Adicionalmente, a modificação de asfalto com polímero pode contribuir para a eliminação de passivos ambientais constituídos pelos polímeros, como o polietileno.

A busca por melhor desempenho dos ligantes asfálticos utilizados na pavimentação fez com vários polímeros, termoplásticos e elastômeros, fossem testados em combinação com cimentos asfálticos de petróleo (Zenke, 1979; Horst, 2005).

A mistura de asfalto e polímero forma um sistema multifásico que contém uma fase rica em polímero, uma fase rica em asfaltenos, os quais não são absorvidos pelo polímero, e uma fase formada pelos maltenos. As propriedades do AMP dependem da concentração e do tipo de polímero utilizado. O efeito do polímero geralmente é considerado significativo nas concentrações de 4-6% (Stastna *et al.*, 2003), mas já foi demonstrado experimentalmente que, para alguns polímeros, a partir de 2%, já se observa um efeito significativo nas propriedades reológicas. O fato é que, em virtude de sua imensa massa molar em relação ao CAP, bastam pequenas concentrações de polímero para que os efeitos reológicos sejam observados (Manoel, 2011).

Em geral, a baixas concentrações de polímeros ($< 2\%$ - exceto SBR), as pequenas esferas poliméricas inchadas pelas frações de betume compatíveis (óleos aromáticos), estão dispersas homogêaneamente na fase contínua de betume. Com o aumento da concentração de polímero, uma fase contínua de polímero é obtida. A porcentagem mínima de polímero necessária para garantir a formação da fase contínua depende, em grande parte, do betume utilizado, mas também, do próprio polímero. Em muitos casos, o início da fase contínua polimérica é observado a partir da concentração de 6% de polímero (Lu e Isacsson, 2001).

Segundo Polacco e co-autores (Polacco *et al.*, 2004), os polímeros usados para modificação do asfalto podem ser agrupados em três categorias: elastômeros termoplásticos, termoplásticos e polímeros reativos.

Os polímeros normalmente usados em modificação de CAP são copolímeros de poli(estireno-co-butadieno) (SB), poli(estireno-co-butadieno-co-estireno) (SBS), poli(estireno-co-isopreno-co-estireno) (SIS), poli(estireno-co-etileno-co-butadieno-co-estireno) (SEBS) e matriz de poli(estireno-co-acrilonitrila) em poli(estireno-co-butadieno) (resina ABS). Também presentes neste grupo estão o polietileno de baixa densidade (PEBD), copolímeros de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) e o elastômero de etileno-propileno-dieno (EPDM). O grupo de borrachas sintéticas e naturais que usualmente requerem agente de ligações

cruzadas para formação de uma rede contínua é constituído por homopolímeros como a borracha natural ou cis-1,4-poliisopreno (NR), outros poliisoprenos (PI) e polibutadieno (PBD). Para se comportar como elastômero, o SB requer a adição de enxofre para que ocorra o processo de reticulação (Leite, 1999).

Os elastômeros termoplásticos conferem boas propriedades elásticas ao ligante modificado, sendo o SBS o polímero mais utilizado na modificação, seguido do SBR. Já os termoplásticos e os polímeros reativos são adicionados para melhorar a rigidez e reduzir as deformações sob cargas. Como exemplo dos polímeros plastoméricos tem-se o polietileno - PE, o poli(etileno-co-acetato de vinila) - EVA e o poli(etileno-co-acrilato de butila) - EBA. Há cerca de 15 anos, polímeros reativos foram utilizados como modificadores de asfalto. Sua reatividade é devido à presença de um grupo funcional, supostamente capaz de fazer ligações com as moléculas de asfalto (Polacco *et al*, 2004).

Os polímeros elastoméricos, como o SBR, conferem flexibilidade ao betume a baixas temperaturas, porém este aumento da resiliência ocorre às custas da redução do módulo de rigidez. Portanto, ficam implícitos os efeitos negativos que este polímero acarreta à resistência à deformação permanente dos asfaltos quando submetidos a altas temperaturas. Além disso, apresentam elevada degradação térmica em temperaturas de mistura com betumes.

Os elastômeros termoplásticos são polímeros que apresentam simultaneamente propriedades elastoméricas e termoplásticas, em caráter reversível. Num amplo intervalo de temperaturas, cujos limites dependem dos seus monômeros constituintes e da proporção entre eles, possuem propriedades elásticas, com comportamento semelhante ao das borrachas vulcanizadas. Isto é conseguido em virtude de parte da macromolécula ser constituída por uma longa sequência enovelada (em forma de molas) que, ao se desenovelar e re-enovelar lhe dão várias formas possíveis de serem configuradas durante o processo, o que equivale a uma alta elasticidade entrópica de conformação.

As excelentes propriedades mecânicas são conferidas pelos volumosos grupos funcionais nas pontas das molas, conferindo ao produto uma forma de halteres; como os volumosos grupos das extremidades se entrelaçam, conferem ao polímero uma vulcanização natural, formando uma estrutura espacial altamente flexível por causa das molas.

Em altas temperaturas, superiores ao seu ponto de fusão, se comportam como plásticos, podendo ser moldados. Após a sua fusão, o seu posterior resfriamento lhe devolve as propriedades elásticas. O representante típico desse grupo é a borracha sintética de poli(estireno-co-butadieno-co-estireno) - SBS. Em alguns casos, esses polímeros não são naturalmente compatíveis com a maioria dos asfaltos, sendo necessário o uso de resíduos aromáticos ou o uso de agentes compatibilizantes, para melhorar a compatibilidade com o asfalto (Polacco *et al.*, 2005).

Já os polímeros termoplásticos são todos aqueles que, sob a ação da temperatura, modificam seu comportamento, amolecendo quando aquecidos, adquirindo capacidade de fluxo plástico, e endurecendo quando resfriados. Como exemplo dos polímeros termoplásticos tem-se os homopolímeros, como o polietileno e o polipropileno. Ambos são citados na literatura como sendo passíveis na mistura do asfalto. No entanto, devido ao caráter não polar desses polímeros, eles requerem um alto suprimento de energia para que haja a sua dispersão no betume. O aumento na temperatura de mistura também aumenta a dispersão do polímero, no entanto, esse aumento de temperatura é limitado pela temperatura de degradação do asfalto.

O agente modificador ideal de betume deve ser facilmente incorporado para produzir uma mistura altamente viscosa na temperatura de serviço, permanecer homogêneo durante o armazenamento e ter uma viscosidade que permita a utilização dos equipamentos-padrão de pavimentação (García-Morales *et al.*, 2004). No entanto, a baixa compatibilidade entre o asfalto e alguns polímeros pode levar a uma separação de fases durante a estocagem do material a altas temperaturas (Polacco *et al.*, 2005). Segundo Giavarini e co-autores (Giavarini *et al.*, 1996), dois são os maiores desafios na modificação de CAP com polímeros: a solubilidade e a estabilidade.

A modificação de asfaltos não pode ser explicada de maneira genérica. Mudanças estruturais e químicas podem ocorrer durante o processo de mistura. Cada caso apresenta um comportamento físico ou químico diferente, onde a compatibilidade química e as condições de processo, como o tipo de dispersão, tempo e temperatura, são cruciais para obter as propriedades desejadas e composições estáveis (Salathé *et al.*, 1990). Segundo Becker e co-

autores (Becker *et al.*, 2001), a modificação de asfalto com polímero envolve quatro questões básicas:

- características do polímero modificador;
- características do asfalto;
- condições de mistura;
- interações que ocorrem entre as estruturas do CAP e do polímero.

A complexidade da composição e da estrutura do betume dificulta a simples mistura asfalto-polímero, a qual, em alguns casos, pode levar a problemas de compatibilidade, resultando na completa separação de fases (Pinto, 2008). Nesse caso, a fase polímero migra para a parte superior, enquanto a fase rica em betume decanta na parte inferior. Isso resulta em um material não-homogêneo, inválido para uso em pavimentação, pois, devido à alta viscosidade da parte com grande concentração de polímero, pode causar problemas durante a aplicação (Polacco *et al.*, 2005).

O grau e a velocidade da separação de fases podem variar de negligenciável (sistema se comporta como unifásico, apesar de ter características bifásicas) até apresentar tendência à separação lenta, que pode ser evitada por estocagem com agitação, ou ainda, tendência à separação rápida requerendo agitação intensa, mesmo em transportes por tempos curtos.

A mistura polímero-asfalto pode provocar também problemas de instabilidade térmica resultando no rápido aumento da viscosidade, tornando a mistura inadequada para posterior utilização.

Muitos polímeros estão apenas fisicamente dispersos no asfalto, não reagindo quimicamente com ele, necessitando de agitação contínua para que não haja a separação de fases (Becker *et al.*, 2001). Outra alternativa para evitar a separação do asfalto do polímero é o emprego de aditivos que provocam uma interação de ordem química entre certos componentes do asfalto e o polímero. O resultado desta reação é um produto complexo, estável e resistente ao envelhecimento e a ação de agentes externos como, por exemplo, água e sal. A compatibilidade refere-se ao sistema polímero-asfalto e não somente ao polímero, portanto, pode ser incompatível com a maioria dos asfaltos, mas compatível com um asfalto específico.

Observações visuais não são suficientes para detectar esta instabilidade. Então, o teste de estabilidade à estocagem foi desenvolvido para garantir a homogeneidade dos asfaltos modificados durante o transporte, estocagem e uso (Espírito Santo e Martins, 1992). A técnica de ressonância magnética nuclear - RMN, para amostras em estado sólido, permite o estudo de mobilidade molecular e homogeneidade de asfaltos modificados.

Uma técnica utilizada para a verificação da incorporação de polímero no CAP é a microscopia ótica de fluorescência no ultravioleta. A microscopia permite, não somente a verificação da dispersão, como também a identificação do polímero incorporado (Vivone e Rodrigues, 2006).

Os copolímeros em bloco de estireno-butadieno, tanto lineares quanto ramificados, apresentam uma morfologia de duas fases, uma vítrea, formada por blocos terminais de poliestireno e outra flexível (estado de borracha), formada por um bloco central olefínico de polibutadieno. Os blocos estirênicos formam micro-domínios que ficam dispersos na matriz polibutadiênica. À temperatura de serviço dos pavimentos, os domínios de poliestireno estão abaixo de sua temperatura de transição vítrea (T_g), cujo valor é cerca de 100°C, enquanto a fase polibutadiênica encontra-se no seu estado de borracha (T_g de -80°C), e assim a rede formada pelo PS funciona como uma reticulação. Acima da temperatura de transição vítrea do poliestireno, os domínios de poliestireno fluem e o produto se comporta como um termoplástico. Este comportamento é ideal para a modificação de asfalto.

Devido à fraca compatibilidade entre polímeros SBS e o asfalto, a estabilidade a estocagem do asfalto modificado com SBS, a elevada temperatura, pode ser comprometida. Esta estabilidade pode ser melhorada pela adição de agentes reticulantes com o objetivo de unir quimicamente o asfalto e o polímero e reticular o polímero. Além de aumentar a estabilidade, segundo a literatura, o reticulante ainda proporciona uma melhoria das propriedades físicas do ligante bem como de seu desempenho a baixa temperatura. Em alguns casos, o uso de agentes reticulantes pode resultar em um uso mais eficiente do polímero, podendo inclusive haver redução da quantidade de polímero necessária (Fernandes, 2006). O reticulante que é utilizado nos AMPs é, em geral, à base de enxofre (Maldonado *et al.*, 1999).

Uma das maneiras mais plausíveis para explicar a modificação das propriedades dos asfaltos pela adição de polímeros termoplásticos é atribuída a Zenke (Zenke, 1985). Ele atribui um inchamento dos polímeros por certas frações do asfalto. Neste caso, a verificação das propriedades de solubilidade-inchamento dos polímeros pode ser observada empregando o conceito de solubilidade. Foi constatado que todos os polímeros compatíveis apresentam parâmetros de solubilidade compreendidos entre $16,6$ e $17,6 \times 10^{-3} \text{ (J/m}^3\text{)}^{0,5}$. É muito importante o conhecimento da composição química do asfalto, pois as diferentes frações apresentam parâmetros de solubilidade diferentes e são um fator preponderante no estudo da compatibilidade (Salathé *et al.*, 1990).

O poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA, por exemplo, apresenta um parâmetro de solubilidade na faixa dos saturados devido à sua natureza alifática com uma sequência de cadeias com alta massa molar. Então a compatibilidade com o CAP deverá relacionar-se com o teor de saturados e não com o de aromáticos. Neste caso, não seria necessária a adição do compatibilizante e repositor aromático (Neutro Aromático Pesado – NPA). Como o ponto de fusão do EVA é em torno de 71° C , então o efeito oxidativo pelas altas temperaturas não deve aparecer na mistura CAP / EVA, que pode ser realizada à temperatura de 140° C , que é uma boa temperatura de fluidização do CAP. Outros polímeros que também possuem ponto de fusão abaixo de 140° C , como o PEAD (135° C), o PEBD (115° C) poderiam se solubilizar nas frações do CAP com certa facilidade. No caso da compatibilidade entre o CAP e o SBS, os aromáticos têm papel fundamental na mistura devido à congruência dos valores de solubilidade, determinados pelos parâmetros de Hildebrand.

A Tabela 2.5 apresenta os parâmetros de solubilidade das frações do CAP e de alguns polímeros (Rong-Ming *et al.*, 1997).

Tabela 2-6: Parâmetros de solubilidade das frações do CAP e de alguns polímeros			
Componentes do asfalto	$\delta \text{ (cal}^{1/2}\text{/cm}^{3/2}\text{)}$	Polímero	$\delta \text{ (cal}^{1/2}\text{/cm}^{3/2}\text{)}$
Saturados	8,5 – 9,8	PB	8,1 – 8,6
Naftênicos aromáticos	9,2 – 11,0	SBR	8,3
Asfaltenos	12,2 – 16,1	EVA	7,6
		PEAD	9,2

Fonte: adaptada de Rong-Ming *et al.*, 1997

A morfologia do polímero também é importante para a compreensão da interação polímero / CAP, na medida em que, quanto maior o caráter amorfo, maior o comportamento elastomérico. Ao se aumentar o percentual de cristalinidade, o comportamento plastomérico fica mais significativo. Por exemplo, no EVA, quanto maior o teor de acetato, maior o caráter amorfo e, conseqüentemente, maior o comportamento elastomérico.

Enquanto muitos trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando elastômeros como modificadores de CAP, a literatura relativa ao uso de termoplásticos ainda é modesta. A seguir, é feita uma breve revisão relativamente ao uso de termoplásticos como modificadores de CAP.

Giavarini e coautores (Giavarini *et al.*, 1996) estudaram a modificação de CAP com polipropileno e relataram variações nas propriedades físicas e reológicas do CAP. Relataram também problemas de estabilização durante a estocagem por longos períodos em altas temperaturas, que foram solucionados com adição de 2 a 3% de ácido polifosfórico para uma concentração de 5 a 6% de polipropileno. A pequena percentagem de polímeros usados na modificação de CAP, em torno (de 2 a 10%) produz efeitos significativos devido à grande diferença de massa molar, densidade e viscosidade entre os materiais. A 160°C, por exemplo, o CAP apresenta viscosidade entre 100 e 200mPa.s, e os polímeros na faixa de 500 a 10000Pa.s. O ácido polifosfórico muda a estrutura do betume de sol para gel. De acordo com os estudos reológicos, as amostras que utilizaram o ácido junto com o polímero na concentração de 2% apresentaram os mesmos resultados que as amostras contendo somente polímero, porém em concentrações mais elevadas, de 5%.

Segundo Ait-Kadi e coautores (Ait-Kadi *et al.*, 1996), que fizeram um estudo das propriedades viscoelásticas de amostras de AMP contendo 1, 3 e 5% de PEAD e de blendas de PEAD / PEDM, preparadas a 170°C, os melhores resultados foram obtidos para as amostras contendo 1% da blenda PEAD / EPDM, em testes realizados antes e após o ensaio de efeito de calor e ar.

Fawcetta e colaboradores (Fawcetta *et al.*, 1998) fizeram misturas de CAP, com penetração inicial de 100 dmm, com quatro tipos de polietileno: PEAD, 2 tipos de LLDPE linear e PEBD, nas concentrações efetivas de 9,1%, 16,7%, 23,1% e 28,6% . As misturas foram

estudadas por microscopia óptica de fluorescência, calorimetria exploratória diferencial(DSC) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). As medidas ópticas mostram a presença de CAP na fase rica em polímeros. A DSC mostrou que o ponto de fusão foi mais baixo e dentro da fase rica em polímero, e o grau de cristalinidade reduzido pela presença do betume. As medidas de DMTA mostram um aumento da temperatura de transição vítrea dos polímeros incorporados, e que a fluência da mistura só se inicia quando os polímeros atingem esta temperatura, o que em outras palavras, indica que a interação CAP/polímero depende da completa fusão dos cristalitos do polímero, o que corresponde a uma função de temperatura e de tempo de interação entre o CAP e o polímero.

Yousefi e coautores (Yousefi *et al.*, 1999), estudaram a modificação de CAP com polietileno reciclado (RPE) e com até 10% de óleo pirolítico derivado de pneu inservível. Por meio de medidas reológicas, concluíram que a adição de PE e óleo pirolítico melhora o desempenho do ligante asfáltico, embora tenham encontrado divergências em alguns resultados de ponto de amolecimento, em relação aos valores esperados pelo programa SHRP. Também observaram que, em baixas temperaturas, os AMPs produzidos podem apresentar certa fragilidade, e que o óleo pirolítico contribui para a interação do CAP com o RPE.

A utilização de EVA e EBA é discutida nos trabalhos desenvolvidos por Lu e Isacsson (Lu e Isacsson, 1999; Lu e Isacsson, 2001), onde é feita uma análise da morfologia, da estabilidade de estocagem e das propriedades reológicas de asfaltos modificados com 3, 6 e 9% dos diferentes polímeros, preparados com 2 tipos de CAPs, a 175°C com agitação constante, durante duas horas. Os resultados obtidos permitiram concluir que o grau de modificação das características dos AMPs depende do tipo de CAP, do polímero utilizado e da sua concentração.

Airey (Airey, 2002) fez um estudo das propriedades morfológicas, térmicas e reológicas utilizando EVA como modificador para três fontes diferentes de cru. Neste trabalho foi utilizado 3, 5 e 7% de polímero com temperatura de mistura de 170 e 185°C. Seu estudo concluiu que a modificação aumenta a dureza e a elasticidade a altas temperaturas de serviço e baixas frequências de carga, com o grau de modificação sendo função da fonte de betume, compatibilidade polímero-betume e da concentração de polímero.

A utilização de EVA reciclado como modificador é discutida por García-Morales e coautores (García-Morales *et al.*, 2004). Neste trabalho são utilizados dois tipos de CAP, o polímero é usado na faixa de concentração de 0-9%, a 180°C, com agitação constante de 1.200rpm, durante 6 horas. Foi constatando através de medidas de DSC e de escoamento viscoso que a adição deste polímero reciclado melhora as propriedades viscosas do betume, porém a quantidade a ser utilizada para a obtenção dos melhores resultados muda conforme a variedade de CAP utilizada.

Stastna e colaboradores (Stastna *et al.*, 2003) fizeram um estudo da viscosidade de AMPs preparados com EVA e SBS. Na preparação das amostras foram utilizadas duas variações de SBS e uma de EVA, em concentrações variadas, na temperatura de preparo de 170°C. Este estudo serve como ponto de partida para a determinação do comportamento viscoso e as interações asfalto-polímero dessas misturas.

Pérez-Lepe e coautores (Pérez-Lepe *et al.*, 2003) estudaram a otimização das condições de mistura do processo e sua influência nas propriedades mecânicas do AMP com PEAD, PEBD e blendas desses polímeros com PEDM, utilizados na concentração de 5%, a 180°C, preparados em uma planta-piloto com agitação de 8.200 rpm e em escala de laboratório, utilizando um agitador a 1.200rpm. O estudo das propriedades viscosas e viscoelásticas permitiu concluir que os melhores resultados foram obtidos para amostras preparadas com PEAD/PEDM em planta piloto, com a agitação mais elevada, melhorando a dispersão do polímero.

No trabalho de Hinishoglu e Agar (Hinishoglu e Agar, 2004), foi feita a adição de resíduo de PEAD ao CAP, com a utilização de 4, 6 e 8% de polímeros, sendo as amostras preparadas a 145, 155 e 165°C, com agitação constante durante 5, 15 e 30 minutos. Foram avaliadas a estabilidade e a deformação de corpos de prova Marshall da massa asfáltica (4,5% de CAP e agregados minerais), com 75 golpes de cada lado do corpo de prova. Os ensaios por eles realizados com os correspondentes concretos asfálticos constataram que a amostra contendo 4% de PEAD, com tempo de agitação de 30 minutos e temperatura de 165°C, apresentou as melhores respostas, com maior quociente Marshall.

Polacco e coautores (Polacco *et al.*, 2004) fizeram um estudo utilizando um terpolímero de etileno reativo com duas bases de cru na temperatura de 180°C, utilizando o terpolímero (etileno-butacrilato-glicidilmetacrilato) nas concentrações de 1,5; 2; 2,5. Uma análise reológica e dielétrica constatou que há uma melhora nas propriedades dos materiais. No entanto, a presença de ligações químicas entre o polímero e os asfaltenos, limita o uso de concentrações maiores do terpolímero, limitando também, a melhora nas propriedades desses AMPs, quando comparados aos dos polímeros convencionais.

O trabalho de Polacco e coautores (Polacco *et al.*, 2005) analisou a morfologia e a estabilidade ao armazenamento de AMPs preparados com 6% de polímeros baseados em PE, a 180°C, com agitação de 4.000 rpm por 2 horas. A análise dos resultados mostrou que as misturas obtidas são bifásicas. A adição de grupos polares reativos permitiu uma melhoria da miscibilidade entre polímero e asfalto, mas, em nenhum caso obteve-se uma massa homogênea e estável. Os melhores resultados foram obtidos com as amostras contendo PEBD, as quais foram analisadas, nas concentrações de 2, 4 e 6%, do ponto de vista reológico, para explicar a interação do asfalto com o polímero.

Horst (Horst, 2005) utilizou os seguintes polímeros termoplásticos como modificadores de CAP: EVA, PEBD, PP e PEAD, em concentrações de 1, 3 e 5%. Foi feito um estudo comparativo de um conjunto de propriedades mecânicas e reológicas do CAP puro e dos CAPs modificados. Os resultados foram analisados e discutidos em função da composição do ligante e das propriedades dos polímeros adicionados. Horst mostrou que polímeros termoplásticos aumentam a dureza do ligante, mas também aumentam a plasticidade do mesmo. Isto se deve à pequena resposta elástica dos termoplásticos, ou seja, mesmo no estado de borracha, as ligações secundárias não são capazes de prover um comportamento elástico análogo às ligações cruzadas.

Hinishoglu e colaboradores (Hinishoglu *et al.*, 2005) estudaram a deformação permanente em misturas asfálticas modificadas com polietileno de alta densidade (PEAD em pó, partícula de 0,42mm), com teores variando de 1 a 4%. A modificação do ligante ocorreu a 185°C por 60min, em alto cisalhamento. Tanto o ligante quanto o concreto asfáltico com agregados minerais foram estudados, destacando o teste de fluência e o método Marshall, respectivamente. Observaram que a adição de 3% de HDPE resultou em um incremento de

57% no quociente Marshall. A adição de 2% de HDPE reduziu a tendência à deformação permanente em 34% e decresceu em 52% a rigidez, no teste de fluência. Na caracterização do CAP utilizado, observa-se que a penetração inicial era de 83dmm, e que, com a adição de 1, 2, 3 e 4%, este valor caiu para 69, 59, 49 e 46dmm, respectivamente. Os resultados obtidos indicam uma estabilidade acima de 12kN para um teor de ligante de 5%. A conclusão deste trabalho é que o polietileno de alta densidade aumenta a estabilidade e diminui a deformação permanente, sendo a melhor composição de CAP com 2% de PEAD.

No trabalho de Manoel (Manoel, 2008, Manoel *et al*, 2014), foi feito um estudo da modificação do CAP com os polímeros poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA, polietileno de baixa densidade – PEBD e poli(estireno-co-butadieno-co-estireno) – SBS. As misturas CAP / polímero foram preparadas variando-se a composição do CAP, a composição dos polímeros e a temperatura do sistema. Adicionalmente, as amostras foram submetidas ao ensaio RTFOT. Todas as amostras foram caracterizadas determinando-se um conjunto de propriedades, incluindo a viscosidade, o índice de susceptibilidade térmica, esta a partir da penetração e do ponto de amolecimento, a variação de massa em ensaios RTFOT, a composição dos sistemas e o ângulo de fase. Adicionalmente, foi feito um estudo do efeito da adição de reticulante ao CAP puro e ao CAP modificado com polímero. Tais estudos possibilitaram uma melhor compreensão do comportamento reológico desses sistemas e das interações polímero / cimento asfáltico de petróleo.

Al Hadidy e Tan Yi-qiu (2009) investigaram o uso potencial de polietileno de baixa densidade (LDPE) como um modificador do asfalto, usado como ligante em misturas especiais tipo SMA. Os resultados da pesquisa indicam que ligantes modificados apresentaram maior ponto de amolecimento, e reduziram a perda de massa no ensaio de RTFOT. Indicaram também que o PEBD atende a misturas asfálticas tipo SMA, satisfazendo a exigência de pavimento para alto desempenho.

Yeh e colaboradores (Yeh *et al.*, 2010) prepararam uma série de misturas de asfalto com PE de diferentes graus de polaridade. As amostras foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os estudos mostram que as misturas com o poli(etileno-g-anidrido maleico) - MPE apresentaram maior interação com o asfalto que as com PEBD e PEAD, devido à maior dispersão e conteúdo amorfo de MPE na matriz de asfalto. As distribuições

vistas nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) confirmaram que as misturas com polietilenos com diferentes graus de polaridade resultaram em uma dispersão de polímero na fase asfalto e que possuem certo grau de separação de fases. Os estudos reológicos indicaram também um desempenho superior a uma temperatura mais elevada, uma redução do fluxo viscoso e aumento da resistência mecânica do ligante modificado.

Manoel e colaboradores (Manoel *et al.*, 2011) mostraram que misturas de CAP com PEBD, PEAD e sacolas plásticas usadas de supermercado, à base de PEAD, nas composições de 1, 3, 5 e 7%, não apresentaram solubilidade suficiente para formar uma fase única, apresentando uma composição heterogênea com alguns grumos insolúveis. Porém, os testes reológicos dos parâmetros G^* , $\tan \delta$, $G^*/\tan \delta$ e ângulo de fase, da especificação SUPERPAVE (D6373) foram satisfatórios. Foram, também, preparadas misturas com agregados minerais utilizando a faixa granulométrica da curva “C” do DNIT, obtendo um CBUQ (cimento betuminoso usinado a quente) mais resistente a deformações permanentes. Destaca-se o fato de que os eventuais passivos ambientais gerados a partir do PE poderiam ser incorporados ao CAP sem prejuízo da qualidade do AMP. Embora o PEAD não apresente um bom retorno elástico pelo método DNER - ME 389/99, ele melhora a dureza do AMP.

Sangita e colaboradores (Sangita *et al.*, 2011) estudaram o efeito do resíduo de polímero (borracha nitrílica e polietileno em razão de 1:4) em várias propriedades mecânicas, tais como a estabilidade Marshall, fluxo, quociente Marshall, módulo de resiliência e potencial de deformação permanente de sobreposições de concreto betuminoso. Os testes mostraram uma melhoria considerável em várias propriedades mecânicas da mistura em comparação com a mistura de concreto betuminoso convencional.

Attaelmanan e coautores (Attaelmanan *et al.*, 2013) utilizaram o PEAD em diferentes proporções em peso com CAP80/100. Os testes de desempenho, incluindo estabilidade Marshall, quociente Marshall, resistência à tração, resistência à flexão e módulo de resiliência mostraram que o desempenho das misturas de asfalto modificado por PEAD são melhores do que as misturas convencionais. Os autores recomendam um teor de 5% de PEAD em peso. Nejad e colaboradores (Nejad *et al.*, 2010) mostraram que as resistências à deformação permanente e à fadiga em amostra de asfalto modificado com PEAD são maiores que em

amostras de CAP sem o polímero. Também mostraram que o PEAD diminui a sensibilidade à variação térmica do CAP e melhora a adesividade do ligante. Kalantar e coautores (2012) mostrou que polímeros reciclados se comportam de modo semelhante a polímeros virgens e que podem ser utilizados na modificação do CAP.

Zhang e coautores (Zhang *et al.*, 2013) prepararam um composto com PEAD, com diferentes teores, e também PEBD linear enxertado com anidrido maleico (PELBD-g-MAH) e SBS. Observou-se que, em comparação com amostras sem PELBD-g-MAH, a penetração e a ductilidade do asfalto modificado com PEAD / SBS foram aumentadas. Entretanto, o ponto de amolecimento e a temperatura máxima de falha foram diminuídos. Observou-se um sistema de dispersão bastante homogênea dos modificadores na matriz de asfalto por microscópio.

Vargas e colaboradores (Vargas *et al.*, 2013) modificaram um CAP 50/70 com vários tipos de PE e observaram que o ponto de amolecimento do asfalto aumentou, enquanto que o grau de penetração diminuiu. As distribuições de fases de micrografias de fluorescência mostraram que os polímeros não enxertados de polietileno não eram facilmente miscíveis com asfalto. Ainda assim, os testes reológicos mostraram uma melhora no desempenho do ligante modificado.

Nuñez e colaboradores (Nuñez *et al.*, 2014) investigaram a fadiga de CAP com PEBD e ácido polifosfórico (PPA). As misturas foram testadas na especificação SUPERPAVE e foram realizados ensaios de varredura de amplitude linear (LAS) para a fadiga e o estresse de múltipla fluência e recuperação (MSCR). Os resultados indicaram uma melhoria nas propriedades reológicas e no comportamento da fadiga, apesar dos altos graus de PG serem mantidos. Os resultados indicaram que o PPA é uma ótima alternativa para ser usado como modificador de ligante.

2.4 Propriedades físico-químicas e térmicas e parâmetros de correlação

Os métodos estimativos utilizam propriedades básicas que relacionam a sua composição química com as propriedades físico-químicas. Dentre essas propriedades pode-se destacar a

densidade, o fator de caracterização de Watson, a temperatura de ebulição, a viscosidade (método Walther/ASTM D341) (Amorim, 2005, Farah, 2006, Andrade *et al.*, 2007), a relação hidrogênio/carbono, a massa molar média (método de Goosens) (Riazi, 2005), a composição de carbono estruturado, as coordenadas críticas, o fator acêntrico, o calor específico, a pressão de vapor e a energia livre de Gibbs (Riazi, 2005) (Lee e Kesler, 1976 appud Farah 2012) e o índice de suscetibilidade térmica (Bernucci *et al.*, 2008).

A densidade relativa é a razão entre a densidade (ou massa molar) de uma substância e a densidade (ou massa molar) de uma substância de referência. O padrão brasileiro de medida é a densidade da substância a 20°C e a referência, a água a 4°C. O padrão ASTM (*American Society for Testing and Materials*) é a densidade da amostra a 15,6° C e o padrão, água, também a 15,6°C. Esta densidade, expressada pela equação (2.12) é chamada densidade relativa e a notação pode ser d_{20/4} ou d_{15,6/15,6} conforme o caso.

$$d_{20/4} = \frac{(\rho_{amostra})_{20^{\circ}C}}{(\rho_{agua})_{4^{\circ}C}} \quad (2.12)$$

O grau API, de notação °API, também chamado de densidade API, é utilizado associando-se seu valor à quantidade de frações pesadas no petróleo. Quanto menor o °API, mais pesada é a fração. Os métodos utilizados para determinar a densidade a 20/4° C e a densidade °API de substâncias líquidas, são normatizados pela MB104 e ASTM D287 com reprodutibilidade de ±0,004 e ±0,5 respectivamente, onde define-se:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,50 \quad (2.13)$$

A correlação entre a densidade 20/4° C e 15,6° C pode ser vista nas equações (2.14 a 2.17) (Farah e Lage, 2012):

$$d_{20/4} = -0,0166d_{15,6/15,6}^2 + 1,0311d_{15,6/15,6} - 0,0182 \quad (2.14)$$

válida para 0,644 ≤ d_{15,6/15,6} ≤ 0,934

$$d_{20/4} = 1,2394d_{15,6/15,6}^3 - 3,7387d_{15,6/15,6}^2 + 4,7524d_{15,6/15,6} - 1,2566 \quad (2.15)$$

válida para 0,934 ≤ d_{15,6/15,6} ≤ 1,060

$$d_{15,6/15,6} = 0,0156d_{20/4}^2 + 0,9706d_{20/4} + 0,0175 \quad (2.16)$$

válida para 0,644 ≤ d_{20/4} ≤ 0,931

$$d_{15,6/15,6} = 0,0638d_{20/4}^2 + 0,8769d_{20/4} + 0,0628 \quad (2.17)$$

válida para $0,931 \leq d_{20/4} \leq 1,060$

Os parâmetros de viscosidade podem ser utilizados para o cálculo de frações de petróleo (Amorim, 2005; Farah, 2006; Andrade *et al.*, 2007). A viscosidade cinemática ou absoluta representa a capacidade de escoamento, varia mais com o tamanho da molécula, expresso pelo número de átomos de carbono ou massa molar, ou temperatura de ebulição do que com a natureza das frações de petróleo. Quanto maiores esses parâmetros, maiores serão as viscosidades cinemática e absoluta (Farah e Lage, 2012).

A equação empírica de Walther modificada e normatizada pela ASTM D341 (equações 2.18 a 2.20), determina os fatores que podem ser utilizados para extrapolação de viscosidade, a partir de valores cinemáticos, é aplicada em frações de petróleo e é largamente utilizada como equação de previsão de composição na engenharia de processamento. Os fatores “A” e “B” são encontrados a partir da medida da viscosidade do produto em duas temperaturas distintas. Para determinação da viscosidade da mistura de produtos de petróleo também se pode utilizar essa norma. Embora a norma não cite referências sobre o caráter Newtoniano das amostras ensaiadas, alguns autores indicam que essa equação tem boa previsão para amostras Newtonianas, ou amostras que apresentem regiões Newtonianas. Por exemplo: o asfalto a temperatura ambiente é um produto não newtoniano, porém, em temperaturas acima de 100° C, apresenta comportamento newtoniano, e neste exemplo, a extrapolação para altas temperaturas seria recomendada. A equação é dada da seguinte forma:

$$\log \log z = A - B \log T \quad (2.18)$$

$$z = \eta + 0,7 + C - D + E - F + G - H \quad (2.19)$$

$$\eta = 10^{10^{A - B \log T} - 0,7} \quad (\text{simplicando para o CAP}) \quad (2.20)$$

em que

$$C = \exp(-1,14883 - 2,65868\eta)$$

$$D = \exp(-0,0038138 - 12,5645\eta)$$

$$E = \exp(5,46491 - 37,6289\eta)$$

$$F = \exp(13,0458 - 74,6851\eta)$$

$$G = \exp(37,4619 - 192,643\eta)$$

$$H = \exp(80,4945 - 400,468\eta)$$

Os parâmetros C, D, E, F, G e H são iguais a zero de acordo com os limites seguintes:

C = 0	para $\eta > 2,0 \text{ mm}^2/\text{s}$
D = 0	para $\eta > 1,65 \text{ mm}^2/\text{s}$
E = 0	para $\eta > ,90 \text{ mm}^2/\text{s}$
F = 0 e G = 0	para $\eta > 0,30 \text{ mm}^2/\text{s}$
H = 0	para $\eta > 0,24 \text{ mm}^2/\text{s}$

Desenvolvendo, tem-se:

$$A = \frac{\log \log z_2 \log T_1 - \log \log z_1 \log T_2}{\log T_1 - \log T_2} \quad \text{e} \quad B = \frac{\log \log Z_2 - \log \log Z_1}{\log T_1 - \log T_2}$$

em que A e B são fatores da natureza da substância, T = temperatura em °K, z = viscosidade cinemática mm²/s; z = $\eta +$ fatores de acordo com a faixa da viscosidade. Para viscosidade acima de 2 cSt, os fatores C, D, E, F, G e H são iguais a zero, como ocorrem no CAP então $z = (v+0,7)$ representa a viscosidade cinemática da fração.

“O parâmetro “A” representa $(\log(\log(z)))_{T \rightarrow 1k}$, quando a temperatura tende a 1 °K, e mostra o tipo de variação que a viscosidade tem com o número de átomos de carbono na molécula, e está ligado ao tamanho da molécula representando forças de repulsão. O parâmetro “B”, que representa a variação da viscosidade com a temperatura, depende principalmente do tipo da molécula, representando as forças de atração, sendo tanto menor quanto for a variação da viscosidade com a temperatura. Assim, estes parâmetros são característicos de cada substância e indicadores excelentes para caracterizar frações de petróleo, estando relacionados ao tamanho e tipo dos hidrocarbonetos presentes no petróleo e frações. A relação A/B, representa o logaritmo da temperatura na qual valor da variável “z” é igual a 10 mm²/s, indicando que quanto maior for a variação da viscosidade com a temperatura, maior será a temperatura em que o valor “z” será igual a 10 mm²/s” (Farah e Lage, 2012).

Além disto, os parâmetros A e B são utilizados em vários cálculos de correlações das propriedades. A relação $^{\circ}\text{API} \div (A/B)$, chamada de “Índice de Farah”, permite avaliar e classificar diversos tipos de petróleo, frações e resíduos por classes de hidrocarbonetos de acordo com a proposta de Tissot e Welthe (Tissot e Welthe, 1978, apud Farah, 2012), conforme Tabela 2.7.

Tabela 2-7: Classificação de Petróleos e frações sugerida utilizando a relação $^{\circ}\text{API} / (A/B)$

$^{\circ}\text{API} (A/B)$	Tipo
Maior que 14	Parafínico
Entre 12 e 14	Parafínico – Naftênico
Entre 10 e 12	Naftênico
Entre 8 e 10	Aromático - intermediário
Entre 6 e 8	Aromático - Naftênico
Menor que 6	Aromático - Asfáltico

Fonte: Farah e Lage, 2012

A variação da viscosidade com a temperatura depende do tamanho da molécula e do seu tipo, pois os hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos apresentam diferentes perfis de variação. Os aromáticos apresentam a maior variação, enquanto os parafínicos a menor. Como o $^{\circ}\text{API}$ é maior para os parafínicos e menor para os aromáticos, a razão densidade/viscosidade será maior para as parafínicos e menor para os aromáticos.

A relação carbono-hidrogênio (C/H) é utilizada como indicativo do tipo de hidrocarboneto predominante na fração de petróleo e para cálculos de reações de combustão. Ela é obtida a partir de dados de análise elementar onde se determina o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e metais. A norma de referência é a ASTM D5291, com faixa de utilização entre 75 e 87% em massa de carbono, de 9 a 16% em massa de hidrogênio e de 0,1 a 25% em massa de nitrogênio. Existem métodos estatísticos que correlacionam esses valores com as propriedades das frações. Para o CAP, a relação apresenta valores entre 6,2 e 9,0, indo do CAP tipo parafínico para o CAP aromático.

Para o cálculo da relação carbono-hidrogênio de frações pesadas pelo método ASTM D5291, Farah e Lage (2012) propuseram uma equação (eq 2.21) com base nos parâmetros A e B da equação Walther-ASTM. Essa correlação foi obtida a partir de dados de resíduo de diversos tipos de petróleos com relação a C/H, dentro das condições estabelecidas. A relação é válida para frações pesadas, cuja relação C/H esteja entre 6,4 e 8,6; PIE entre 345 e 580° C; $^{\circ}\text{API}$ entre 4 e 27; viscosidade a 100° C entre 7 e 30000mm²/s

$$\ln(C/H) = 1,564 + 0,216\left(\frac{A}{B}\right) - 0,012(^{\circ}\text{API}) + 0,006\left(\frac{^{\circ}\text{API}}{A/B}\right) \quad (2.21)$$

em que A e B são parâmetros da equação Walther-ASTM D341

O conhecimento da composição química do asfalto é importante para entender como se processam as modificações no asfalto. Uma vez que o CAP tem inúmeros compostos, pode-se recorrer mais uma vez aos modelos calculados para prever os percentuais de carbono saturados e aromáticos. Consideram-se aromáticos os hidrocarbonetos que possuem pelo menos um anel aromático, naftênicos aqueles que possuem pelo menos um anel naftênico, e parafínicos os que não possuem nenhum tipo de anel.

É importante lembrar que os métodos de cálculos nem sempre representam adequadamente os hidrocarbonetos presentes devido à existência de frações diferentes daquelas usadas para validar os métodos de cálculo obtidos por métodos experimentais. Isso ocorre principalmente quando se tem naturezas químicas de diferentes composições de petróleo. Dois pontos importantes chamam a atenção: o primeiro é que as frações pesadas possuem as maiores variações de composição química e a menor disponibilidade de dados experimentais e o segundo é que hidrocarbonetos com mais que 30 átomos de carbono, em especial poliaromáticos, também não dispõem de valores experimentais. Em geral o teor de carbono saturado é determinado por RMN (Ressonância Magnética Nuclear).

Deve-se observar que existe uma diferença importante entre a porcentagem de carbono aromático (aromaticidade) e a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos, que é definida como o total de substâncias que possuem pelo menos um anel aromático na sua estrutura química. Segundo Lee (Lee *et al.*, 1986, apud Farah e Lage, 2012), teores de carbono aromático entre 16% e 35% podem corresponder, dependendo do tamanho da cadeia naftênica ou parafínica associada, a cerca de 37% a 70% de hidrocarbonetos aromáticos, respectivamente. Isto mostra que a presença desses hidrocarbonetos nas frações pesadas é bastante elevada, principalmente os poliaromáticos, sendo seus teores dependentes do petróleo de origem.

Estes fatos são evidenciados principalmente quando se compara diversos tipos de frações pesadas de diferentes origens, porém, a utilização de dados comparativos e estimados a partir da mesma origem tem menor variabilidade de dados. Neste trabalho, as composições de asfalto com polímeros foram realizadas em uma mesma base de dados, com um mesmo CAP em todas as concentrações, o que permite estimar os valores de carbonos aromáticos e analisá-los como valores referenciados ao CAP original. A utilização dos métodos de cálculos para

fins comparativos é baseada em propriedades físicas. Para o CAP, as composições podem ser calculadas pelas equações (2.22 a 2.24), utilizando os parâmetros de Walther-ASTM, considerando as limitações segundo as quais as equações foram desenvolvidas.

- O teor de carbono saturado entre 60 e 90%.
- A relação C/H entre 6,4 a 8,6.
- O ponto inicial de destilação entre 345 e 580° C.
- API entre 4 e 27.
- Viscosidade a 100° C entre 7 e 30000 mm²/s

$$\%C_{sat} = 197,948 + 21,771 \frac{A}{B} - 186,023 d_{15,6/15,6} \quad (2.22)$$

$$\%C_{sat} = 69,391 + 1,9502 \frac{^{\circ}API}{(A/B)} - 1,509(\%S) + 0,465(\%Asf) \quad (2.23)$$

$$\%C_{Aro} = 100 - \%C_{sat} \quad (2.24)$$

em que: C_{sat} = Carbono saturado; C_{Aro} = Carbono aromático %S = percentagem em massa de enxofre e asfaltenos $d_{15,6/15,6}$ = densidade a 15,6° C; A e B são parâmetros Walther-ASTM D341; % Asf = teor de asfaltenos

É possível prever uma classificação das frações pesadas do petróleo a partir do teor de carbono aromático utilizando o Índice de Farah pelos parâmetros A e B, conforme apresentado na Figura 2-10. Vale lembrar que o índice de Farah é dado por $[^{\circ}API/(A/B)]$.

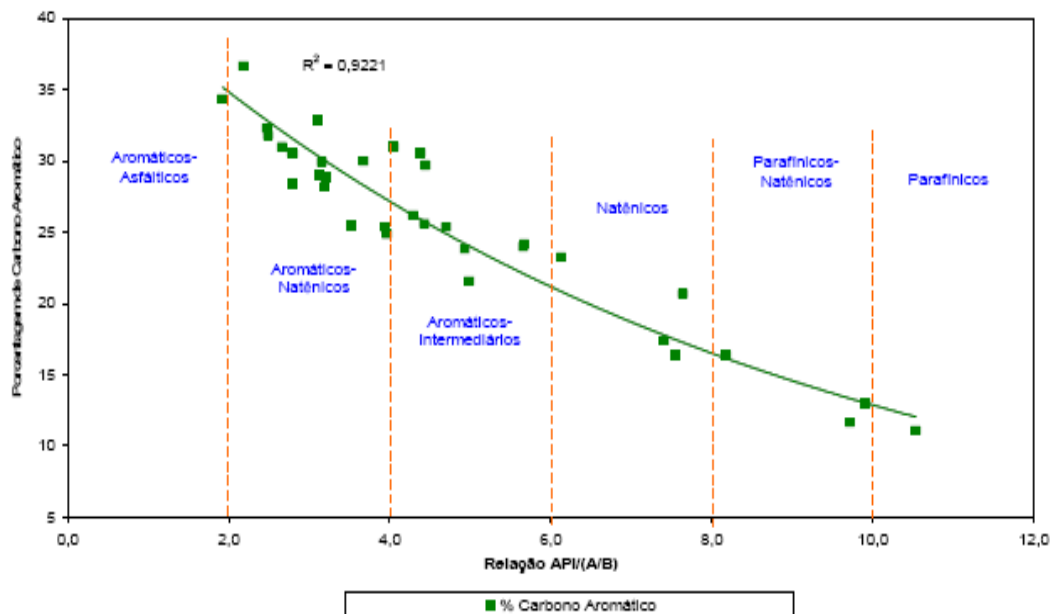


Figura 2-10: Classificação das frações pesadas pelo índice de Farah e o carbono aromático (Farah e Lage , 2012)

O fator acêntrico, definido por Pfizer (Pfizer, 1955 – apud Bernucci *et al*, 2008), é uma grandeza não mensurável diretamente, que é utilizada como terceiro parâmetro, além da temperatura crítica e da pressão crítica para aplicação do princípio dos estados correspondentes. Para o cálculo do fator acêntrico é necessário utilizar as coordenadas pseudocríticas, as quais podem ser obtidas por quaisquer métodos de cálculo, independente do método sugerido para o cálculo do fator acêntrico.

O método de Lee-Kesler (Lee e Kesler, 1976, apud Farah, 2006) apresenta equações para frações leves e pesadas de petróleo. Para as frações pesadas onde o $(PEMM / T_{pc}) \geq 0,8$, massa molar acima de 280 e número de átomos de carbono acima de 20, Lee e Kesler sugerem a equação (2.25):

$$\varpi = -7,904 + 0,1352K_{API} - 0,007465K_{API}^2 + 8,359 \frac{PEMM}{T_{pc}} + (1,408 - 0,01063K_{API}) \frac{T_{pc}}{PEMM} \quad (2.25)$$

Em que: ϖ = fator acêntrico; PEMM = Ponto de ebulição médio molar (°R) por Watson, T_{pc} = Temperatura pseudo crítica R; K_{API} = fator do grau API;

A pressão de vapor não é uma propriedade comum de se medir no CAP, porém, pode-se prever essa propriedade, a 163°C, visando entender o processo de envelhecimento a curto prazo pelo RTFOT. Maxwell e Bonnell (Maxwell e Bonnell, 1955, apud Farah e Lage, 2012) propuseram um procedimento para determinação da pressão de vapor de frações estreitas, que é recomendado pela API (“Technical Data Book on Petroleum Refining”), nos casos em que se deseja estimar o fator acêntrico para cálculos das propriedades dos pseudocomponentes. A determinação é feita por meio do conceito do fator acêntrico, uma vez que não é possível medir a pressão de vapor no CAP durante o envelhecimento. Pode-se estimar esse valor em KPa, seguindo a equação (2.26) proposta por Pfizer (Pfizer, 1995, apud Farah e Lage, 2012)

$$\varpi = -\log\left(\frac{P_v}{P_c}\right) - 1 \Rightarrow \quad (2.26)$$

$$P_v = \exp(\log P_c - \varpi + 1)$$

em que: ϖ = fator acêntrico; P_c = Pressão crítica (KPa); P_v = Pressão de vapor (KPa);

Donke e coautores (Donke *et al*, 2000), utilizou a equação de Arrhenius para propor o envelhecimento termo oxidativo do CAP por difusão de O₂ (Equação 2.2), onde a equação da taxa de reação (r_{CA}) pode ser reescrita com base na teoria de Eyring como equação (2.27):

$$r_{CA} = \frac{K_b T}{h} \exp \left(\frac{-\Delta \bar{G}^\#}{RT} \right) \quad (2.27)$$

em que: r_{CA} = taxa de reação; K_b = Constante de Boltzmann, T = temperatura K; h = constante de Planck; R = Constante universal dos gases, e $\Delta \bar{G}^\#$ = energia livre de ativação

2.5 Algumas propriedades de caracterização do cimento asfáltico de petróleo

O IST, Índice de Suscetibilidade Térmica é adimensional e obrigatório nas especificações brasileiras de asfaltos, e significa fisicamente a sensibilidade do asfalto às variações térmicas. É calculado a partir dos ensaios de penetração e ponto de amolecimento. Os valores aceitáveis das especificações brasileiras para asfaltos variam entre -1,5 e +0,7. Valores maiores que +1 indicam asfaltos oxidados, isto, é pouco sensíveis a elevadas temperaturas e quebradiços a baixas temperaturas; e valores menores que -2 indicam asfaltos muito sensíveis à temperatura. O IST pode ser calculado pela Equação 2.28 (Bernucci *et al*, 2008):

$$IST = \frac{500 \log_{penetração} + 20(P_{amolecimento}) - 1951}{120 - 50 \log_{penetração} + P_{amolecimento}} \quad (2.28)$$

O ensaio de penetração é base das especificações do asfalto. A penetração é medida em décimos de milímetro (dmm) e corresponde à profundidade alcançada por uma agulha padronizada e normalizada pelo método ASTM D5, quando 100 gramas de carga são aplicadas por um tempo de 5 segundos a 25°C, representando empiricamente a consistência do asfalto. Quanto maior a penetração, menor a consistência.

O ponto de amolecimento é um ensaio empírico constante das especificações brasileiras de asfaltos, e é utilizado no cálculo do IST. Como o asfalto não possui a propriedade de fusão definida, o ponto de amolecimento corresponde à temperatura em que ele flui quando sua consistência permite a passagem de uma esfera de dimensões definidas atravessar um disco de asfalto. Ele indica a temperatura a partir da qual o CAP pode ser utilizado como fluido.

3 METODOLOGIA

O presente trabalho foi conduzido em três etapas. Na primeira etapa, foram feitas misturas de CAP com PEAD e com PEBD, nas concentrações de 1, 3, 5 e 7% (m.m^{-1}), e todos os sistemas foram caracterizados reológica e físico-quimicamente. Nessa etapa, foi preparada, ainda, uma mistura de CAP com poli(estireno-co-butadieno-co-estireno) - SBS, na concentração de 4% m.m^{-1} . Este AMP, utilizado como referência, foi submetido aos ensaios reométricos. A razão pela escolha do SBS como referência se deve ao fato do SBS ser o polímero mais utilizado na modificação do CAP em uma concentração em torno de 4%, e ter grande aceitação na engenharia de pavimentação. Essa etapa teve por objetivo o estudo do comportamento físico-químico e reológico do CAP modificado com dois polímeros termoplásticos, quimicamente similares mas morfologicamente diferentes, e que representam a maior demanda de polímeros no mundo e, portanto, constituem o maior passivo ambiental na área.

Na segunda etapa, foram feitas misturas de CAP com sete “grades” diferentes de PEBD, nas concentrações de 2 e 6%. Quatro dos sete “grades” eram PELBD. Da mesma forma, todos os sistemas foram caracterizados físico-quimicamente e por meio de ensaios reométricos. Essa etapa teve por objetivo o estudo do comportamento físico-químico e reológico do CAP modificado com o polietileno de baixa densidade e com o polietileno linear de baixa densidade, todos com diferentes propriedades, incluindo índice de fluidez e cristalinidade, dentre outras, constituindo os diferentes “grades”. Tal estudo visou contribuir para o melhor entendimento das interações CAP-polímero e o consequente efeito no comportamento reológico dos AMPs obtidos. Para complementar a análise e discussão dos resultados obtidos nas etapas 1 e 2, todos os polímeros utilizados, em ambas as etapas, foram caracterizados por meio de calorimetria exploratória diferencial – DSC, para a determinação do grau de cristalinidade de cada um deles.

Na terceira etapa, foi feito um estudo do envelhecimento do CAP. Para tanto, visando o entendimento do processo de envelhecimento a curto prazo do CAP, foram realizados ensaios variando o tempo de análise de 20 a 160 minutos no primeiro momento, sabendo que o tempo padrão do ensaio (Norma ASTM D2872) é de 85 minutos. No segundo momento foi adicionado um percentual de extrato aromático (RARO), variando de 2 a 14%, e

envelhecimento novamente as amostras no tempo padrão do ensaio (85 minutos). As amostras foram analisadas em algumas propriedades térmicas, correlacionando-os com o teor de aromáticos no CAP. A partir desses ensaios de envelhecimento, foram feitas várias considerações preliminares visando a construção de um modelo preditivo do envelhecimento do CAP.

3.1 Cimento asfáltico de petróleo

O CAP utilizado neste trabalho foi o CAP 50/70 proveniente da Refinaria Gabriel Passos (REGAP), localizada na cidade de Betim, em Minas Gerais. Na preparação das misturas não houve qualquer tratamento posterior ao recebimento. Para os estudos foram utilizados os CAP's cujas características são mostradas caracterizados na Tabela 4-2, denominados CAP Base 0 (CAP 50/70), CAP Base 1 (CAP 50/70), CAP Base 2 (CAP < 30/45) e Base 3 (CAP 30/45).

3.2 Polímeros

Foram utilizados polietileno de baixa densidade, polietileno de alta densidade, ambos fornecidos pela empresa Polietilenos, copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS - Kraton) e sete “grades” de polietileno de baixa densidade, sendo quatro de polietileno linear de baixa densidade, fornecidos pela Braskem. Todos os polímeros foram utilizados na forma de “pellets” com diâmetro entre 2 e 4mm, e foram utilizados como recebidos.

Os sete “grades” de PEBD fornecidos pela Braskem foram os seguintes:

- Polietileno Linear de Baixa Densidade LF320
- Polietileno Linear de Baixa Densidade HC1828
- Polietileno Linear de Baixa Densidade MR435UV
- Polietileno Linear de Baixa Densidade RD34U3
- Polietileno de Baixa Densidade PB208
- Polietileno de Baixa Densidade TU3001
- Polietileno de Baixa Densidade TN7006

Todos os polímeros utilizados, tanto na etapa 1, quanto na etapa 2, foram caracterizados por meio de calorimetria exploratória diferencial – DSC, determinando-se o grau de cristalinidade de cada um deles, a partir dos parâmetros térmicos obtidos.

Foi utilizado um equipamento Shimadzu DSC-60, com a programação de temperatura de ambiente até 200°C, razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, nitrogênio como gás de arraste, a uma taxa volumétrica de 50mL.min⁻¹, porta-amostra de alumínio e massa da amostra de 9,6 a 10,0mg.

3.3 Preparação das amostras de asfaltos modificados com polímeros

Para o estudo da etapa 1, foram preparadas oito amostras, sendo quatro com PEBD, nas concentrações de 1, 3, 5 e 7%, relativamente à massa de CAP, e quatro com PEAD, nas mesmas concentrações. As misturas foram feitas no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Conforme dito, empregou-se o CAP Base 0, e efetuou-se a mistura com o PEBD na temperatura de 160°C, e, com o PEAD, na temperatura de 180°C. Cumpre destacar que a escolha das temperaturas de mistura foi determinada por um compromisso entre três parâmetros: temperatura de fusão do polímero, temperatura de fluidização do CAP e temperatura de degradação do CAP. Utilizou-se um agitador mecânico tipo hélice, IKA RW 20, da WERKE GMBH, mostrado na Figura 3.1, a uma rotação de 1.200rpm e um tempo de 2 horas de incorporação para todos os polímeros.

Para o estudo da etapa 2, utilizando-se o mesmo agitador, nas mesmas condições (rotação e tempo), foram preparadas quatorze amostras em duas diferentes concentrações (2 e 6%, relativamente à massa de CAP), com cada um dos sete “grades” de PEBD, empregando-se CAP Base 1 e temperatura de mistura de 165°C.



Figura 3-1: Fotografia do reator utilizado para a preparação das misturas

Foram realizados os seguintes ensaios de caracterização físico-química, nas amostras de CAP puro (Base 0 e Base 1) e nos AMPs, conforme normas ASTM: penetração (D5), ponto de amolecimento (D36), índice de susceptibilidade térmica – IST (X018), densidade 15,6/15,6°C, densidade relativa a 20/4°C (D70), viscosidade Brookfield a 135, 150 e 177°C (D4402), envelhecimento pelo RTFOT (D5, D36, D113, D2872), ductilidade (D113) e solubilidade em tricloroetileno (D2042). Adicionalmente, foi avaliada a “aparência” de cada uma das misturas obtidas, qualificando-as como S (solúveis) ou PS (parcialmente solúveis), e foram feitos cálculos de % de carbono aromático (eq 3.4).

Foram, também, realizados ensaios reométricos, em todas as amostras (CAP puro e AMPs), utilizando-se reômetro de cisalhamento dinâmico da TA Instruments, modelo ARG2, com base no método AASHTO T315 (“American Association of State Highway and Transportation Officials”). As temperaturas determinadas para os testes estão de acordo com a especificação SUPERPAVE (ASTM D6373) do programa SHRP (Strategic Highway Research Program - USA), variando de 52 a 82°C, a uma frequência de 10rad.s⁻¹, com molde de espessura de 1mm, geometria de placas paralelas de 25mm de diâmetro e com distância entre as placas (*gap*) de 1000µm (Bringel *et al.*, 2005).

Para os ensaios reométricos, foi preparada, também, uma amostra de AMP com 4% (m.m⁻¹) de poli(estireno-co-butadieno-co-estireno) - SBS. Como o SBS é o polímero mais utilizado no Brasil na modificação de asfaltos, esta amostra foi introduzida para fins de comparação com os AMPs de PE.

Equações (3.1) a (3.4) usadas para o cálculo de grau API e % de carbono aromático são:

$$\log \log z = A - B \log T \quad (3.1)$$

$$^{\circ}API = \frac{1415}{d_{15,6/15,6}} - 131,50 \quad (3.2)$$

$$IST = \frac{500 \log_{\text{penetração}} + 20(P_{\text{analécimen to}}) - 1951}{120 - 50 \log_{\text{penetração}} + P_{\text{analécimen to}}} \quad (3.3)$$

$$\%C_{\text{aro}} = 100 - \left(197,948 + 21,771 \frac{A}{B} - 186,023 d_{15,6/15,6} \right) \quad (3.4)$$

em que, A e B são parâmetros da viscosidade (ASTM D341), z = fator da viscosidade cinemática (cSt) e API = grau API., T = temperatura K, d_{15,6/15,6} = densidade relativa a 15,6/15,6° C; % C_{aro} = percentual de carbono aromático

3.4 Ensaios de envelhecimento do cimento asfáltico de petróleo

Para o estudo do envelhecimento do CAP, amostras de CAP Base 1 e Base 2 foram submetidas ao ensaio RTFOT, método ASTM D2872 – RTFOT, variando-se o tempo de 20 a 160min, com intervalo de 20 minutos, para o CAP Base 1, e de 35 a 125min, com intervalo de 30 minutos, para o CAP Base 2, observando-se a variação da massa e o aumento da viscosidade. Posteriormente, foram feitos testes, conforme o mesmo método, ASTM D2872 – RTFOT, adicionando-se às amostras de CAP Base 2 e Base 3, um subproduto do processo de craqueamento catalítico, denominado RARO (extrato aromático), e observando-se, por um tempo de 85 minutos, o efeito do envelhecimento em algumas propriedades térmicas, como entropia, entalpia, fator acêntrico, energia livre de Gibbs, e energia de vaporização, correlacionando-as com o teor de aromáticos no CAP. Ao CAP Base 2, as concentrações adicionadas de RARO variaram de 3,8 a 12% (m.m⁻¹) e, ao CAP Base 3, variaram de 2 a 14% (m.m⁻¹). Os cálculos das propriedades térmicas analisadas estão descritos no anexo 1.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho são discutidos a seguir.

4.1 *Caracterização dos polímeros por DSC (etapa 1)*

As curvas DSC para o PEAD e para o PEBD, utilizados na etapa 1, são apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2.

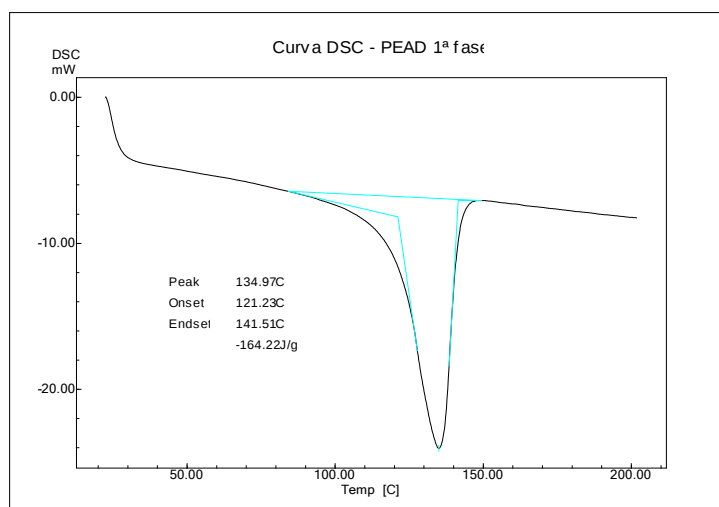


Figura 4-1: Curva DSC para o PEAD, utilizado na etapa 1

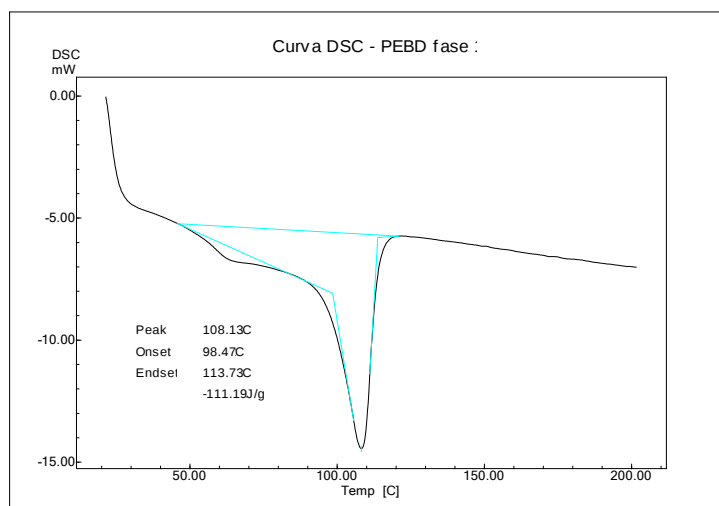


Figura 4-2: Curva DSC para o PEBD utilizado na etapa 1

Na Tabela 4.1, são apresentados os dados térmicos relativos aos ensaios de DSC, para os polímeros utilizados na etapa 1, sendo T_f a temperatura de fusão cristalina, ΔH_f a entalpia de fusão e χ o grau de cristalinidade .

Tabela 4-1: Dados térmicos relativos aos ensaios de DSC (polímeros utilizados na etapa 1)

Polímero	T _f (°C)	ΔH _f (J.g ⁻¹)	χ (%)
PEAD	135	164	57
PEBD	108	111	38

ΔH_f (PE-100% cristalino)= 289J.g⁻¹

O grau de cristalinidade dos polímeros é determinado pela razão entre a entalpia de fusão do polímero e a entalpia de referência (polímero 100% cristalino). Observa-se que o PEAD possui temperatura de fusão e grau de cristalinidade significativamente superiores àqueles do PEBD, como era esperado.

4.2 Caracterização físico-química dos CAPs utilizados

Na Tabela 4.2, são apresentados os resultados da caracterização físico-química dos CAPs utilizados nas três etapas.

Tabela 4-2: Caracterização dos CAPs utilizados

Característica	Método ASTM	CAP Base 0	CAP Base 1	CAP Base 2	CAP Base 3	Unidade
Penetração	D 5	53	51	27	33	0,1 mm
Ponto de amolecimento	D 36	50	50,5	60	53	°C
Viscosidade Brookfield 135°C-SP21 20RPM	D 4402	342	383	530,7	429,2	cP
Viscosidade Brookfield 150°C-SP21	D 4402	170	191	241,5	214,1	cP
Viscosidade Brookfield 177°C-SP21	D 4402	65	72	89,9	76,74	cP
RTFOT – Ductilidade a 25° C	D 113	>150	>150	>150	>150	cm
RTFOT – Variação em % de massa	D 2872	-0,075	-0,058			%
Ductilidade a 25° C	D 113	>150	>150	>150	>150	cm
Solubilidade no Tricloroetileno	D 2042	99,9	99,9	99,9	99,9	% mm
Índice de Suscetibilidade Térmica	X 018	-1,1	-1,1	-0,33	-1,36	-
Densidade Relativa a 20/4° C	D 70	1,0050	1,0050	1,0073	1,0050	-

4.3 Caracterização físico-química das misturas CAP / polímeros (etapa 1)

Os resultados da caracterização físico-química do CAP puro e dos AMPs obtidos na etapa 1 estão reportados na Tabela 4.3.

Tabela 4-3: Resultados dos ensaios físico-químicos relativos à etapa 1

Propriedade	CAP Base 0	PEAD 1%	PEAD 3%	PEAD 5%	PEAD 7%	PEBD 1%	PEBD 3%	PEBD 5%	PEBD 7%
Temperatura da composição do AMP (°C)		180	180	180	180	160	160	160	160
Penetração (mm ⁻¹)	53	44	45	22	11	52	43	35	34
Pto de amolecimento (°C)	50,0	54,2	53,1	59,2	75,3	51,1	55,1	72,3	71,8
IST - Índice de susceptibilidade térmica	-1,06	-0,49	-0,69	-0,85	0,45	-0,83	-0,35	2,32	2,18
Densidade 15,6/15,6°C (mg.L ⁻¹)	1,0085	1,0076	1,0045	1,0042	1,0034	1,0071	1,0064	1,0050	1,0026
Visc 135°C (cp) 20rpm	342	403	530	850	1117	412	604	865	955
Visc 150°C (cp) 130rpm	170	200	232	557	799	169	300	425	464
Visc 177°C (cp) 215rpm	65,0	77,0	81,0	218	352	82,0	119	170	175
Carbono aromático (%)	30,24	29,89	29,45	27,58	26,12	29,69	29,17	28,54	28,15
Aparência		S	SP	SP	SP	S	S	S	S

S = solubilizado; SP = solubilizado parcialmente

É importante ressaltar que não existe norma de referência para a descrição da “aparência” em CAP. A denominação de solubilização parcial (SP), observada na Tabela 4.3, refere-se à formação de grumos dispersos uniformemente na superfície da mistura quando a composição CAP/polímero é resfriada até a temperatura ambiente. Em altas temperaturas e durante o processo de mistura, este fato não é observado. Os dados experimentais indicam que o PEBD é mais “solúvel” no CAP que o PEAD. Ele possui cadeias ramificadas longas e é pouco solúvel em solventes polares, o que pressupõe que o PEBD solubilizaria nas frações apolares (maltenos) do CAP. O PEAD possui baixo teor de ramificação, e não é solúvel em nenhum solvente na temperatura ambiente, apesar do xileno causar efeito de expansão. Em altas temperaturas, o PEAD é solúvel em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (Coutinho *et al*, 2003). Tendo como referência os parâmetros de solubilidade de Hildebrand, esperava-se que as frações aromáticas do CAP, que apresentam parâmetros de solubilidade δ entre 9,2 e 11 cal^{1/2}/cm^{3/2}, ou as frações de saturados que apresentam δ entre 8,5 e 9,8 cal^{1/2}/cm^{3/2}, pudessem solubilizar o PEAD que apresenta δ de 9,2 cal^{1/2}/cm^{3/2} (Tabela 2.5, item 2.3). Ou, ainda, a adição de NPA deveria ser suficiente para tal, mas isto não ocorreu, o que sugere a existência de outros fatores determinantes para essa solubilidade.

Uma das razões para a formação desses grumos nos AMPs pode estar relacionada com a característica intrínseca do PEAD de se cristalizar facilmente. Durante o processo de resfriamento lento da mistura, parte do PEAD não solubilizado nas frações do CAP pode ter se recristalizado e, como esse polímero possui densidade menor que a do CAP, a

recristalização se dá na superfície, formando os grumos observados nas misturas com 3, 5 e 7% de polietileno de alta densidade. No caso do AMP com 1% de PEAD acredita-se que a pequena quantidade desse polímero presente na mistura não foi suficiente para causar o efeito macroscópico observado para as amostras mais concentradas. Já para o polietileno de baixa densidade, cujo grau de cristalinidade é bem menor do que o do PEAD, todas as amostras se mostraram solúveis. Estudos efetuados com PEAD e PEBD com diferentes graus de cristalinidade (χ) e com copolímeros com baixo grau de cristalinidade ou amorfos, como o EVA (copolímero etileno-acetato de vinila), SBR (copolímero estireno-butadieno) e SBS (copolímero estireno-butadieno-estireno) mostraram que quanto menor o grau de cristalinidade dos polímeros, maior a sua solubilidade no CAP. Na Tabela 4.4 pode-se observar a associação entre o caráter cristalino do polímero e a sua solubilização no CAP.

Tabela 4-4: Correlação entre grau de cristalinidade e solubilização no CAP (experimental)

Polímero	Cristalinidade (%)	Observação da literatura
PEAD	75 a 95	Formação de grumos na superfície do AMP
PEBD	40 a 60	Forma leve película na superfície do AMP quando em alta concentração, e solubiliza-se totalmente em baixas concentrações.
EVA	30 a 50	Solubiliza-se totalmente
SBR	Amorfo	Solubiliza-se totalmente
SBS	Amorfo	Solubiliza-se totalmente

Os resultados apresentados na Tabela 4.3, referentes aos AMPs obtidos com PEAD e PEBD, nas quatro concentrações especificadas, são mostrados nas Figuras 4.3 a 4.5.

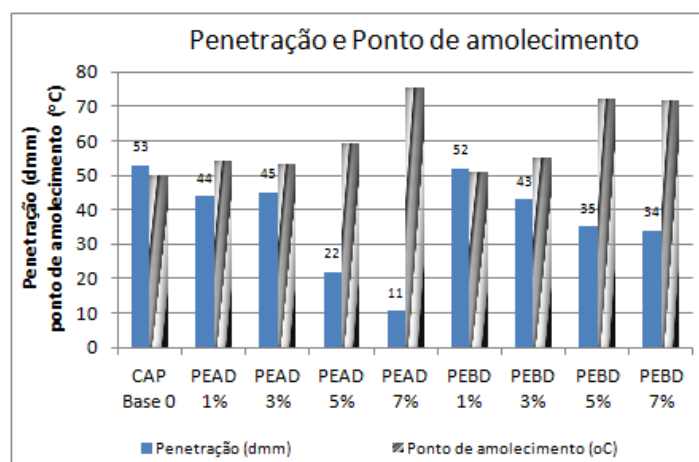


Figura 4-3: Penetração e do ponto de amolecimento em função concentração de polímero

A partir dos dados da Tabela 4.3 e da Figura 4.3, observa-se que, para ambos os polímeros, há uma diminuição no valor da penetração - uma medida indireta da consistência do ligante - e um aumento no ponto de amolecimento, comparativamente ao CAP puro. E, ainda, tais variações são função da concentração de polímero. Quanto maior a concentração, mais significativos são os efeitos. Tais resultados para a penetração e para o ponto de amolecimento, são consistentes, considerando-se que, em um sistema multifásico, como já dito, o polímero funciona muito mais como uma carga, absorvendo em sua estrutura parte da fase malteno, responsável pelo comportamento elástico do CAP. A estrutura desses polímeros, com a presença de regiões cristalinas, favorece esse comportamento. Observa-se que o efeito da adição do polímero na diminuição do valor da penetração é mais pronunciado no caso do PEAD que, como dito, apresenta um teor de cristalinidade significativamente mais elevado do que o PEBD (57% para o PEAD e 38% para o PEBD). Enquanto para o PEBD a variação máxima no valor da penetração (em relação ao CAP puro) é de 19mm^{-1} (53 para 34mm^{-1}), para o PEAD essa diferença é de 42mm^{-1} (53 para 11mm^{-1}). Tais resultados sugerem que esses AMPs podem apresentar bom desempenho relativamente à deformação permanente e à susceptibilidade do ligante ao afundamento de trilha de roda (D'Antona e Frota, 2011). A análise dos resultados apresentados na Tabela 4.3 e Figura 4-4, relativos à viscosidade, mostram o efeito da adição do polímero na viscosidade, efeito este que é função da concentração do PEAD e do PEBD e da temperatura. Todas as equações que estabelecem a relação entre a viscosidade intrínseca de sistemas viscoelásticos, como é o caso do CAP e dos polímeros, com a temperatura e com a concentração, mostram uma maior sensibilidade à temperatura. Portanto, os resultados obtidos, para todos os sistemas, mostrando que o efeito da temperatura na viscosidade é muito mais significativo que o efeito da concentração, são consistentes.

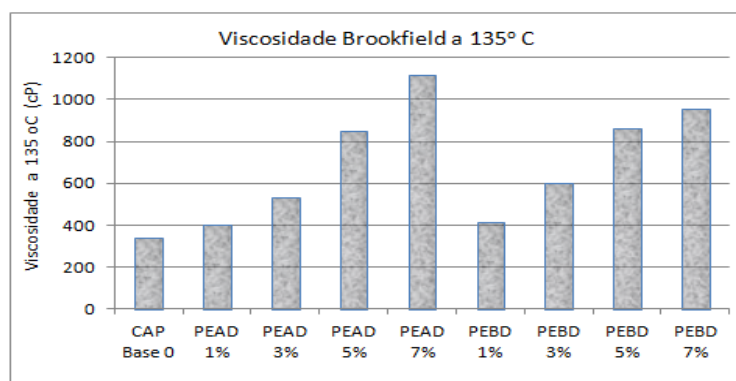


Figura 4-4: Viscosidade em função do tipo e da concentração de polímero

Analisando-se somente o efeito da concentração de polímero, conforme pode ser visto na Figura 4.4, como esperado, observa-se um aumento da viscosidade dos AMPs com o aumento da concentração dos polímeros, sendo este efeito mais pronunciado no caso de 7% de PEAD. Tais resultados para a viscosidade são consistentes com o efeito de carga, resultante da adição de termoplásticos ao CAP, associado à absorção da fase malteno pelo polímero e ao fato da massa molar do polímero ser bem superior à do CAP. Há uma concentração mínima, a partir da qual o polímero passa a ser a fase contínua, onde percebe-se os macro efeitos nas propriedades reológicas do CAP. Para os polímeros avaliados, nas faixas de concentração estudadas, tal concentração mínima parece ser próxima de 3%. Ressalte-se que os resultados de viscosidade para os AMP's estudados encontram-se dentro do limite especificado pela SUPERPAVE – viscosidade a 135°C deve ser inferior a 3000cP (Bringel *et al*, 2005).

A redução do teor de aromáticos nos AMPs (Figura 4.5), pode ser devida à utilização de elevadas temperaturas de mistura para a obtenção destes. A maior redução é verificada para o PEAD, uma vez que a temperatura de mistura neste caso (180°C) é superior àquela utilizada para a incorporação do PEBD (160°C). Associa-se a redução, também, pela diluição do teor de alifáticos presentes.

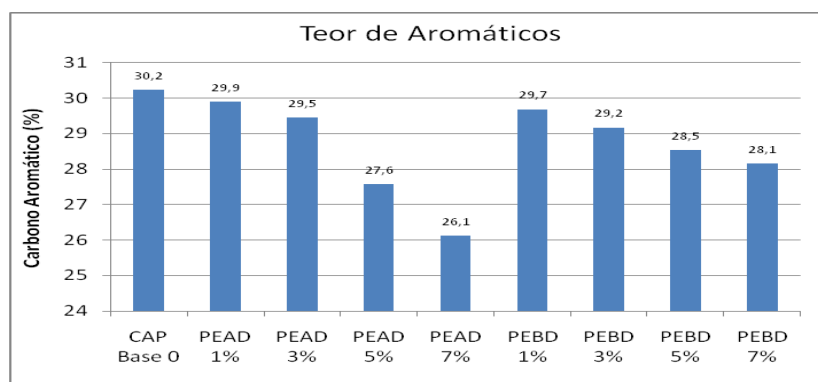


Figura 4-5: Teor de aromáticos em função do tipo e da concentração de polímero

Valores do índice de susceptibilidade térmica menores que -2 indicam tratar-se de um ligante muito sensível à temperatura. Valores superiores a +1 indicam tratar-se de um ligante oxidado, pouco sensível à temperatura, tornando-se quebradiço em baixas temperaturas. Asfaltos modificados por polímeros podem apresentar valores de IST maiores de +1, devido ao aumento do ponto de amolecimento e a redução da penetração. Estes valores são função de outras variáveis utilizadas para o cálculo do IST. Por outro lado, durante o processo de

incorporação do polímero eventualmente tem-se perda de frações leves pela temperatura e pela presença do próprio polímero, alterando estas propriedades. Estes fatos explicariam o aumento significativo do valor do IST. Bercucci *et al*, 2008 afirma que pode-se ter valores de asfalto modificados com altos valores de IST, o que não implica em asfaltos oxidados. Em síntese, os resultados mostram, de maneira geral, uma grande sensibilidade desse índice com a incorporação de polímeros ao CAP, possibilitando tornar os AMPs menos susceptíveis às variações térmicas.

Deve-se ressaltar a dificuldade na realização do ensaio de ponto de amolecimento, em função dos grumos nos AMPs com PEAD com aparência “SP”, resultado que reflete no cálculo do IST.

4.4 Estudo reológico (etapa 1)

Na Tabela 4.5 e nas Figuras 4.6 a 4.9, são apresentados os resultados dos ensaios reométricos para o CAP puro, CAP modificado com SBS (4%) e CAP modificado com PEAD e PEBD, em várias concentrações de polímero (etapa 1).

Tabela 4-5: Resultados dos ensaios reométricos (etapa 1)

	Temperatura	ângulo de fase (δ)	$ G^* /\sin \delta$	$ G^* \cdot \sin \delta$	$\tan \delta$	$ G^* $	G'	G''
	°C	graus	kPa	kPa		Pa	Pa	Pa
CAP Puro	52	85,65	6,18	6,15	13,16	6165,8	467,1	6148,2
CAP Puro	58	86,48	2,76	2,75	16,28	2758,1	169,1	2753,0
CAP Puro	64	87,31	1,30	1,29	21,28	1293,7	60,7	1292,1
CAP Puro	70	87,91	0,63	0,63	27,36	633,6	23,1	633,1
CAP Puro	76	88,25	0,32	0,32	32,76	320,9	9,8	320,7
CAP Puro	82	88,51	0,17	0,17	38,37	166,8	4,3	166,7
PEAD 1%	52	85,73	6,56	6,59	13,38	6575,6	490,0	6557,3
PEAD 1%	58	86,91	2,73	2,73	18,53	2729,4	147,1	2725,4
PEAD 1%	64	87,80	1,23	1,24	25,98	1235,2	47,5	1234,3
PEAD 1%	70	88,36	0,60	0,60	35,01	602,2	17,2	602,0
PEAD 1%	76	88,64	0,31	0,31	41,99	312,5	7,4	312,4
PEAD 1%	82	88,64	0,17	0,17	42,12	173,2	4,1	173,1
PEAD 3%	52	73,04	20,98	22,94	3,28	21937,8	6402,4	20980,0
PEAD 3%	58	75,13	10,44	11,18	3,77	10807,8	2774,2	10443,3
PEAD 3%	64	76,40	5,88	6,23	4,13	6051,8	1423,6	5882,1

PEAD 3%	70	76,65	3,68	3,88	4,21	3778,7	872,4	3676,3
PEAD 3%	76	76,08	2,71	2,87	4,03	2790,0	671,4	2708,2
PEAD 3%	82	74,39	2,38	2,56	3,58	2467,0	663,6	2375,9
PEAD 5%	52	79,78	23,16	22,43	5,54	22792,2	4046,6	22430,0
PEAD 5%	58	80,59	9,95	9,69	6,03	9817,6	1605,3	9685,4
PEAD 5%	64	80,93	4,57	4,46	6,27	4516,6	711,9	4460,0
PEAD 5%	70	80,85	2,26	2,20	6,21	2231,7	354,8	2203,3
PEAD 5%	76	80,21	1,21	1,17	5,80	1187,7	201,9	1170,3
PEAD 5%	82	78,58	0,70	0,67	4,95	688,5	136,3	674,8
PEAD 7%	52	64,16	108,61	87,96	2,07	97736,7	42605,6	87961,1
PEAD 7%	58	65,24	57,01	47,01	2,17	51766,7	21685,6	47006,7
PEAD 7%	64	65,85	33,37	27,79	2,23	30453,3	12458,9	27790,0
PEAD 7%	70	66,39	21,64	18,17	2,29	19831,1	7943,9	18171,1
PEAD 7%	76	66,74	15,45	13,04	2,33	14195,6	5605,1	13042,2
PEAD 7%	82	66,76	12,04	10,17	2,33	11064,4	4365,1	10166,7
PEBD 1%	52	84,37	10,20	10,10	10,14	10152,2	996,5	10103,3
PEBD 1%	58	85,77	4,17	4,15	13,52	4159,7	306,9	4148,6
PEBD 1%	64	86,49	1,86	1,85	16,31	1853,0	113,4	1849,4
PEBD 1%	70	86,43	0,90	0,90	16,02	901,7	56,2	900,0
PEBD 1%	76	85,80	0,47	0,47	13,62	469,4	34,4	468,2
PEBD 1%	82	85,38	0,25	0,25	12,36	250,5	20,2	249,6
PEBD 3%	52	81,40	18,26	17,85	6,62	18054,4	2698,7	17850,0
PEBD 3%	58	83,11	7,34	7,24	8,27	7291,1	875,2	7238,4
PEBD 3%	64	83,81	3,24	3,20	9,22	3223,3	347,8	3204,4
PEBD 3%	70	83,53	1,57	1,55	8,82	1558,6	175,7	1548,7
PEBD 3%	76	82,60	0,81	0,80	7,70	807,1	104,0	800,4
PEBD 3%	82	81,94	0,42	0,42	7,06	419,5	58,8	415,4
PEBD 5%	52	74,25	41,92	38,83	3,55	40345,6	10948,9	38831,1
PEBD 5%	58	77,95	17,05	16,31	4,68	16674,4	3482,8	16308,9
PEBD 5%	64	80,30	7,43	7,22	5,85	7320,1	1234,1	7215,3
PEBD 5%	70	81,45	3,46	3,39	6,65	3424,2	509,1	3386,2
PEBD 5%	76	81,53	1,72	1,68	6,72	1699,4	250,4	1680,8
PEBD 5%	82	81,35	0,86	0,84	6,57	851,5	128,1	841,8
PEBD 7%	52	62,38	82,22	64,53	1,91	72837,8	33778,9	64530,0
PEBD 7%	58	67,36	37,90	32,28	2,40	34981,1	13466,7	32283,3
PEBD 7%	64	70,82	18,57	16,54	2,89	17524,4	5768,4	16541,1
PEBD 7%	70	73,99	9,29	8,58	3,49	8930,2	2463,1	8583,7
PEBD 7%	76	75,49	4,88	4,57	3,87	4721,8	1183,3	4571,1
PEBD 7%	82	76,31	2,50	2,36	4,11	2427,4	574,4	2358,6
CAP SBS 4%	52	77,60	14,04	13,39	4,55	13713,3	2943,6	13390,0

CAP SBS 4%	58	80,95	6,08	5,93	6,28	6009,2	945,0	5934,3
CAP SBS 4%	64	83,21	2,70	2,66	8,41	2683,0	317,0	2664,2
CAP SBS 4%	70	84,52	1,29	1,28	10,42	1286,1	122,8	1280,3
CAP SBS 4%	76	85,10	0,66	0,66	11,67	662,2	56,5	659,8
CAP SBS 4%	82	85,02	0,37	0,36	11,47	363,9	31,6	362,5

Nas Figuras 4.6 e 4.9, são mostrados os resultados obtidos para o ângulo de fase δ em função da temperatura para o CAP puro, para o CAP/SBS(4%) e para os AMPs modificados com PEAD e PEBD, respectivamente, em várias concentrações.

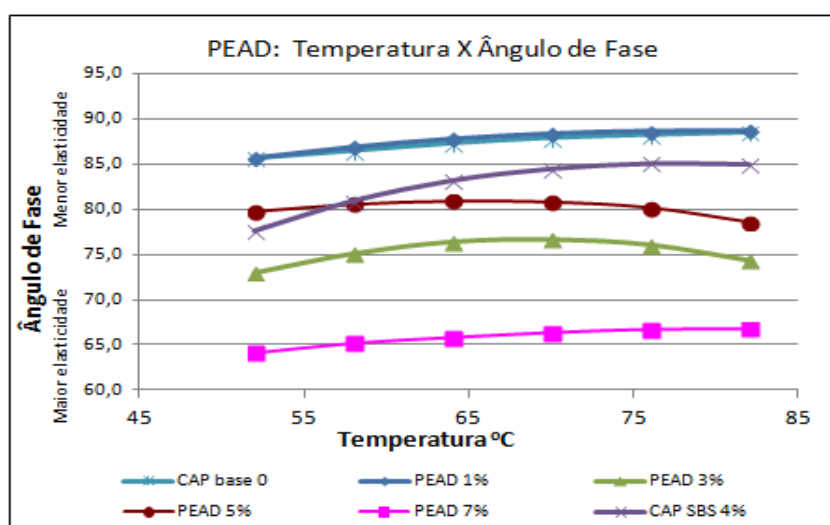


Figura 4-6: Ângulo de fase versus Temperatura para o CAP/PEAD

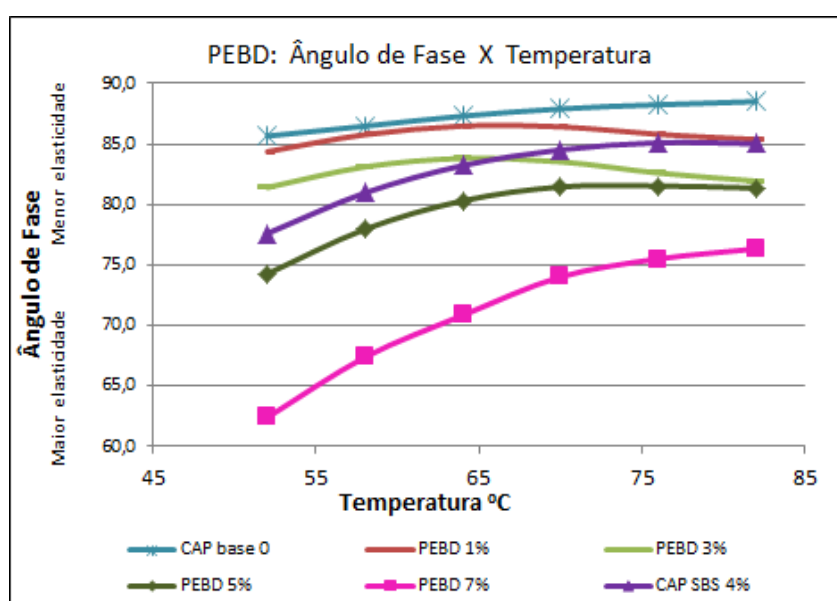


Figura 4-7: Ângulo de fase versus Temperatura para o CAP/PEBD

A partir da análise das Figuras 4.6 e 4.7, observa-se uma redução no valor do ângulo de fase com a adição dos polímeros relativamente ao CAP puro, redução esta dependente da concentração de polímero. Considerando que a tangente de δ representa a razão G''/G' (módulo viscoso / módulo elástico), uma redução desta indica um aumento na elasticidade (aumento do módulo elástico) dos AMPs. Esse efeito pode ser atribuído à presença de “novelos” compostos pelas macromoléculas poliméricas nos AMPs, caracterizados por um volume livre significativo. Ambos os polímeros incorporados têm uma temperatura de transição vítrea da ordem de -120°C . Portanto, a despeito de suas zonas de cristalinidade, na faixa de temperatura estudada (entre T_g e T_m , e muito acima de T_g), tanto o PEBD quanto o PEAD estão no estado de borracha.

Nas Figuras 4.8 e 4.9, são apresentados os dados referentes ao parâmetro $G^*/\sin\delta$ (módulo complexo / seno do ângulo de fase) em função da temperatura para o CAP puro, para o CAP/SBS(4%) e para os AMPs modificados com PEAD e PEBD, respectivamente, em várias concentrações.

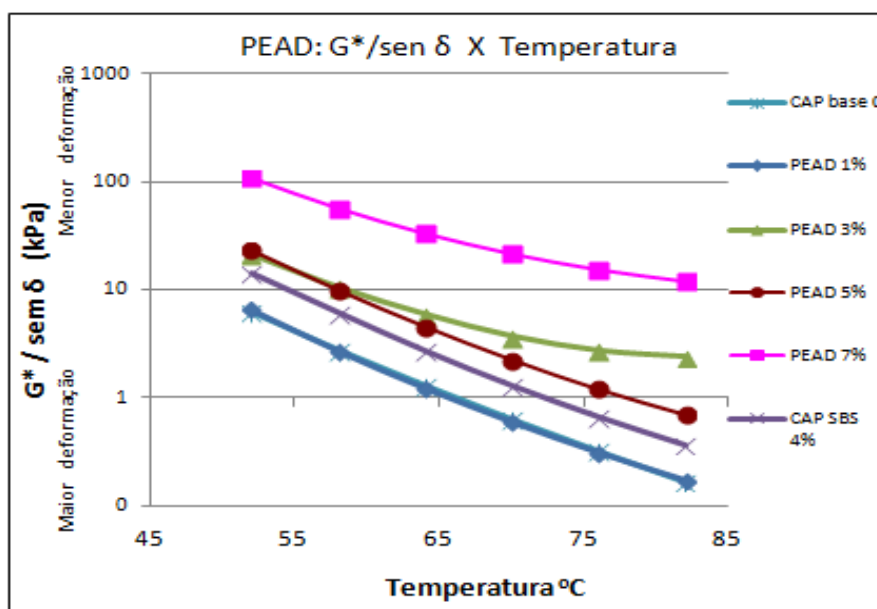


Figura 4-8: $G^*/\sin\delta$ versus Temperatura para o CAP/PEAD

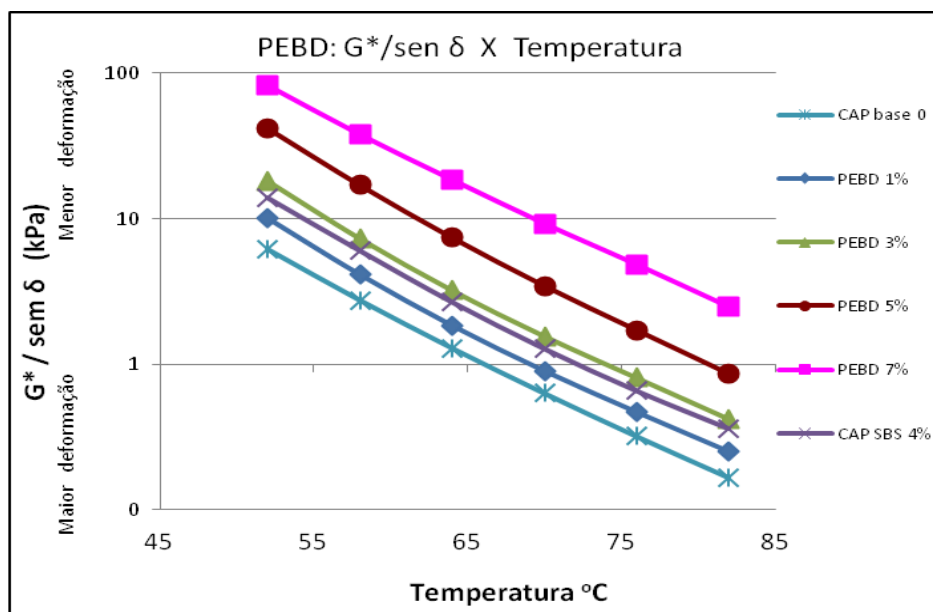


Figura 4-9: $G^*/\text{sen } \delta$ versus Temperatura para o CAP/PEBD

O parâmetro $G^*/\text{sen } \delta$ é um indicativo do comportamento do ligante asfáltico quanto às deformações permanentes. Maiores valores de $G^*/\text{sen } \delta$ significam menores deformações permanentes. No presente estudo verificou-se um aumento no valor de $G^*/\text{sen } \delta$ com a adição dos polímeros, indicando que todos os AMPs apresentaram uma maior resistência à deformação permanente relativamente ao CAP puro. Destaque para o significativo aumento no valor de $G^*/\text{sen } \delta$ quando se acrescenta 7% de polímero, especialmente de PEAD.

Este resultado corrobora aqueles referentes aos ensaios de penetração e ponto de amolecimento.

Portanto, pode-se observar, pelos resultados obtidos (ângulo de fase e $G^*/\text{sen } \delta$), por meio dos ensaios reométricos, para os CAPs modificados, tanto com PEBD quanto com PEAD, que a adição dos polímeros aumenta a resposta elástica, como função da concentração de polímero, e, concomitantemente, aumenta a resistência à deformação permanente.

O SBS, conforme já dito, é o polímero mais utilizado no mundo para a modificação do asfalto. Quando se compara os resultados do AMP com PE ao AMP com SBS, compara-se uma resposta conhecida com base nos parâmetros reológicos e projeta-se seu comportamento em serviço no pavimento com os parâmetros do SBS. Essa comparação é muito útil em termos práticos, pois potencializa novos trabalhos e pesquisas utilizando o PE como

modificador do asfalto. O equilíbrio entre os dois parâmetros está em consonância com os dados obtidos para o CAP modificado com SBS (4%) utilizado como balizador. Considerando uma concentração de 4% de PE, a mesma do SBS de referência, observa-se nos gráficos apresentados que a adição de PE apresenta um melhor desempenho nos parâmetros reológicos complexos analisados do que o SBS, principalmente com relação à deformação permanente. Este fato é um indicativo muito interessante em se tratando de um polímero com menor valor de mercado e mais disponível que o SBS, visando a utilização do PE de passivos ambientais.

O parâmetro $G^*/\sin\delta$ é utilizado para determinar o valor da temperatura máxima do grau PG (“performance grade”) da especificação SUPERPAVE ou a temperatura máxima de trabalho do pavimento. Esta temperatura é encontrada quando o valor de $G^*/\sin\delta$ é maior que 1 kPa, antes do seu envelhecimento no ensaio de RTFOT. Na Figura 4.10, é mostrado, em gráfico em barras, os valores do grau PG em função da concentração de polímero adicionado ao CAP. A análise dos dados permite afirmar que a adição dos PEAD e PEBD viabiliza a utilização dos AMPs como ligante para pavimentos em temperaturas mais elevadas ou com alto volume de tráfego. Resultados semelhantes foram observados para asfaltos modificados com EVA, SBS e borracha de pneu (Fernandes e Lourenço, 2006 D’Antona e Frota, 2011).

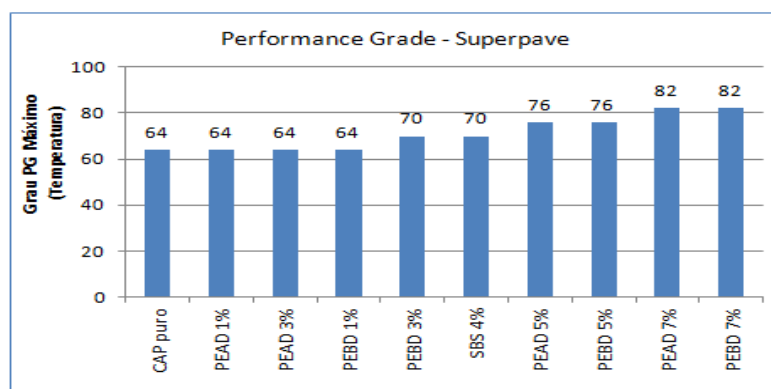


Figura 4-10: Grau superior PG dos AMPs estudados

A norma ASTM D6373 estabelece que os parâmetros G^* , $\sin\delta$, relativo à resistência à fadiga, e o parâmetro $G^*/\sin\delta$, relativo à resistência à deformação permanente, não são atualmente os melhores parâmetros para determinar o grau de desempenho de um ligante asfáltico. Esses parâmetros estão evoluindo respectivamente para o ensaio LAS (“Linear Amplitude Sweep”), ensaio de varredura linear de amplitude, visando estimar a tolerância ao dano de ligantes asfálticos, método AASHTO TP-1012, e para o ensaio MSCR (“Multiple Stress Creep and

Recovery”), ensaio de fluência e recuperação por aplicação de tensões múltiplas, visando a avaliação de ligantes asfálticos e sua relação com o desempenho do pavimento (Leite, 2003; Hintz e Bahia, 2013), relacionados, respectivamente, à resistência à fadiga e à deformação permanente. O ensaio MSCR é efetuado na amostra após ensaio RTFOT, determinando a temperatura máxima do PG da especificação SUPERPAVE. Neste trabalho os AMPs não foram avaliados relativamente a esses novos parâmetros e nem quanto ao envelhecimento ou efeitos da oxidação pelo RTFOT, mas sim uma caracterização de propriedades após o envelhecimento (etapa 3). Dessa maneira, optou-se por verificar os parâmetros $G^*/\sin\delta$ e o ângulo de fase como testes iniciais para o estudo reológico dos AMPs obtidos.

4.5 Caracterização dos polímeros por DSC (etapa 2)

As curvas DSC para todos os polímeros, PELBD e PEBD, utilizados na etapa 2, são apresentadas nas Figuras 4.11 a 4.17.

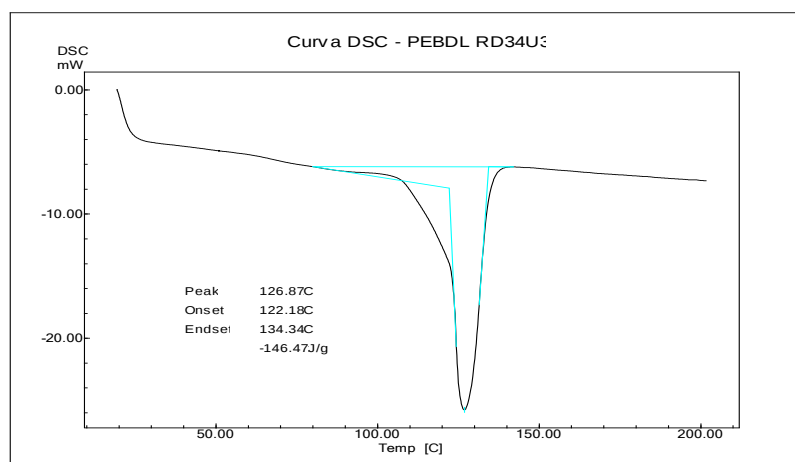


Figura 4-11: Curva DSC para o PELBD RD34U3

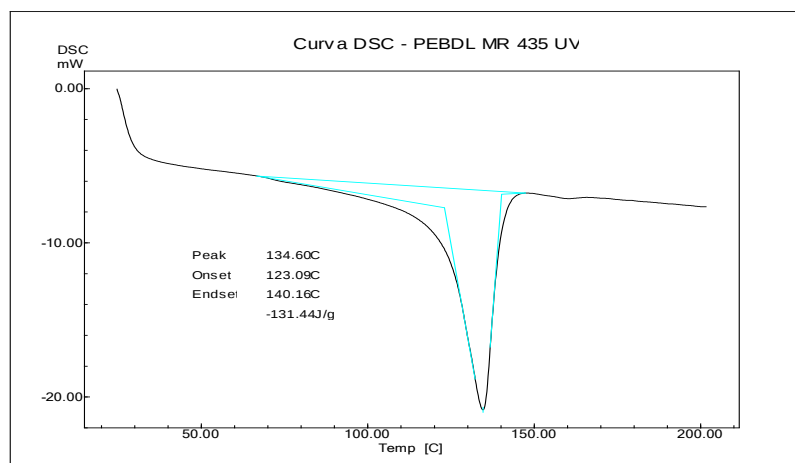


Figura 4-12: Curva DSC para o PELBD MR435 UV

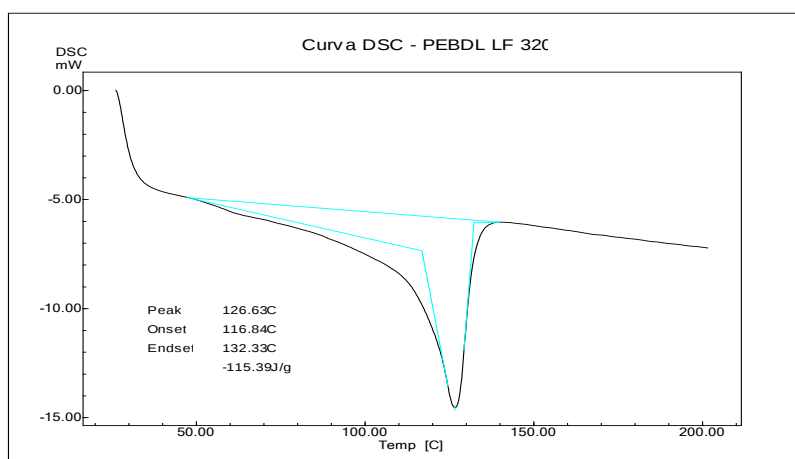


Figura 4-13: Curva DSC para o PELBD LF320

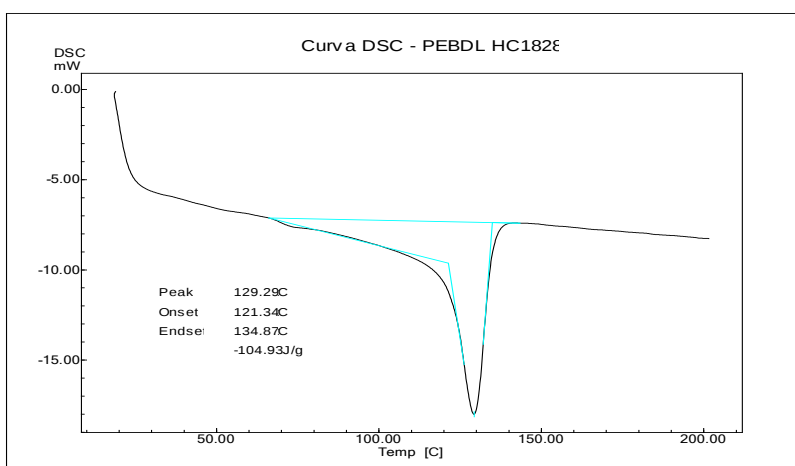


Figura 4-14: Curva DSC para o PELBD HC1828

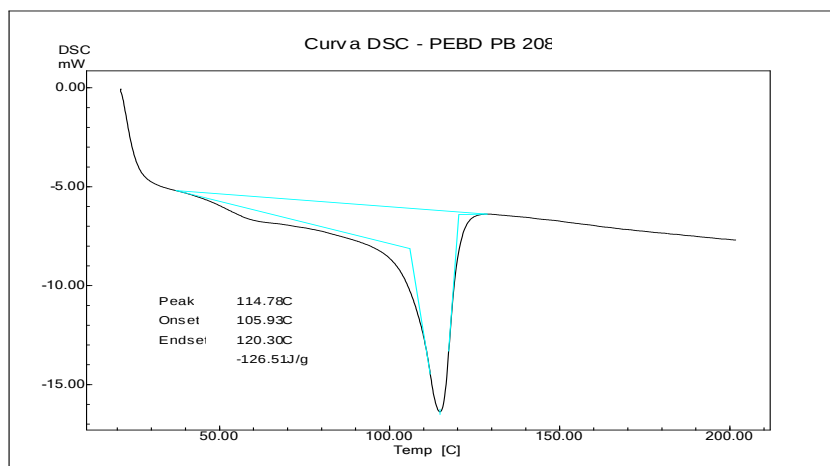


Figura 4-15: Curva DSC para o PEBD PB208

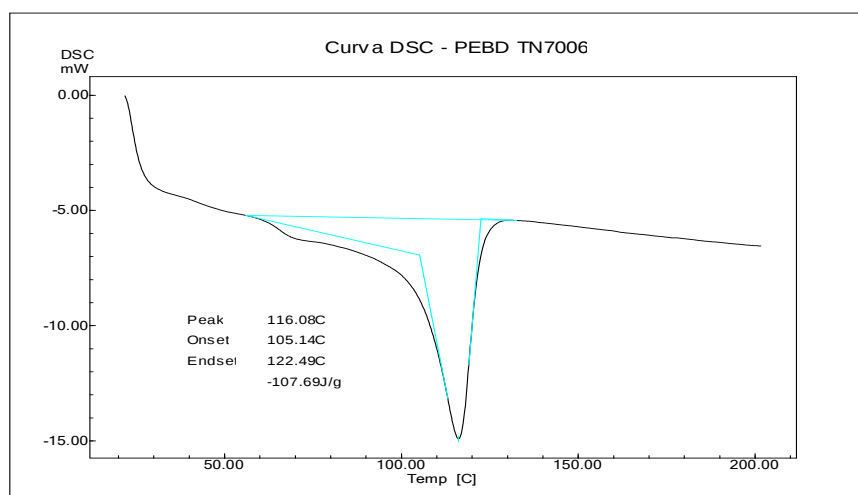


Figura 4-16: Curva DSC para o PEBD TN7006

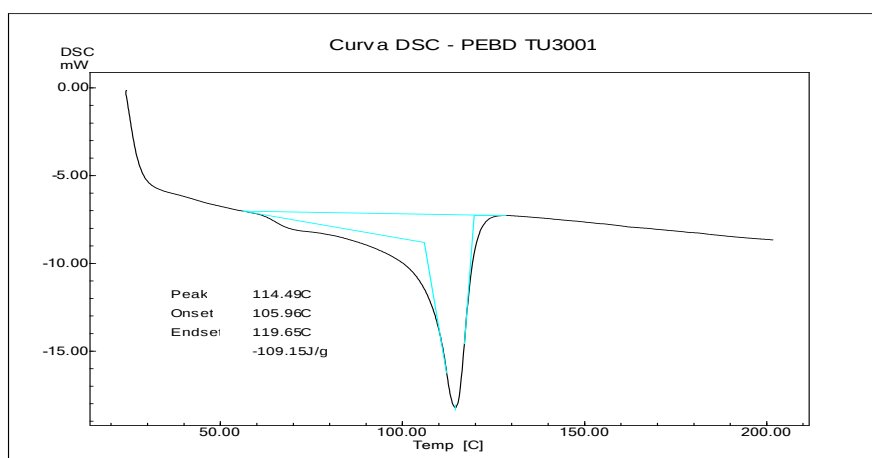


Figura 4-17: Curva DSC para o PEBD TU3001

Na Tabela 4.6, são mostrados os dados térmicos relativos aos ensaios de DSC, para os polímeros utilizados na etapa 2, sendo T_f a temperatura de fusão cristalina, ΔH_f a entalpia de fusão e χ o grau de cristalinidade determinados experimentalmente. Nesta mesma tabela, são mostrados o índice de fluidez e a densidade dos polímeros, extraídos da Folha de Dados da Braskem – ref. Jan 2011.

Tabela 4-6: Dados térmicos PEBD - ensaios de DSC, índice de fluidez -IF e densidade

Polímero	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	χ (%)	IF (g/10min)	Densidade (g.cm ⁻³)
PEBDL RD 34U3 ¹	127	146	51	6,0	0,935
PEBDL MR435 UV ²	135	131	46	4,0	0,934
PEBDL LF 320 ³	127	115	40	2,7	0,919
PEBDL HC 1828 ⁴	129	105	36	2,8	0,918
PEBD PB 208	115	126	44	22,0	0,923
PEBD TN 7006	116	108	37	0,6	0,924
PEBD TU 3001	115	109	38	0,14	0,923

ΔH_f (PE-100% cristalino)= 289J.g⁻¹

Comonômeros utilizados:1,2,3=1-buteno e 4=1-hexeno

Nota-se que, de uma maneira geral, os polietilenos lineares de baixa densidade apresentam valores da temperatura de fusão e grau de cristalinidade superiores aos dos polietilenos de baixa densidade não lineares. Ambos, PELBD e PEBD possuem ramificações. No PELBD, as ramificações são curtas e constantes, sendo introduzidas nas cadeias por meio da copolimerização do eteno com uma α -olefina (em produtos comerciais, geralmente usa-se o propeno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, na faixa de 2 a 15% mol), utilizando-se catalisadores de metais de transição. No caso do PEBD, as ramificações, resultantes do processo de polimerização via radicais livres por meio de reações de transferência de hidrogênio, podem ter diversos comprimentos, sendo algumas relativamente longas (Quental *et al.*, 2005). No caso do PELBD, por apresentar ramificações curtas, o arranjo ordenado das cadeias é favorecido, levando a um maior grau de cristalinidade e a uma estrutura lamelar mais espessa, que justificaria o aumento da temperatura de fusão. Resultados semelhantes foram relatados na literatura por Attala e Bertinotti (1983). Adicionalmente, é possível notar que, dentre os PELBDs, existe uma relação de proporcionalidade entre o grau de cristalinidade e a densidade, como esperado. As diferenças nos valores das propriedades relativas aos PELBDs podem ser explicadas pelas diversas condições do processo de produção dos mesmos, dentre elas temperatura, pressão, tipos de α -olefina e de catalisadores empregados. Os catalisadores mais utilizados na obtenção do PELBD são do tipo Ziegler-Natta ou do tipo metalocênico.

Dependendo do catalisador, o PELBD pode apresentar diferentes características como, por exemplo, massa molar e sua distribuição e teor e distribuição dos comonômeros ao longo da cadeia polimérica. Ainda com relação aos PELBDs, verifica-se uma relação diretamente proporcional entre o índice de fluidez do polímero (IF), parâmetro empírico, inversamente proporcional à viscosidade do material fundido, e o grau de cristalinidade. Quanto menos e mais curtas forem as ramificações das cadeias poliméricas, menor será a viscosidade do material, maior o IF e, como dito anteriormente, maior o grau de cristalinidade.

No caso dos PEBDs, há uma similaridade nos valores das propriedades do PEBD TN 7006 e do PEBD TU 3001 (Tabela 4.6). Pela informação do fabricante (Braskem), o PEBD TU3001 possui elevada massa molar. Dessa forma, poder-se-ia inferir que tais polímeros teriam massas molares semelhantes e que este parâmetro seria determinante para as propriedades medidas. Relativamente ao PEBD PB208, a conjugação de um maior grau de cristalinidade e de um elevado IF parece indicar que tal polímero possui baixa massa molar e um número menor de ramificações longas.

4.6 Caracterização físico-química das misturas CAP / polímeros (etapa 2)

Conforme já registrado, para a obtenção dos AMPs com sete “grades” de PEBD, foi utilizado o CAP Base 1. Os AMPs foram obtidos, para cada um dos “grades”, nas concentrações de 2 e 6% (m.m⁻¹).

Os resultados da caracterização físico-química dos AMPs obtidos na etapa 2 estão reportados na Tabela 4.7 (AMPs com PELBD) e 4.8 (CAP Base e 1AMPs com PEBD).

Tabela 4-7: Resultados dos ensaios físico-químicos dos AMPs com PELBD

	Linear LF320 2%	Linear LF320 6%	Linear HC1828 2%	Linear HC1828 6%	Linear MR435UV 2%	Linear MR435UV 6%	Linear RD34U3 2%	Linear RD34U3 6%
Índice de Fluidez do PE puro (g/10 min)	2,7		2,8		4,0		6,0	
Densidade do PE puro (g/cm ³)	0,919		0,918		0,934		0,935	
Penetração mm ⁻¹	44	22	42	23	40	22	47	20
Pto de amolecimento °C	53,3	72,0	52,8	90,0	53,7	70,3	53,1	87,0
IST - Índice de susceptibilidade térmica	-0,7	1,3	-0,9	3,7	-0,8	1,0	-0,6	3,1
Densidade 15,6/15,6 GC mg/L	1,0069	0,9996	1,0070	0,9899	1,0074	1,0041	1,0073	1,0039
Visc 135° C (cp) 20 rpm	665	2500	660	4080	662	2102	647	3780
Visc 150° C (cp) 130 rpm	324	1234	315	2272	316	1020	320	2145
Visc 177° C (cp) 215 rpm	115,50	486,00	112,50	730,00	111,80	350,00	116,00	659,00
RTFOT % Var massa	-0,05	-0,08	-0,12	-0,11	-0,08	-0,06	-0,07	-0,09
% Carbono aromático	29,45	26,33	29,50	24,20	29,61	27,83	29,49	27,01

Tabela 4-8: Resultados dos ensaios físico-químicos do CAP Base 1 e AMPs com PEBD

	PB208 2%	PB208 6%	TU3001 2%	TU3001 6%	TN7006 2%	TN7006 6%	CAP base 1
Índice de Fluidez do PE puro (g/10 min)		22		0,14		0,60	
Densidade do PE puro (g/cm ³)		0,923		0,923		0,924	
Penetração mm ⁻¹	45	29	44	29	44	33	51
Pto de amolecimento °C	53,1	64,6	51,9	70,2	52,6	60,5	50,2
IST - Índice de susceptibilidade térmica	-0,7	0,6	-1,0	1,6	-0,9	0,2	-1,1
Densidade 15,6/15,6 GC mg/L	1,0076	1,0026	1,0078	1,0036	1,0055	1,0046	1,0085
Visc 135° C (cp) 20 rpm	552	1270	707	1398	585	1535	383
Visc 150° C (cp) 130 rpm	276	607	357	678	290	751	191
Visc 177° C (cp) 215 rpm	102	220,50	133,00	241,00	105,20	272,00	72,00
RTFOT % Var massa	-0,04	-0,05	-0,07	-0,07	-0,07	-0,16	-0,06
% Carbono aromático	29,65	27,98	29,38	28,09	29,25	28,10	30,14

Nas Figuras 4.18 a 4.20, estão apresentados os valores de penetração, ponto de amolecimento, viscosidade e porcentagem de aromáticos, em função do tipo e da concentração de polímero para os AMPs modificados com os sete “grades” de PEBD.

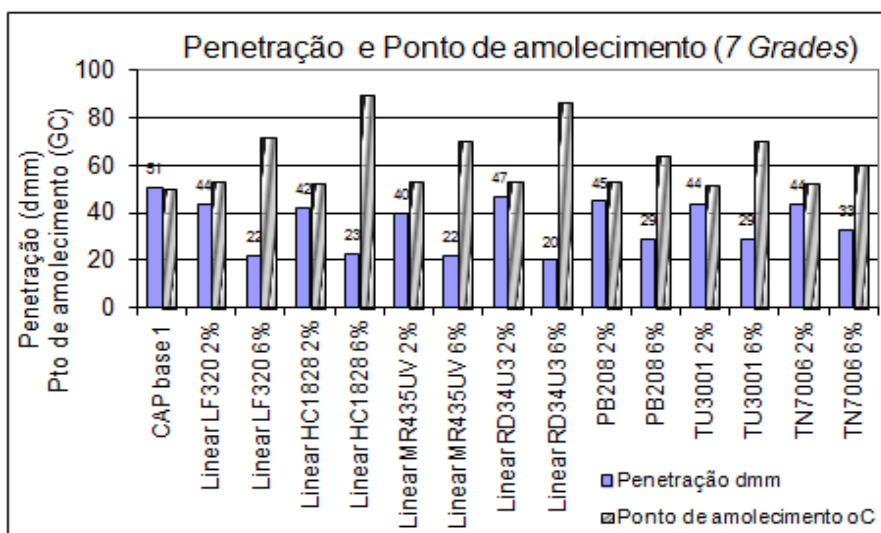


Figura 4-18: Penetração e do ponto de amolecimento Versus tipo e concentração de polímero

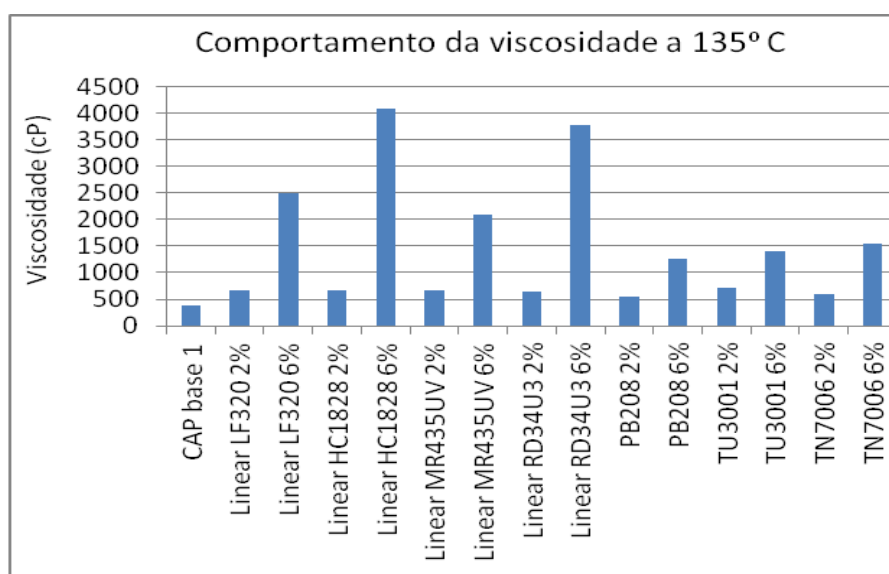


Figura 4-19: Viscosidade a 135°C Versus tipo e da concentração de polímero

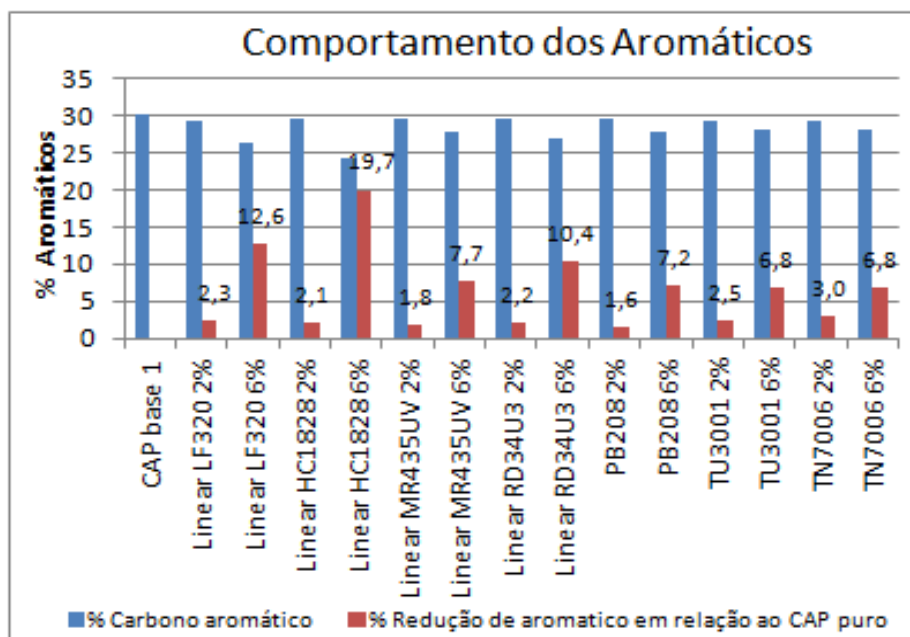


Figura 4-20: Porcentagem de aromáticos Versus tipo e da concentração de polímero

As amostras de AMPs com os diversos grades de PEBD exibiram comportamentos semelhantes àqueles apresentados na etapa 1, no que se refere aos parâmetros penetração, ponto de amolecimento e viscosidade (Tabela 4.7 e 4.8, Figuras 4.18 e 4.19). A adição dos polímeros reduz a penetração e aumenta o ponto de amolecimento e a viscosidade relativamente ao CAP puro, sendo as variações mais significativas verificadas no caso dos PELBDs. Esse comportamento pode ser atribuído à uma maior presença de regiões cristalinas nestes relativamente aos PEBDs. Destaque para os PELBD HC1828 e PELBD RD34U3, ambos na concentração de 6%, que apresentaram uma elevação significativa do ponto de amolecimento em relação ao CAP puro e, também em relação aos outros AMPs.

Observa-se, claramente, uma maior redução do teor de aromáticos nos AMPs quando se adicionam, em concentração de 6%, os PEBDs lineares em relação aos não-lineares (Tabelas 4.7 e 4.8, Figura 4.20). Como a temperatura utilizada para a incorporação dos polímeros no CAP foi a mesma, uma possível explicação para tal comportamento pode estar relacionada com a maior cristalinidade dos polímeros lineares. Estes apresentam regiões de alta densidade, menos propícias ao expansão e, conseqüentemente, à incorporação dos maltenos pelos polímeros. Dessa forma, as frações aromáticas seriam mais facilmente perdidas durante o processo de mistura.

Destaca-se que a amostra linear HC1828, foi a que sofreu as maiores alterações nas propriedades medidas. Esta diminuição no teor dos aromáticos poderia ser explicada pela diluição da fração dos aromáticos pelos polímeros adicionados, conforme já dito. Vale lembrar que estes valores tem relação com a viscosidade, da qual derivam os cálculos estimativos. Em relação a solubilidade, todos os PEBD apresentaram boa interação com o CAP.

4.7 *Estudo reológico (etapa 2)*

Na Tabela 4.9, são apresentados os resultados dos ensaios reométricos para o CAP puro, CAP modificado com SBS (4%) e CAP modificado com os sete “grades” de PEBD, em duas concentrações de polímero (etapa 2).

Tabela 4-9: Resultados dos ensaios reométricos

	Temperatura °C	Ângulo de fase (d) degrees	$ G^* /\sin(d)$ kPa	$ G^* . \sin(d)$ kPa	$\tan (d)$	$ G^* $ Pa	G' Pa	G'' Pa	n'' Pa.s
CAP Base 1	52	84,33	8,14	8,06	10,07	8097,56	800,11	8058,11	80,01
	58	85,89	3,48	3,46	13,91	3473,11	248,99	3464,11	24,90
	64	87,10	1,56	1,56	19,74	1559,33	78,90	1557,33	7,89
	70	88,07	0,74	0,74	29,65	743,51	25,07	743,09	2,51
	76	88,75	0,37	0,37	45,86	374,52	8,17	374,42	0,82
	82	89,22	0,20	0,20	73,87	197,34	2,67	197,34	0,27
LF 320 2%	52	81,64	15,34	15,01	6,81	15170,0	2205,0	15011,1	220,5
	58	84,07	6,21	6,14	9,63	6173,6	637,7	6140,6	63,8
	64	85,78	2,72	2,70	13,57	2711,2	199,2	2704,0	19,9
	70	86,87	1,30	1,30	18,31	1297,8	70,8	1295,8	7,1
	76	87,20	0,67	0,67	20,45	672,6	32,9	671,8	3,3
	82	86,68	0,37	0,37	17,25	373,0	21,6	372,3	2,2
LF 320 6%	52	61,49	50,50	38,99	1,84	44375,6	21180,0	38994,4	2118,0
	58	58,85	27,85	20,40	1,65	23833,3	12327,8	20396,7	1232,8
	64	55,20	17,47	11,78	1,44	14344,4	8185,9	11777,8	818,6
	64	55,20	17,47	11,78	1,44	14344,4	8185,9	11777,8	818,6
	70	51,15	12,35	7,49	1,24	9615,2	6031,0	7488,6	603,1
	76	47,08	9,68	5,19	1,08	7089,9	4828,8	5191,3	482,9
HC1828 2%	82	42,96	8,25	3,83	0,93	5621,2	4113,8	3830,8	411,4
	52	81,88	13,62	13,35	7,01	13483,3	1903,8	13346,7	190,4
	58	84,02	5,70	5,64	9,54	5673,7	591,3	5642,7	59,1
	64	85,59	2,53	2,51	12,97	2520,0	193,7	2512,4	19,4
	70	86,59	1,21	1,21	16,77	1207,6	71,9	1205,4	7,2
	76	86,92	0,62	0,62	18,59	622,1	33,4	621,2	3,3
HC1828 6%	82	86,57	0,34	0,34	16,70	340,9	20,4	340,3	2,0
	52	65,65	48,50	40,25	2,21	44183,3	18218,9	40252,2	1821,8
	58	65,36	24,45	20,20	2,18	22225,6	9266,7	20202,2	926,7

	64	63,76	13,67	11,00	2,03	12257,8	5420,1	10995,6	542,0
	70	61,34	8,45	6,51	1,83	7417,0	3557,1	6508,3	355,7
	76	58,28	5,80	4,20	1,62	4936,4	2595,3	4198,9	259,5
	82	54,82	4,38	2,92	1,42	3578,7	2061,9	2924,9	206,2
MR435 2%	52	80,94	17,15	16,73	6,28	16935,6	2665,6	16725,6	266,6
	58	83,05	7,18	7,07	8,20	7124,4	862,0	7072,1	86,2
	64	84,60	3,15	3,12	10,58	3135,9	295,0	3122,0	29,5
	70	85,70	1,47	1,46	13,31	1464,3	109,7	1460,1	11,0
	76	86,19	0,74	0,74	15,00	740,3	49,2	738,7	4,9
	82	85,87	0,40	0,40	13,85	403,1	29,0	402,1	2,9
MR435 6%	52	69,93	38,33	33,81	2,74	36000,0	12360,0	33814,4	1236,0
	58	70,34	19,09	16,93	2,80	17978,9	6049,9	16930,0	605,0
	64	69,98	10,25	9,05	2,74	9633,0	3298,7	9050,8	329,9
	70	68,92	5,95	5,18	2,59	5550,2	1996,1	5178,8	199,6
	76	67,12	3,72	3,16	2,37	3425,9	1331,7	3156,3	133,2
	82	64,47	2,52	2,05	2,09	2275,2	980,7	2053,3	98,1
PB208 2%	52	81,18	13,62	13,30	6,44	13457,8	2064,3	13298,9	206,4
	58	82,97	5,72	5,64	8,11	5678,2	695,3	5635,7	69,5
	64	84,15	2,55	2,53	9,76	2538,7	258,7	2525,6	25,9
	70	84,51	1,23	1,22	10,41	1224,6	117,1	1218,8	11,7
	76	83,93	0,64	0,63	9,41	636,5	67,3	632,9	6,7
	82	82,90	0,34	0,34	8,02	340,6	42,1	338,0	4,2
PB208 6%	52	74,94	37,86	35,30	3,72	36558,9	9500,0	35303,3	950,0
	58	78,33	15,97	15,32	4,84	15641,1	3162,9	15318,9	316,3
	64	80,58	7,17	6,98	6,03	7077,4	1158,7	6981,9	115,9
	70	81,72	3,45	3,38	6,87	3418,3	492,3	3382,4	49,2
	76	81,67	1,77	1,73	6,84	1749,8	253,4	1731,3	25,3
	82	81,09	0,94	0,91	6,38	923,9	143,0	912,8	14,3
RD34U3 2%	52	81,78	14,24	13,95	6,92	14094,4	2014,9	13948,9	201,5
	58	83,80	5,98	5,91	9,20	5946,6	642,4	5911,8	64,2
	64	85,35	2,64	2,62	12,30	2631,8	213,3	2623,2	21,3
	70	86,60	1,24	1,24	16,81	1240,9	73,7	1238,6	7,4
	76	87,33	0,63	0,62	21,42	625,0	29,2	624,4	2,9
	82	87,23	0,34	0,34	20,70	339,3	16,4	338,9	1,6
RD34U3 6%	52	64,02	55,08	44,51	2,05	49515,6	21692,2	44507,8	2169,2
	58	63,40	29,39	23,50	2,00	26274,4	11762,2	23495,6	1176,2
	64	62,09	17,14	13,38	1,89	15145,6	7089,9	13382,2	709,0
	70	60,41	10,81	8,17	1,76	9400,8	4641,4	8174,9	464,1
	76	58,59	7,30	5,32	1,64	6233,3	3248,8	5319,8	324,9
	82	56,67	5,19	3,63	1,52	4339,9	2385,0	3625,8	238,5
TU 3001 2%	52	82,71	10,96	10,79	7,82	10875,6	1380,6	10787,8	138,1
	58	84,57	4,62	4,58	10,52	4602,6	435,6	4581,8	43,6
	64	85,93	2,07	2,06	14,05	2068,0	146,8	2062,9	14,7
	70	86,65	1,00	0,99	17,08	996,0	58,2	994,2	5,8
	76	86,67	0,51	0,51	17,19	513,4	29,8	512,6	3,0
	82	86,30	0,28	0,28	15,49	277,3	17,9	276,8	1,8
TU 3001 6%	52	76,31	34,38	32,45	4,10	33404,4	7909,8	32453,3	791,0
	58	78,77	14,82	14,26	5,04	14541,1	2832,8	14262,2	283,3
	64	80,37	6,81	6,62	5,89	6713,9	1123,9	6619,1	112,4
	70	81,02	3,35	3,27	6,33	3313,2	517,1	3272,9	51,7

	76	80,80	1,78	1,73	6,17	1757,6	281,1	1734,8	28,1
	82	80,19	0,99	0,96	5,78	975,2	166,2	960,9	16,6
TN 7006 2%	52	81,91	13,12	12,86	7,03	12990,0	1829,1	12860,0	182,9
	58	83,88	5,52	5,46	9,33	5491,7	585,2	5460,4	58,5
	64	85,35	2,45	2,44	12,30	2445,6	198,1	2437,3	19,8
	70	86,08	1,17	1,17	14,59	1170,0	80,0	1167,1	8,0
	76	85,80	0,61	0,60	13,60	606,3	44,5	604,6	4,4
	82	84,99	0,33	0,33	11,41	328,7	28,7	327,5	2,9
TN 7006 6%	52	78,93	28,13	27,09	5,11	27605,6	5301,7	27093,3	530,2
	58	81,64	11,68	11,43	6,80	11554,4	1680,0	11430,0	168,0
	64	83,66	5,17	5,11	9,00	5142,3	568,0	5110,8	56,8
	70	84,86	2,47	2,45	11,11	2456,4	220,3	2446,4	22,0
	76	85,15	1,27	1,26	11,78	1262,3	106,8	1258,2	10,7
	82	86,77	0,68	0,68	17,71	682,8	38,5	681,7	3,9
CAP SBS 4%	52	77,60	14,04	13,39	4,55	13713,3	2943,6	13390,0	294,4
	58	80,95	6,08	5,93	6,28	6009,2	945,0	5934,3	94,5
	64	83,21	2,70	2,66	8,41	2683,0	317,0	2664,2	31,7
	70	84,52	1,29	1,28	10,42	1286,1	122,8	1280,3	12,3
	76	85,10	0,66	0,66	11,67	662,2	56,5	659,8	5,7
	82	85,02	0,37	0,36	11,47	363,9	31,6	362,5	3,2

A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 4.9, relativos ao ângulo de fase, mostrados na Figura 4.21, observa-se uma redução no valor do ângulo de fase com a adição dos polímeros relativamente ao CAP puro, redução esta dependente da concentração de polímero, corroborando os resultados obtidos na etapa 1. Conforme já discutido na análise dos resultados daquela etapa, tal redução indica um aumento na elasticidade (aumento do módulo elástico) dos AMPs, sendo a interpretação física análoga.

Analisando-se os resultados relativos ao parâmetro $G^*/\sin\delta$, mostrados na Figura 4.22, observa-se um aumento no valor desse parâmetro com a adição dos polímeros, indicando que todos os AMPs apresentaram uma maior resistência à deformação permanente relativamente ao CAP puro.

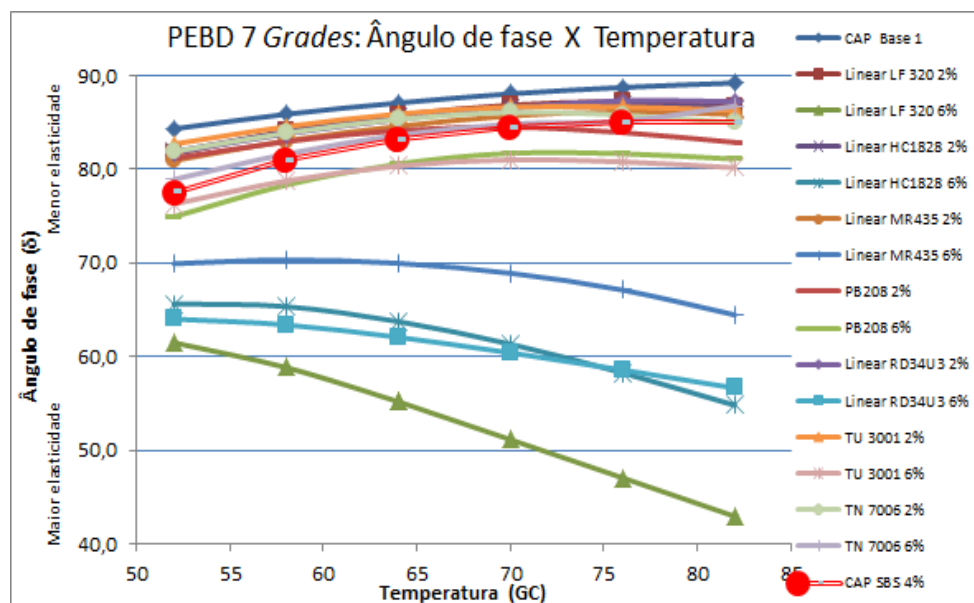


Figura 4-21: Ângulo de fase para os AMPs modificados com os sete “grades” de PEBD

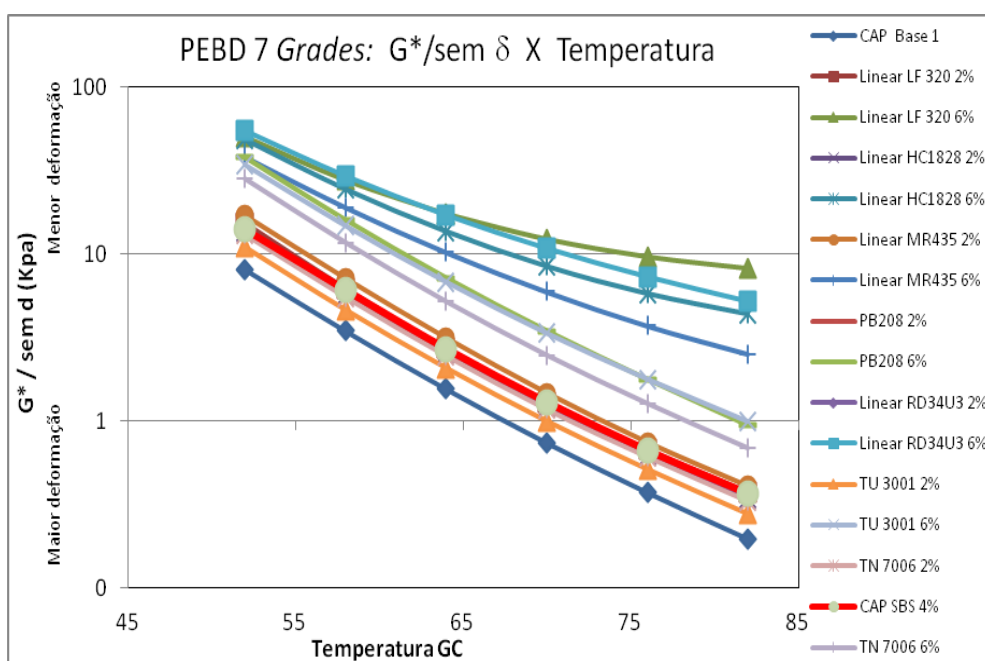


Figura 4-22; $G^*/\text{sen } \delta$ para os AMPs modificados com os sete “grades” de PEBD

Portanto, verifica-se, para todos os “grades” de PEBD, em todas as concentrações estudadas, um aumento na elasticidade e uma maior resistência à deformação dos AMPs, relativamente ao CAP puro. Ressalte-se que as alterações causadas pela adição dos polietilenos são significativamente maiores que aquela causada pela adição do SBS (4%). Tendo como referência a amostra do ligante asfáltico modificado com SBS, para que os valores das variáveis acima analisadas sejam semelhantes, as concentrações dos polietilenos adicionados

devem ser baixas. Estes resultados, como esperado, corroboram aqueles encontrados para os ligantes modificados com PEAD e PEBD, discutidos na etapa 1 deste trabalho.

A discussão adicional deve contemplar a cristalinidade dos polímeros incorporados e a correlação dessa variável com os parâmetros reológicos. Na Tabela 4.10, são apresentados os valores obtidos para o grau de cristalinidade dos PEBDs estudados e os respectivos resultados relativos aos parâmetros reológicos ângulo de fase e $G^*/\text{sen}\delta$.

Tabela 4-10: Cristalinidade dos PEBDs e parâmetros reológicos dos AMPs com 6% de polímero

Polímeros	$\chi(\%)$	$G^*/\text{sen}\delta$ (70°C)	$\tan\delta$ (70°C)
PEBDL RD 34U3	51	10,8	1,8
PEBDL MR435 UV	46	6,0	2,6
PEBDL LF 320	40	12,4	1,2
PEBD PB 208	44	3,5	6,9
PEBDL HC 1828	36	8,5	1,8
PEBD TN 7006	37	2,5	11,1
PEBD TU 3001	38	3,4	6,3
SBS	amorfo	1,3	10,4
CAP puro	----	0,7	29,7

A partir dos dados da Tabela 4-10, percebe-se uma correlação entre os referidos parâmetros e o grau de cristalinidade dos PEBDs. De maneira geral, quanto maior o grau de cristalinidade do polímero, maior o valor de $G^*/\text{sen}\delta$ e menor o valor de $\tan\delta$. Assim, à luz dos parâmetros avaliados, a adição de PEBDs com graus de cristalinidade mais elevados levariam a AMPs mais resistentes à deformação permanente e mais elásticos.

Na Figura 4-22, é mostrado, em gráfico em barras, os valores do grau PG em função da concentração de polímero adicionado ao CAP. A análise dos dados permite afirmar, analogamente ao observado na discussão da etapa 1, que a adição dos PEBDs viabiliza a utilização dos AMPs como ligante para pavimentos em temperaturas mais elevadas ou com alto volume de tráfego. Cumpre destacar que os quatro PELBD, na concentração de 6%, levam ao maior valor do grau PG.

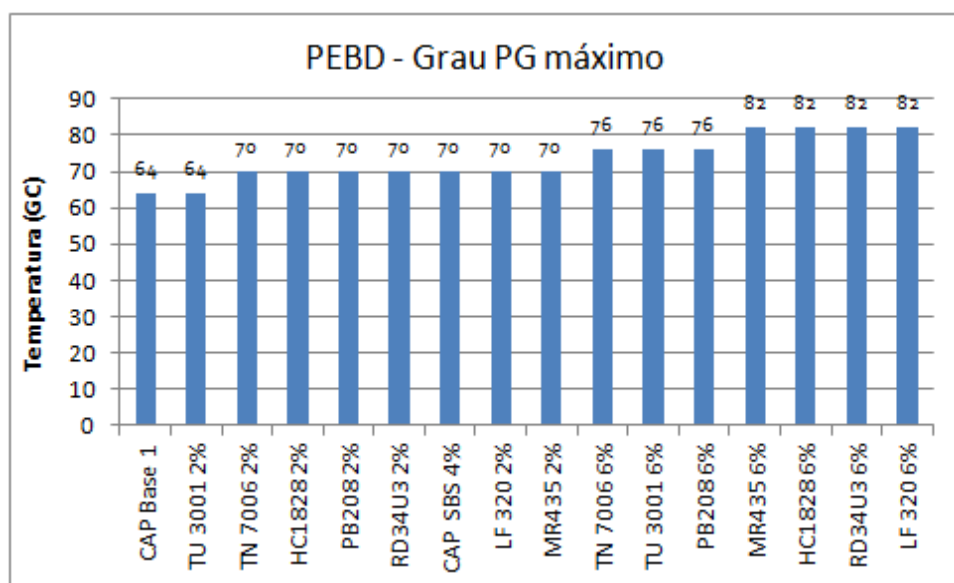


Figura 4-23: Grau PG – Temperatura em função do tipo e concentração de polímero

4.8 *Estudo do envelhecimento do cimento asfáltico de petróleo (etapa 3)*

Para o estudo do envelhecimento do CAP foram utilizados as amostras de CAP bases 1, 2 e 3.

4.8.1 Ensaios RTFOT

Os resultados obtidos a partir dos ensaios RTFOT, método ASTM D2872 – RTFOT, conforme descritos na metodologia, são apresentados nas Figuras 4-24 a 4-37.

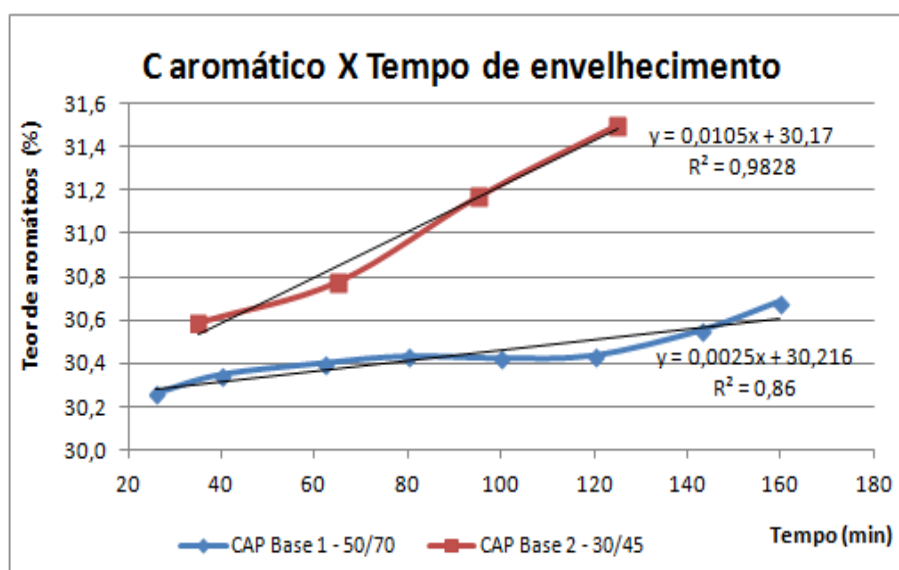


Figura 4-24: Teor de aromáticos versus tempo de envelhecimento

Observa-se um aumento do teor de aromáticos com o tempo, para ambos os CAPs, Base 1 e Base 2 (Figura 4-24), com consequente redução do teor de carbono saturado, e um aumento da energia livre de vaporização, com um aumento da perda de massa após RTFOT (Figura 4-25). O aumento da energia livre de vaporização pode estar associado à temperatura elevada (163°C) e à curva crescente do tempo de oxidação.

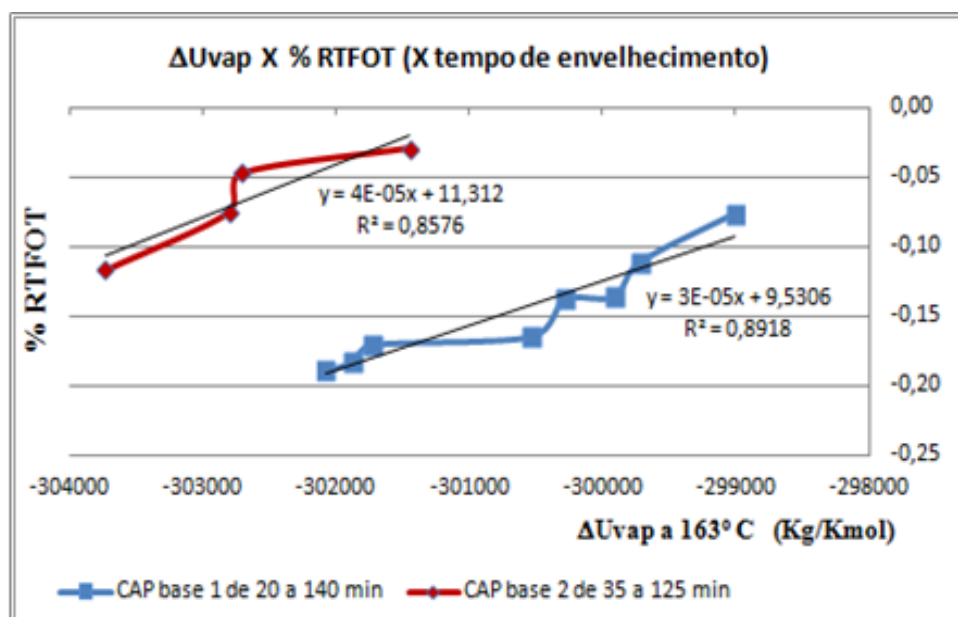


Figura 4-25: Energia de vaporização versus % RTFOT

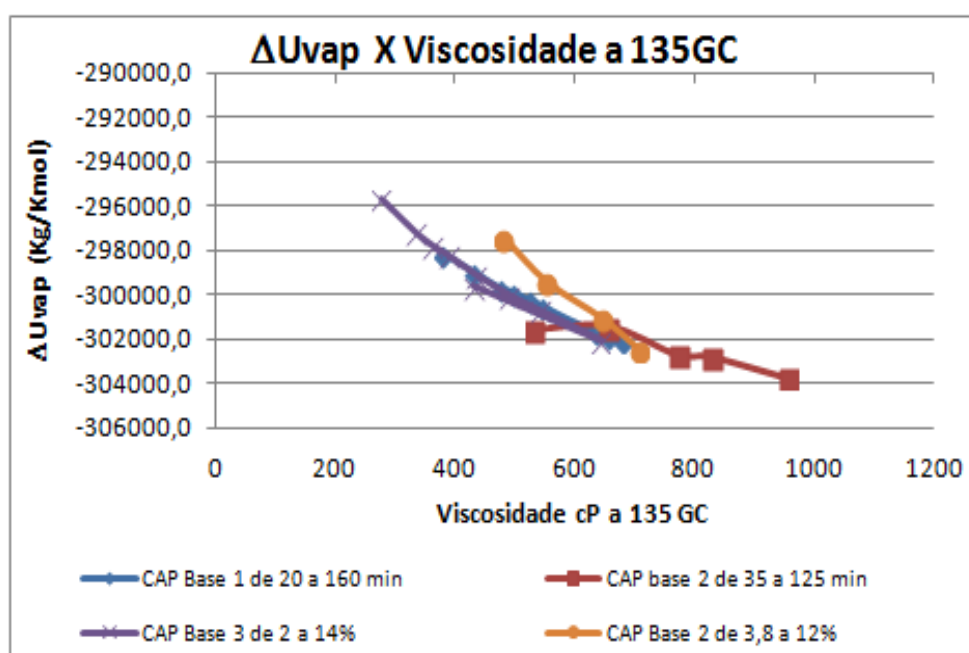


Figura 4-26: Energia de vaporização versus viscosidade

Na Figura 4-27 observa-se o efeito do tempo de envelhecimento na energia livre viscosa, indicando que o aumento da viscosidade durante o envelhecimento está relacionado com a redução da energia livre viscosa. Quanto menor a energia, maior a viscosidade. Na Figura 4-27, observa-se a redução da energia de vaporização com o aumento da viscosidade. Essa figura apresenta também amostras com adição de RARO. Os dados indicam que, com o aumento do teor de RARO, a viscosidade tende a diminuir, pois se trata de um produto mais leve. O processo de envelhecimento tende a aumentar a viscosidade pela perda de frações leves. A adição de RARO será detalhada como segundo objetivo do estudo do envelhecimento, uma vez que ele teria a possibilidade de substituir o NPA na modificação do CAP com SBS.

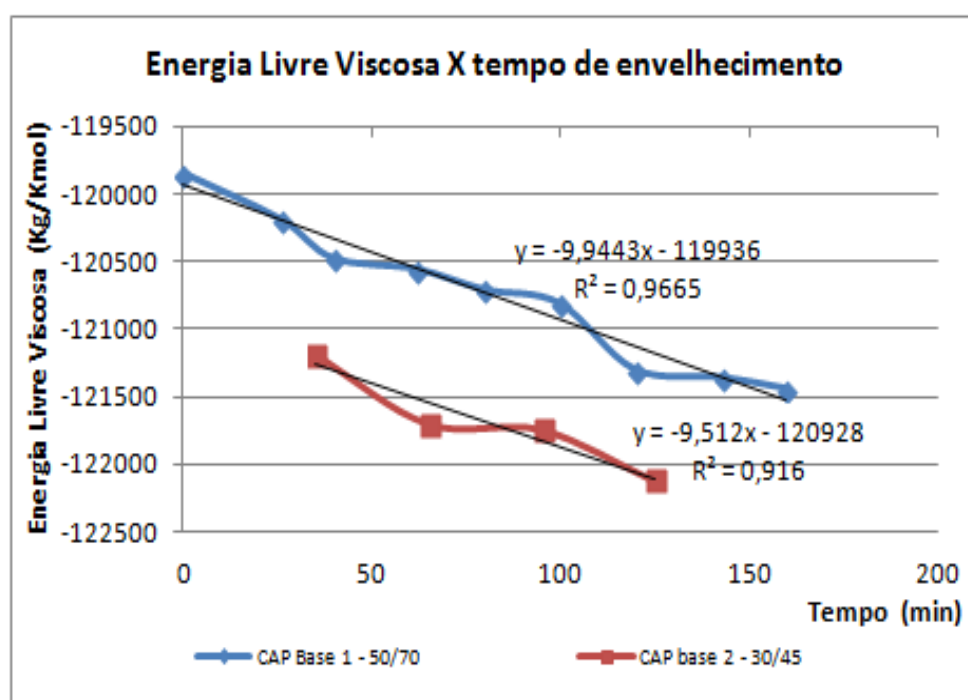


Figura 4-27: Energia livre viscosa versus tempo de envelhecimento

Como previsto, a adição de RARO aumenta a perda de massa após RTFOT devido ao crescente percentual de frações leves (Figura 4-28). A pressão de vapor (PVR) é uma propriedade comumente medida em frações leves de petróleo como a gasolina. Em CAP não, a literatura não contempla metodologia para o “ensaio de PVR em CAP”, porém utilizando o fator acêntrico, foi estimado o valor do PVR a 163°C durante o ensaio de RTFOT. Esse valor fornece uma ideia do equilíbrio da pressão de vapor do CAP durante o envelhecimento a curto prazo (Figura 4.29). Percebe-se que o a pressão de vapor aumenta com o teor de aromáticos,

dados pelo tempo e temperatura do ensaio, e também com a porção de frações leves, uma vez que os valores de perda de massa (RTFOT) são maiores para o CAP Base 1 do que para o CAP Base 2.

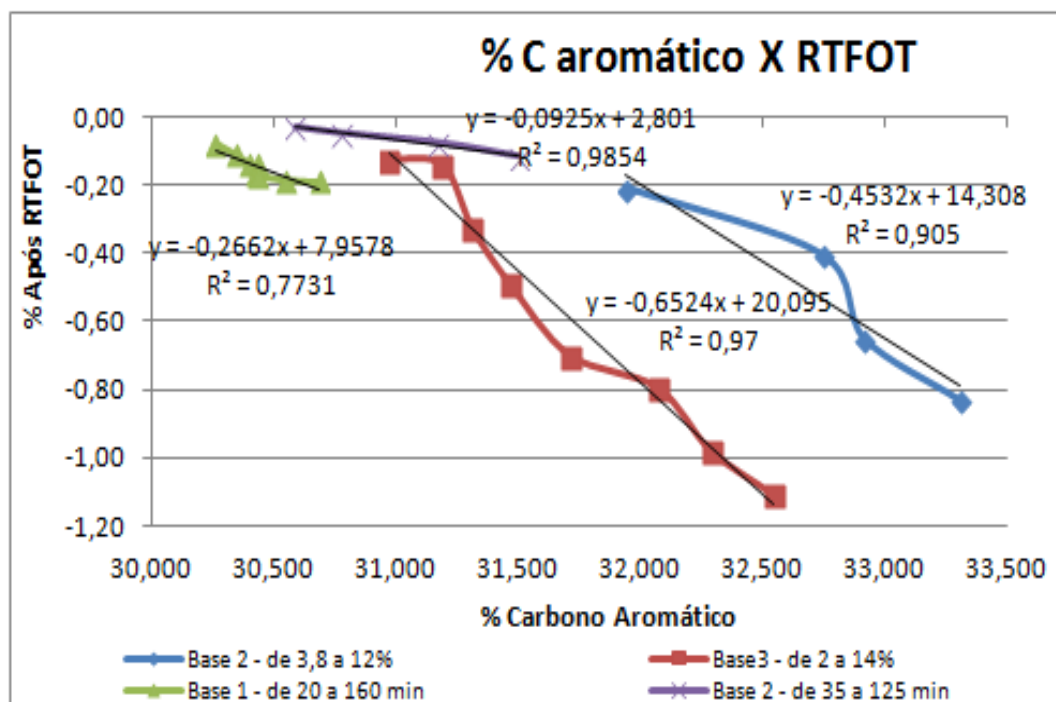


Figura 4-28: Carbono aromático versus % perda em massa no RTFOT

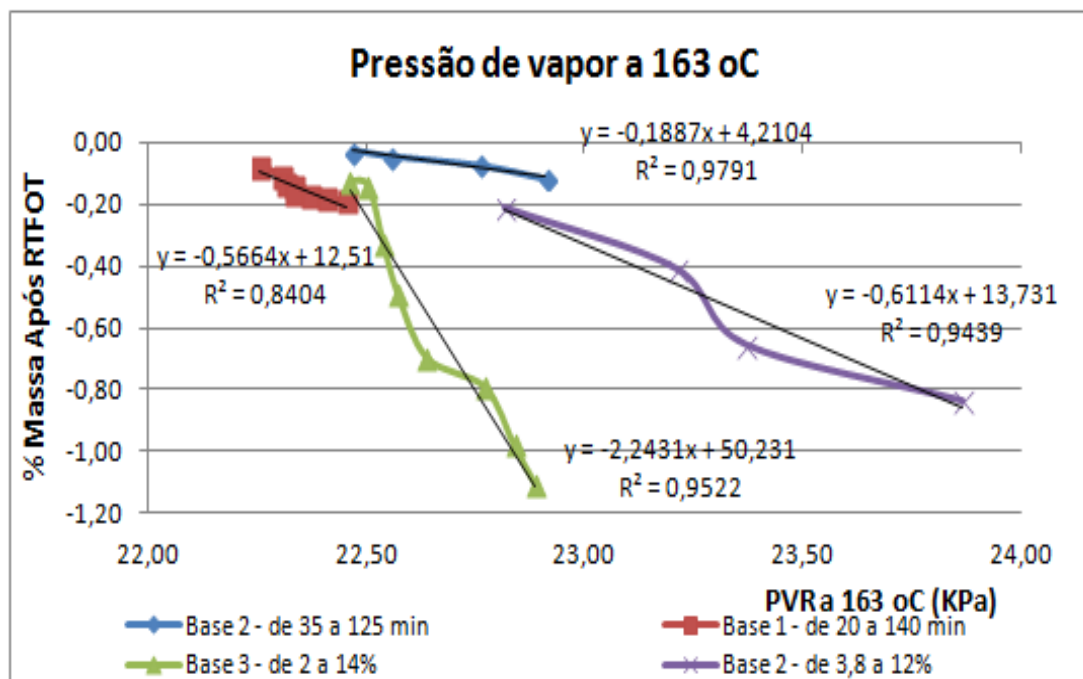


Figura 4-29: Pressão de vapor versus perda em massa no % RTFOT

Outra propriedade observada é a variação da energia livre fundamental, que indica a perda de frações leves (linearmente dependente) conforme pode ser visto na Figura 4-30. Por sua vez o índice de Farah, pode ser relacionado à perda massa, com boa correlação estimativa (Figura 4-31). A relação %API/(A/B) indica que à medida que o valor do índice diminui, aumenta o teor de aromáticos, evidenciando que os aromáticos vão mudando de aromáticos intermediários para naftênicos. Durante o processo de envelhecimento de curto prazo, também se observa redução do valor do índice, corroborando as previsões com relação ao aumento do teor dos aromáticos. Durante o processo de oxidação pelo RTFOT, há uma injeção de oxigênio à taxa de $240\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e que produz um endurecimento oxidativo. Donke e coautores (Donke *et al*, 2000) estimou que a difusão molecular de O_2 durante este processo fosse dado pela Equação 2.2 (item 2.1) .

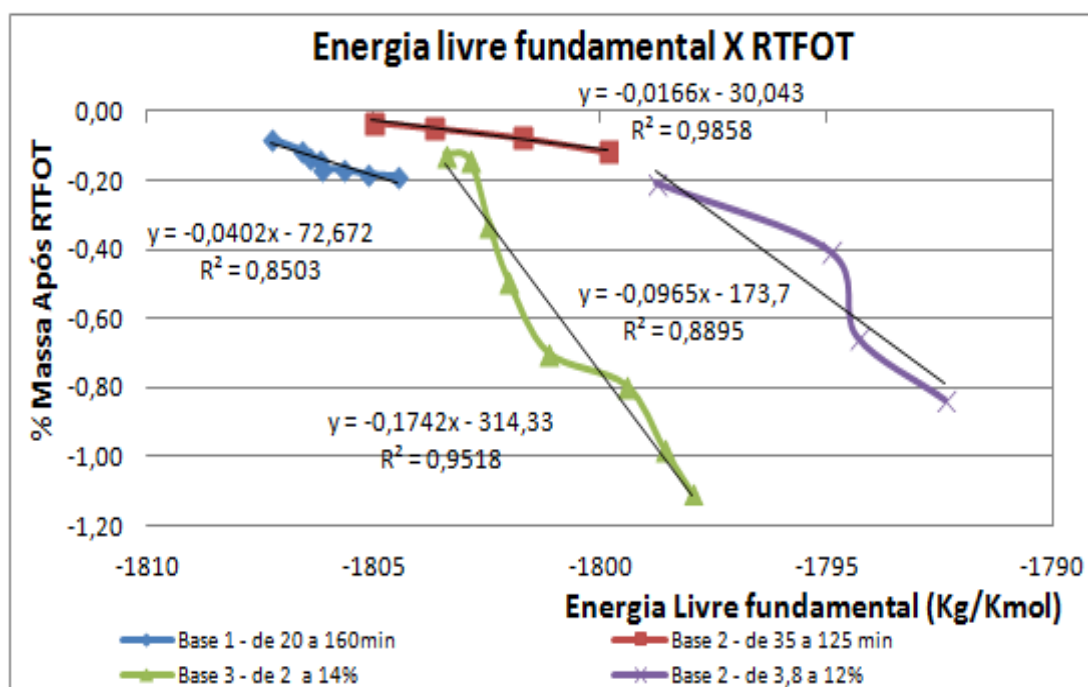


Figura 4-30: Energia Livre fundamental versus RTFOT

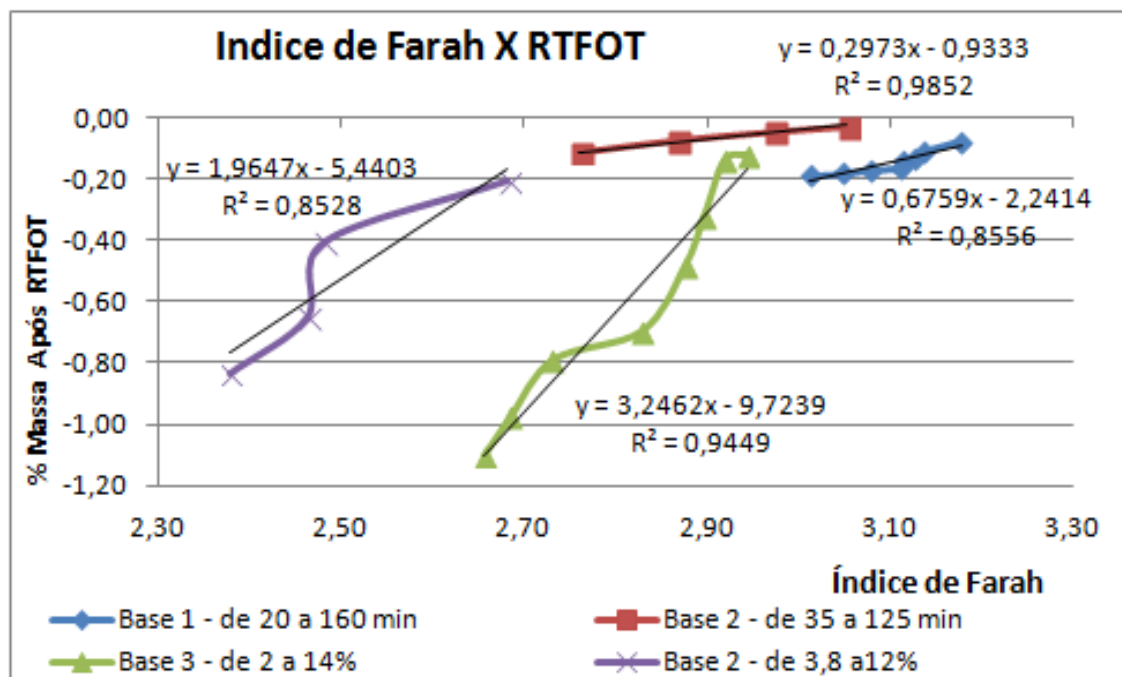


Figura 4-31: Índice de Farah versus RTFOT

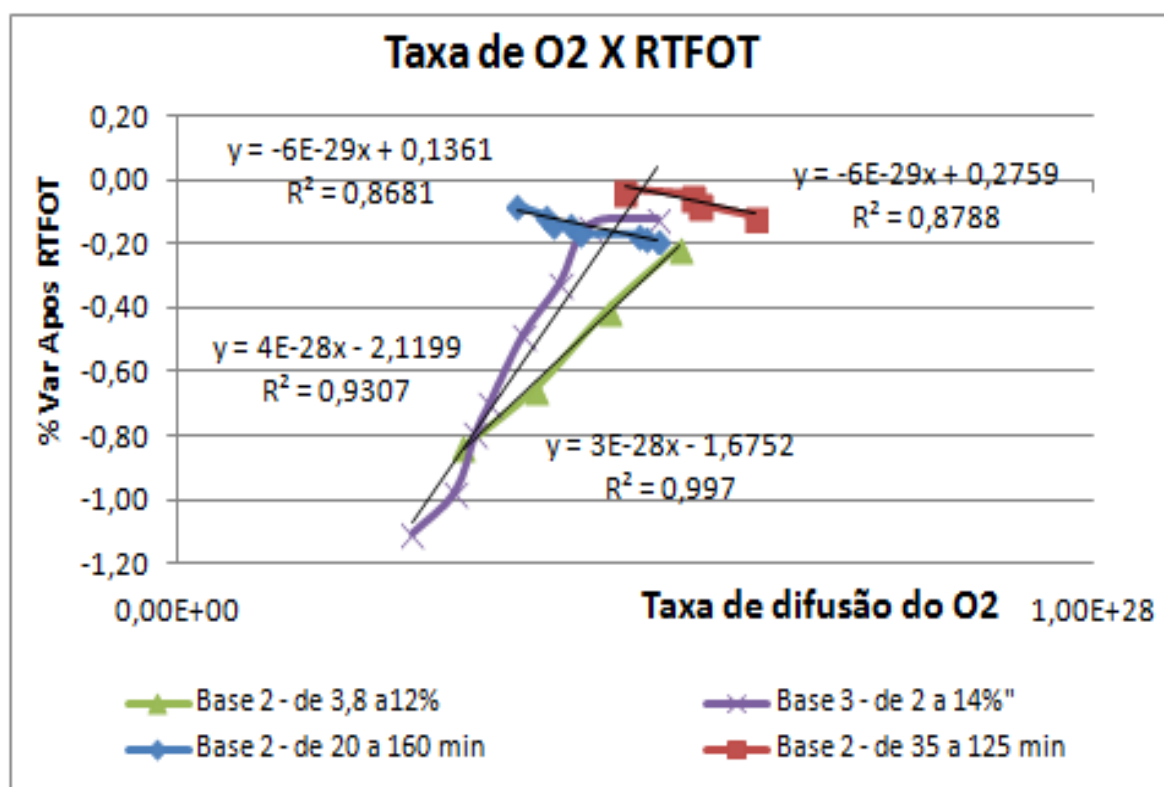


Figura 4-32: Taxa de difusão do O2 versus RTFOT

Pelos dados disponíveis, foi calculada por meio da Equação 2.27 (item 2.4) e pode ser utilizada como um dos parâmetros de avaliação do processo de oxidação. Os dados

experimentais são apresentados na Figura 4-32. A taxa de difusão aumenta com o tempo, como esperado. O que implica que quanto maior o tempo de exposição do CAP a alta temperatura e fluxo de oxigênio, maior o envelhecimento. Em uma usina de preparação de AMP, por exemplo, implica que um descontrole no tempo de ensaio ou no processo de incorporação de polímero além do necessário pode interferir negativamente no AMP.

Conforme mostrado na Figura 2.10 (Item 2.4), quanto menor a razão $^{\circ}\text{API} / (A/B)$, denominada Índice de Farah, maior a tendência de se encontrar asfaltenos aromáticos no CAP. A redução do valor deste índice com o aumento do teor de aromáticos pode ser observada na Figura 4-33, para amostras de CAP puro (Base 1 e 2) e também para as amostras com adição de RARO.

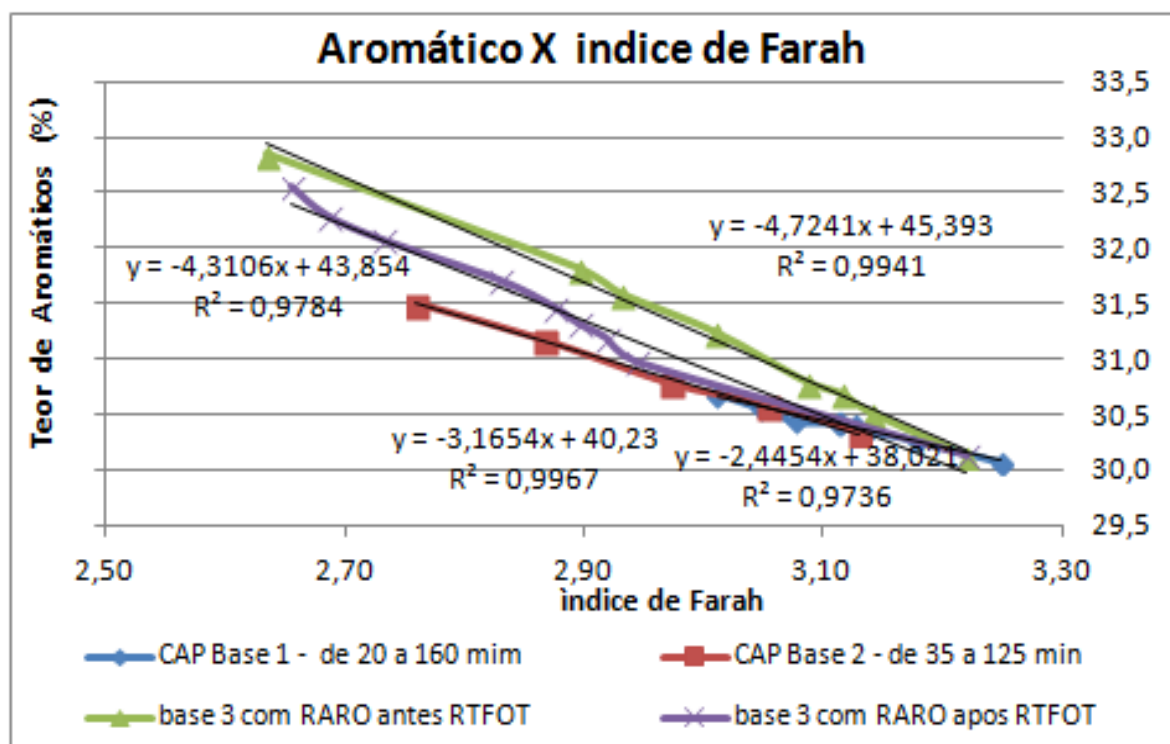


Figura 4-33: Aromático versus Índice de Farah

4.8.1 Predição de perda de massa

A predição por meio de um modelo matemático com base em algumas propriedades de fácil medição podem facilitar estudos futuros, ao mesmo tempo em se torna fundamental no processo de produção do CAP e de seus subprodutos. A dificuldade deste modelo está

exatamente em determinar com precisão, a influência das diversas propriedades medidas durante o processo de envelhecimento. A análise de alguns dados das propriedades térmicas, indica a existência de previsibilidade de algumas propriedades. Agrupando dados de mesma base é possível estabelecer relações tais que podem indicar um caminho para o desenvolvimento de um modelo de predição do envelhecimento do CAP. Os resultados apresentados no item anterior, consolidados na Figura 4-34, mostram as variações de algumas propriedades que poderiam indicar a previsibilidade do envelhecimento a curto prazo.

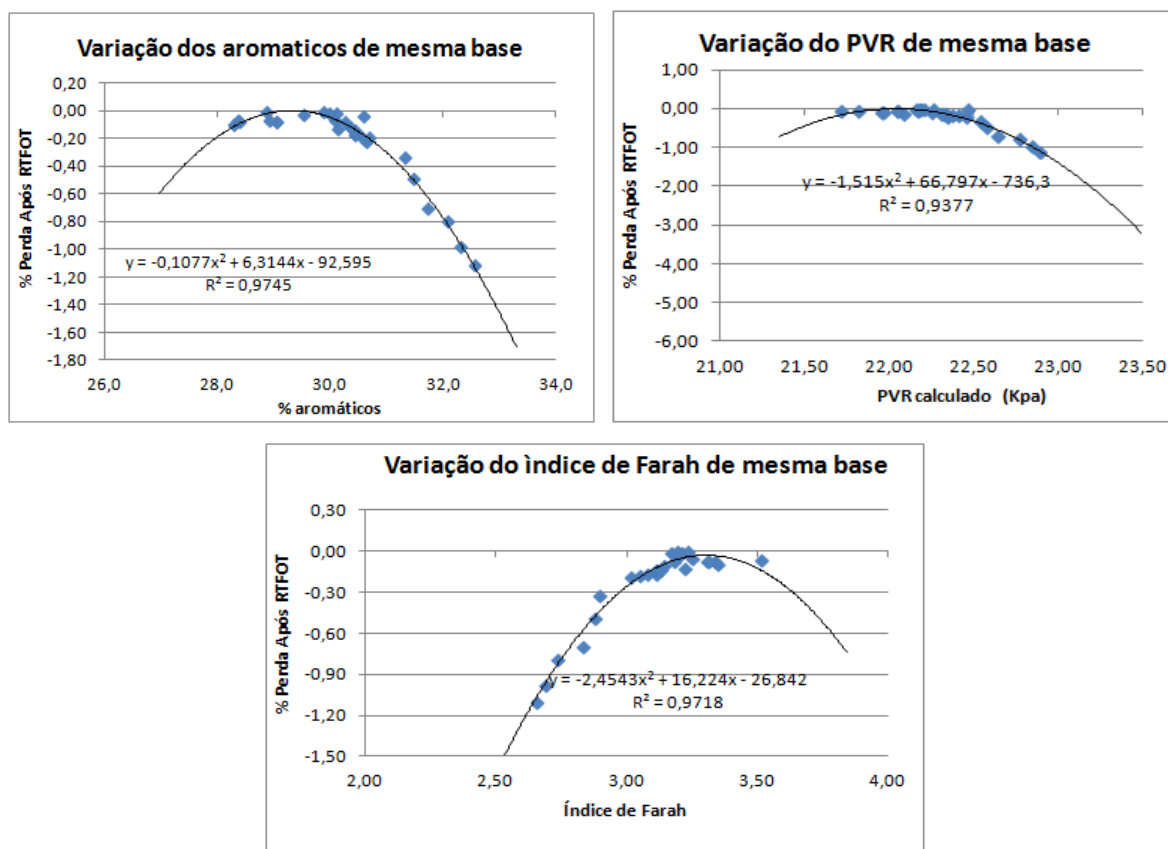


Figura 4-34: Tendências de resultados de mesma base com perda de massa após RTFOT

Existem muitas dificuldades ainda a serem superadas na proposição de um modelo definitivo de predição do envelhecimento, seja para CAP 50/70, CAP 30/45 ou modificados com polímeros. As próprias equações, representadas na Figura 4.34, já indicam um destes problemas, não se observando qualquer valor superior a “0”%, isto é, com ganho de massa. Fato este, obviamente, justificado pelos ensaios realizados, nos quais todas as amostras perderam massa. Seria necessário um conjunto de amostras de CAP que tendessem a ganhar massa durante o envelhecimento oxidativo, para que a construção do modelo pudesse contemplar o universo de fenômenos físico-químicos associados ao processo de

envelhecimento. Os petróleos utilizados na REGAP, por exemplo, em 99,99% dos casos, produzem CAP com características de perda de massa após envelhecimento pelo RTFOT, o que representa uma dificuldade inicial na criação de um modelo preditivo, uma vez que existem amostras que ganham massa após envelhecimento pelo RTFOT e o modelo deverá contemplar esse parâmetro.

Utilizando os dados produzidos neste trabalho, verificando a dispersão dos dados, e considerando que o valor de reprodutibilidade do ensaio da norma D2872, na faixa de trabalho, equivale a um desvio absoluto para um resultado de:

$$\text{Para } x \leq -0,1\% \Rightarrow S = 0,020 - 0,200x$$

$$\text{Para } x > -0,1 \% \Rightarrow S = 0,04.$$

- Com base no teor de aromáticos (curva 1):

$$y = -0,1077x^2 + 6,3144x - 92,595; (R^2 = 0,9745) \quad (4.1)$$

- Com base no teor de aromático (curva 2):

$$y = -0,1051x^2 + 6,1591x - 90,228 ; R^2 = 0,9827) \quad (4.2)$$

- Com base no índice de Farah:

$$y = -2,4543x^2 + 16,224x - 26,842 ; (R^2 = 0,9718) \quad (4.3)$$

- Com base no PVR:

$$y = -1,515x^2 + 66,797x - 736,3 ; (R^2 = 0,9377) \quad (4.4)$$

Na tentativa de validação de um modelo, tomou-se um outro conjunto de 154 resultados de uma base histórica de dados de análise de CAP, tendo como valores de mínimo = -0,158% e de máximo = -0,014% de perda de massa. Utilizando as equações (4.1) a (4.4), recalculou-se a variação de massa após RTFOT. As dispersões dos dados calculados são mostradas na Figura 4-35.

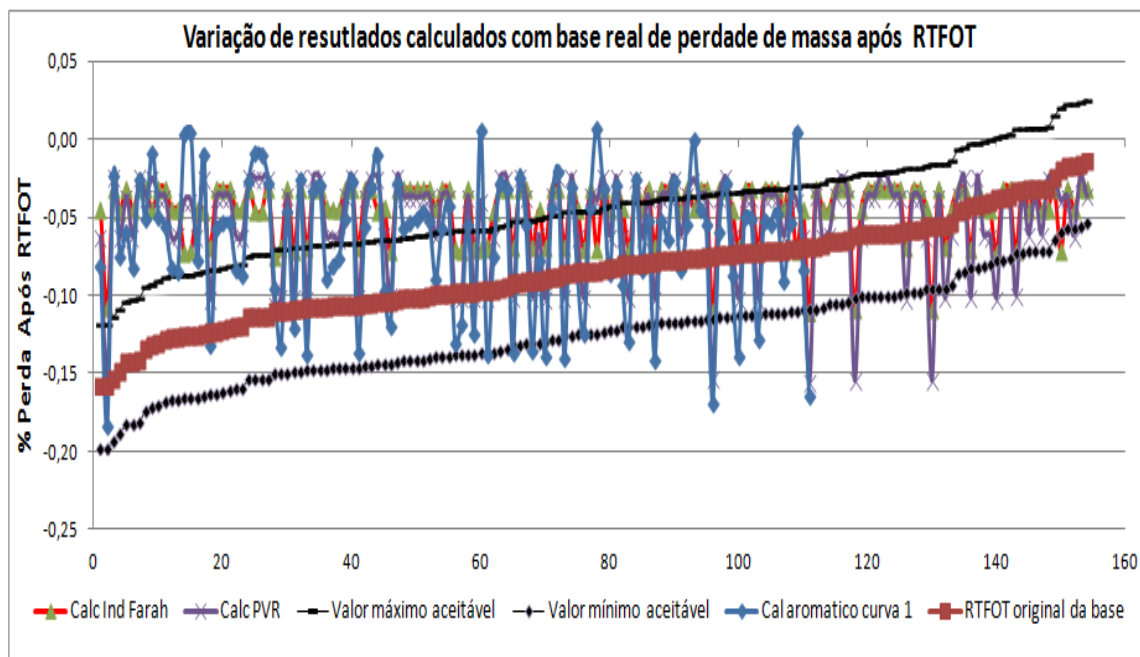


Figura 4-35: Variação de resultados de RTFOT

Seguem as observações:

- Os resultados de variação de massa após RTFOT foram dispostos em ordem crescente de valores;
- Os valores de mínimo e máximo de perda desta base de dados são menores que o valor limite de especificação do CAP ($\pm 0,5\%$), isto é, não havia nenhum resultado fora de especificação nesta base, o que pode levar a obtenção de resultados tendenciosos;
- No gráfico mostrado na Figura 4-35, percebe-se uma maior variação da curva 1 com base no teor de aromáticos (equação 4.1) e uma menor variação do índice de Farah (equação 4.3)
- A aceitação do melhor modelo de equação seria indicada para valores de perda de massa maiores que $-0,05\%$. Abaixo desse valor, a predição se torna imprecisa e com grande variância;
- Os resultados de valores mais baixos tendem a maior dispersão, em função da não existência de valores “positivos” na curva sugerida, isto é, do ganho de massa. Este fato limita a curva de predição em “zero” de perda ou ganho de massa;
- Os dados foram baseados em propriedades calculadas. Como sugestão, os ensaios do teor de aromáticos devem ser realizados por metodologia específica, como SARA ou RMN, melhorando a previsibilidade da propriedade;

- Os ensaios da base histórica utilizada na validação do modelo não foram realizados por um mesmo operador em uma mesma condição, ao contrário, as condições são desconhecidas, o que impõe uma variável de precisão metodológica como a reprodutibilidade (valor máximo e mínimo), já previsto na norma D2872.

Para efeito de comparação, foi realizado um corte nos dados a partir de -0,10%, mostrando a variância dos dados apresentados na Figura 4-36. Na sequência, utilizando o teste F de Snedecor (Figura 4-37), foi realizada uma avaliação da variância da equação do cálculo pelo Índice de Farah e o cálculo estimativo pelo PVR. Os testes de variância apresentam valores de $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$, tanto para o PVR, quanto para o aromático e também para o Índice de Farah, sendo que o cálculo pelo índice de Farah apresenta o melhor resultado, devido ao valor da prova $P > 0,05\%$.

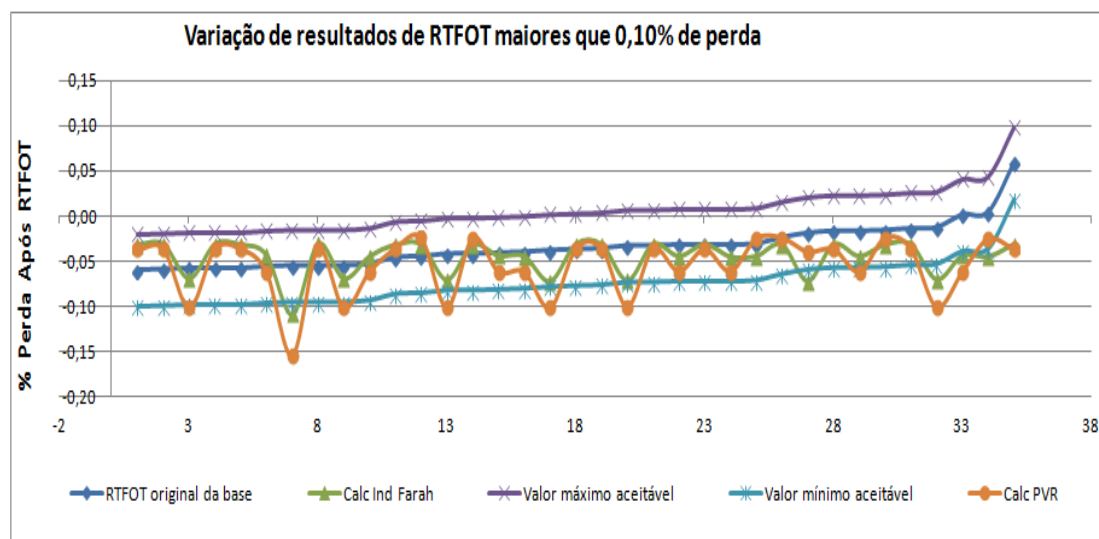


Figura 4-36: Resultados maiores que -0,05% de perda

Teste-F: duas amostras para variâncias		
	Base RTFOT	Índice de Farah
Média	-0,06776699	-0,045776648
Variância	0,000496631	0,000392867
Observações	103	103
gl	102	102
F	1,264122172	
P(F<=f) uni-caudal	0,119137449	
F crítico uni-caudal	1,387152204	

Teste-F: duas amostras para variâncias		
	Base RTFOT	PVR
Média	-0,06477	-0,05533
Variância	0,00074	0,00108
Observações	107	107
gl	106	106
F	0,68770	
P(F<=f) uni-caudal	0,02760	
F crítico uni-caudal	0,72545	

Figura 4-37: Teste F de Snedecor para valores menores que -0,05% de perda

Considerando as equações utilizadas de melhor predição do envelhecimento de asfaltos a curto prazo pelo RTFOT, a equação com podem ser escrita como:

$$\%RTFOT = -2,454 \left(\frac{^{\circ}API}{A/B} \right)^2 + 162,24 \left(\frac{^{\circ}API}{A/B} \right) - 268,4 \quad (4-5)$$

em que A e B são parâmetros Walther-ASTM D341

Esta equação representa o menor desvio para a validação com dados históricos, sendo que o índice de Índice de Farah se mostrou mais adequado. Além da dimensão do valor estar mais próxima da dimensão da perda de massa, o índice é facilmente calculado com base em ensaio mais simples, o que otimiza os processos decisórios relativos à produção. Esta equação representa um avanço no estudo do envelhecimento a curto prazo.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho, foram obtidos asfaltos modificados por polímeros (AMPs) a partir de misturas de CAP Base 0 (50/70) com PEAD e com PEBD, em várias concentrações (etapa 1) e de CAP Base 1 (CAP 50/70) com sete “grades” diferentes de polietilenos de baixa densidade, lineares (PELBD) e não lineares (PEBD), em diferentes concentrações (etapa 2). Foi preparada, também, uma mistura de CAP com poli(estireno-co-butadieno-co-estireno) - SBS, na concentração de 4% m.m⁻¹, utilizada como referência para comparação das propriedades dos AMPs estudados. Na terceira etapa, foram efetuados ensaios RTFOT específicos - método ASTM D2872, em diversos tipos de CAPs, visando o entendimento de seus processos de envelhecimento a curto prazo e, também, com o objetivo de verificar os efeitos do envelhecimento em algumas propriedades térmicas, correlacionando-os com o teor de aromáticos no CAP.

Por meio das análises de calorimetria exploratória diferencial foi possível observar que os polietilenos utilizados apresentaram diferentes graus de cristalinidade e diferentes temperaturas de fusão cristalina, refletindo diferenças morfológicas importantes.

Os resultados da caracterização físico-química dos AMPs obtidos nas etapas 1 e 2 mostraram que há uma diminuição no valor da penetração e um aumento no ponto de amolecimento, comparativamente ao CAP puro, sendo tais variações função do tipo do polímero, sua concentração e do grau de cristalinidade do polímero.

Relativamente à viscosidade, observou-se que esta é influenciada pela concentração do polímero (em menor extensão) e pela temperatura (em maior extensão), de acordo com o comportamento esperado para os sistemas viscoelásticos. O aumento no valor da viscosidade dos AMPs com o aumento da concentração de polímero, mostrou-se dependente do grau de cristalinidade deste, além do fato dos polímeros apresentarem massas molares bem superiores às dos CAPs.

A redução do teor de aromáticos nos asfaltos modificados por polímeros, relativamente ao CAP puro, foi verificada em todos os sistemas estudados. No caso dos AMPs modificados

com PEBD e com PEAD (etapa 1), a maior redução foi verificada para o este último. Tal comportamento foi atribuído à maior a temperatura de mistura utilizada para a incorporação do PEAD (180°C) relativamente àquela utilizada para o PEBD (160°C).

No caso dos AMPs modificados com polietilenos de baixa densidade a 6% m.m⁻¹, utilizados na etapa 2, observou-se uma maior redução do teor de aromáticos nos polímeros lineares comparativamente aos não lineares, efeito este relacionado à maior cristalinidade dos PELBD, que dificulta a incorporação dos maltenos, propiciando uma maior perda das frações aromáticas durante o processo de mistura.

Os resultados relativos aos índices de susceptibilidade térmica, mostraram, de um modo geral, uma grande sensibilidade desse parâmetro com a incorporação de polímeros ao CAP, possibilitando tornar os AMPs menos susceptíveis às variações térmicas.

Pôde-se observar, pelos resultados de ângulo de fase e $G^*/\sin\delta$, obtidos por meio dos ensaios reométricos, para os CAPs modificados, tanto com o PEAD quanto com o PEBDs (etapas 1 e 2), que a adição dos polímeros aumenta a resposta elástica, como função da concentração de polímero, e, concomitantemente, aumenta a resistência à deformação permanente.

Foi possível também, determinar, por meio do parâmetro $G^*/\sin\delta$, o valor da temperatura máxima do grau PG (“performance grade”) da especificação SUPERPAVE. Os resultados mostraram que a adição dos polímeros viabiliza a utilização dos AMPs como ligante para pavimentos em temperaturas mais elevadas ou com alto volume de tráfego.

Ao avaliar os valores dos parâmetros ângulo de fase e $G^*/\sin\delta$ para os AMPs modificados com os PELBD e PEBD (etapa 2), pôde-se verificar uma correlação entre os referidos parâmetros e o grau de cristalinidade dos polímeros. De maneira geral, quanto maior o grau de cristalinidade do polímero, maior o valor de $G^*/\sin\delta$ e menor o valor de $\tan\delta$. À luz dos parâmetros avaliados, a adição de PEBDs com graus de cristalinidade mais elevados levaram a AMPs mais resistentes à deformação permanente e mais elásticos.

Por meio de uma análise comparativa dos valores das variáveis estudadas, verificou-se que as alterações causadas pela adição dos polietilenos são significativamente maiores que aquela

causada pela adição do SBS. Tendo como referência a amostra do ligante asfáltico modificado com SBS, para que os valores das variáveis analisadas sejam semelhantes, as concentrações dos polietilenos adicionados devem ser menor que 4%..

A alternativa da utilização de poliolefinas como polímero modificador mostra-se promissora, considerando o aspecto ambiental, uma vez que estes polímeros podem ser utilizados com efeitos benéficos significativos para as propriedades reológicas. A análise em particular da cristalinidade da poliolefina indica que quanto menor a cristalinidade, maior facilidade de incorporação do polímero ao CAP.

O estudo do envelhecimento dos CAPs, a partir dos ensaios RTFOT, método ASTM D2872, permitiu o estabelecimento de correlações entre parâmetros físico-químicos e termodinâmicos (teor de aromáticos, pressão de vapor, taxa de difusão de O₂, energia de vaporização, energia livre viscosa, energia livre fundamental) com a perda de massa e com o tempo de envelhecimento. A partir desses ensaios, foram feitas várias considerações preliminares visando a construção de um modelo preditivo do envelhecimento do CAP. Este modelo permitirá a otimização e avaliação prévia do processo de produção do CAP na refinaria e, também, do processo de usinagem durante a produção do CBUQ.

6 Sugestões de Trabalhos Futuros

- Estudo dos AMPs com PEAD e PEBD utilizando as técnicas analíticas de LAS e MSCR
- Avaliação do efeito do envelhecimento dos AMPs durante a estocagem do AMP
- Avaliação utilizando corpos de prova Marshall e SUPERPAVE com AMP modificado com PEAD e PEBD
- Estudo da utilização de parafinas na solubilização de poliolefinas, especialmente PEAD e PEBD

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATTALA, G.; BERTINOTTI, F.; Comparison between a linear and a branched low-density polyethylene, Journal Applied Polymer Science, 28 p. 3503- 3511 1983.
- ABEDA, Associação Brasileira de Empresas Distribuidoras de asfalto, <http://www.abeda.org.br/> evolução do mercado de asfalto - acesso setembro/2015
- ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico - Perfil 2011.
- AIREY, G. D., Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens, Construction and Building Materials, 16, 2002.
- AL HALIDY; YI-QIU, T.; Effect of polyethylene on life of flexible pavements, Elsevier, Construction and Building Materials; n 23; 2009.
- AIT-KADI, A., BRAHIN, B., BOUSMINA, M., Polymer blends for enhanced asphalt binders, Polymer Engineering and Science, v. 36, nº12, 1996.
- ATTAELMANAN, M.; FENG, C., P.; AL., H.; Laboratory evaluation of HMA with high density polyethylene as a modifier, Elsevier, Construction and Building Materials, n 25, 2011.
- AMORIM, J. A.; FILHO, O. C.; RAJAGOPAL, K.; PAREDES, M.L. L.; Avaliação de regras de mistura para viscosidade e massa específica de dois sistemas representativos de frações de petróleo em condições de reservatório; Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.
- ANDRADE, B., F.; MENEZES, B., C.; SAKAI, P., N., MARTINI., R., F., PAREDES, M., L., L.; REIS, R., A.; Utilização da Viscosidade, Densidade e o INIFAC-VISCO Para a Caracterização de Frações de Petróleo, 4º PDPETRO, Campinas, 2007.
- ARAUJO, M., F., S.; Efeito da Radiação Solar no Envelhecimento de Ligantes Asfálticos Modificados; UFMG, Tese de Doutorado, Belo Horizonte, 2012.

- ASTM – American Society for Testing and Materials - Metodologia de ensaios – D36, D5, D287, D1248, D2872, D341, D4124, D5291.
- BECKER, Y., MÉNDES, M. P., RODRÍGUEZ, Y. Polymer modified asphalt, Vision tecnica, v.9, nº 1, 2001.
- BECKER, M., R.; Preparação e Avaliação das Propriedades de Mistura de Polietileno de Baixa Densidade com Polietileno Linear de Baixa Densidade, URGs, Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, 2012.
- BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M. G.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B.; Pavimentação Asfáltica – formação básica para engenheiros, Ed Petrobras – ABEDA, Rio de Janeiro, 2008.
- BILLMEYER, Jr., F.W., Textbook of Polymer Science, Wiley, 3rd ed., New York, 1984.
- BLAETH, J.; MELLLO, K. S.; TEIXEIRA, D. T.; SILVA, K. I. M.; CASAGRANDE, A.C.A.; PEAD e nanocompósitos PEAD/grafite expandindo bimodais obtidos via polimerização in situ utilizando sistemas catalíticos binários, Anais 12º Congresso Brasileiro de Polímero (12 CBPOL), Florianópolis, 2013.
- BONEMAZZI, F.; GIAVARINI, C.; Shifting the bitumen structure from sol to gel; Elsevier Science, Journal of Petroleum Science and Engineering, n22, , Roma, 1999.
- BRINGEL, R., M.; SOARES, S.; SOARES, J.; Propriedades Químicas e Reológicas de Asfalto, Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.
- CHIPPS, J. F., DAVIDSON, R. D., GLOVER, C. J., A Model for Oxidative Aging of Rubber-Modified Asphalts and Implications to Performance Analysis; Energy and Fuels, 15, 2001.
- CORBETT, L. W. & PETROSSI, U. - Differences in distillation and solvent asphalt - Industrial Engineers Chemical Production, Research & Development, vol 17, 1978.

- COUTINHO, F. M. B; MELLO, I. L; MARIA, L. C. S; Polietileno: Principais tipos propriedades e aplicações, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 13, nº 1, p. 1-13, 2003.
- D'ANTONA, D., M., G.; FROTA, C., A.; Estudo de Misturas Asfálticas com Ligante Modificado pelo Polímero EVA para Pavimentos Urbanos de Manaus - AM, Revista Polímeros, vol. 21, nº 1, p. 13-18, 2011.
- Departamento Nacional de Estradas de Rodagem - Especificação de Material: Cimento asfáltico modificado por polímeros. – Métodos de ensaios e especificação de serviço - DNIT-TER 005/03, DNIT EM-129/2011, DNER 204/95, DNER-EM 396/99.
- DONKE, C. H; DAVIDSON, R. R, GLOVER, C. J, Effect of Oxygen Pressure on Asphalt Oxidation Kinetics; art. Ind. Eng. Chem. Res. 2000.
- EVORA, M. C.; GONSALVES, O. L; DUTA, R. C. L.; DINIZ, M. F; SILVA, H. L. G. A.; WIEBCK, H.; art. Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada, ed, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 12, nº 1, 2002.
- ERBETTA, D., C., C.; MANOEL, G., F.; OLIVEIRA. A., P., L., R.; SILVA., M., E., S., R.; FREITAS, R., F., S.; SOUZA, R., G.; Rheological and Thermal Behavior of High-Density Polyethylene (HDPE) at Different Temperatures, Materials Sciences and Applications, 5, 923-931; 2014.
- ERBETTA, D., C., Caracterização e Estudo de Envelhecimento de Isolador Tipo Pino de PEAD Utilizado no Setor Elétrico, UFMG, Tese de Doutorado, Belo Horizonte, 2015.
- ESPÍRITO SANTO, N. R., MARTINS, R. M., Camada drenante com a utilização de asfalto modificado com polímero, Anais do 11º Encontro de Asfalto, Rio de Janeiro, 1992.
- FARAH, M., A.; Caracterização das Frações de Petróleo pela Viscosidade; UFRJ, Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, 2006.

- FARAH, M. A.; LAGE, D. F. S.; Cálculos Fundamentais em Engenharia de Processamento; Universidade Petrobras, Salvador, 2012.
- FAWCETTA, A. H., McNALLYA T., McNALLYB, G. M., ANDREWSC, F., CLARKEC, J.; Blends of bitumen with polyethylenes, Elsevier, Polymer 40: 6337-6349, 1998.
- FERNANDES, M. R. S.; LOURENÇO, G. L.; Efeito da adição de polímero e reticulante em propriedades do ligante asfáltico, IBP0069 – 18o Encontro de Asfalto – Rio e Janeiro, 2006.
- GARCIA-MORALES, M.; NAVARRO, F.J.; PARTAL, P, MARTINESZ-BOZA, F., GALLEGOS, C., GONZÁLEZ, N., GONZÁLES O., MUNÑOZ, M. E., Viscous properties and microstructure of recycled EVA modified bitumem, Fuel, 83, 2004.
- GIAVARINI, C., FILLIPIS, P., SANTARELLI, L., SCARSELLA, M., Production of stable polypropylene- modified bitumens, Fuel, v.75, nº 6, 1996.
- GOODRICH J. L., Asphalt composition tests: their application and relation to field performance, Annual Meeting of Transp. Research Board, 65, 1986.
- HELMAN, H., M.; HELMAN, H.; Plásticos em Revista, Edição 581, pg 40, Mai/2012.
- HINISHOGLU, S. AGAR, E., Use a waste of high density polyethylene as bitumem modifier in asphalt concrete mix, Materials Letters. v. 58, 2004.
- HINISLIOGLU, Sinan, , ARAS, Hatice N. A.; BAYRAK, O. U.; Effects o high density polyethylene on the permanent deformation of asphalt concrete, Indian Journal of Engineering & Material Sciences, v. 12, pp 456-460, 2005.
- HINTZ, C.; BAHIA, H.,; Simplification of the Linear Amplitude Sweep (LAS) Teste and Specification Parameter, Transportation Research Board Annual Meeting; Washigton, January 2013.
- HORST, L.; Obtenção, Caracterização e Estudo de ligante Asfáltico Modificado com Polímero Termoplástico; UFMG – Dissertação de Mestrado: Belo Horizonte, 2005.

- IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo, Informações básicas sobre materiais asfálticos, Rio de Janeiro, 1999.
- JENNINGS, P. W., PRIBANIC, J. A., DESANDO, M. A., RAUB, M. F., MOATS, R., SMITH, J. A., & MANDERS, W. F.; Binder characterization and evaluation by nuclear magnetic resonance spectroscopy, (No. SHRP-A-335), 1993.
- KALANTAR, Z., N.; KARIN, M., R., MAHREZ., A., A review of using waste and virgin polymer in pavement; Elsevier, Construction and Building Materials 33, Malaysia (2012).
- KRISHNAM, J. M.; RAJAGOPAL, K. R.; On the mechanical behavior of asphalt, art. Elsevier, Mechanics of Materials, July 2004.
- LAGE, R., O.; Processamento e Caracterização de Polietileno Reticulado por Silano, UFRJ, Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, 2007.
- LEGUENZA, E., L.; Comportamento dielétrico, viscoelástico e físico-químico do polietileno reticulado envelhecido sob condições aceleradas de múltiplo estresse, USP, Tese de Doutorado, São Paulo, 2013.
- LEITE, L. F. M.; Estudo de Preparo e Caracterização de Asfaltos Modificados com Polímeros; - UFRJ –Tese de doutorado: Rio de Janeiro, Abril 1999.
- LEITE, L. F. M.; Asfaltos Modificados por polímeros; Relatório Técnico Petrobras, CENPES, Rio de Janeiro, 2003.
- LEITE, L. F. M., TONIAL I. A., Qualidade dos cimentos asfálticos brasileiros segundo as especificações SHRP, 12º Encontro de Asfalto, Rio de Janeiro, 1994.
- LESUER, D.; The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification, Elsevier n 145, 42-82, Advances in Colloid and Interface Science, 2009.
- LU, X., ISACSSON, U.; Testing and appraisal of polymer modified road betumens – state of the art; Material and Structures, 28, 139-159; 1995.

- LU, X., ISACSSON, U., Characterization of bitumens modified with SEBS, EVA and EBA polymers, Journal of Materials Science, v. 34, 1999.
- LU, X., ISACSSON, U.; Modification of road bitumes with thermoplastic polymers, Polymer Testing, v. 20, 2001.
- MALDONADO, P., J. MAS, T.K. PHUNG, Process for preparing polymer-bitumen compositions, US Patent 4145322, 1979.
- MANOEL, G. F., Contribuição Ao Estudo Da Formulação De Emulsões Asfálticas e Da Modificação De Asfaltos Com Polímeros, Dissertação de mestrado, UFMG - Belo Horizonte, 2008.
- MANOEL, G. F.; FREITAS, R. F. S.; SILVA, M. E. S. R.; SOUZA, C. H. F. B.; LOYOLA, C. H. R.; Estudo da utilização do PEBD, PEAD, EVA e Sacolas plásticas na modificação do Cimento Asfáltico de Petróleo - CAP; XVI CILA – Congresso Ibero-Latinoamericano de Asfalto; Rio de Janeiro , 2011.
- MANOEL, G., F., GONÇALVES, V., C.; ERBETTA, C., D., C., SOUZA, R., G.; SILVA, M. E. S. R.; FREITAS, R. F. S.; Caracterização Física e Reológica de Cimento Asfáltico de Petróleo Modificado com poli(etileno-co-acetato de vinila), XIV SLAP — Latin American Symposium on Polymers - XII CIP – Ibero American Congresso n Polymers, Porto de Galinhas, 2014.
- NEJAD, F., M.; AFLAKI, E.; MOHAMMADI, M., A.; Fatigue behavior of SMA and HMA mixtures, Elsevier, Construction and Building Materials, Volume 24, Issue 7, P 1158–1165, 2010.
- 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; Elsevier, n 763, 2014.
- MARTINHO, F. G., Misturas asfálticas com polímeros na pavimentação urbana, Anais 4a Reunião de pavimentação Urbana, Maceió, 1993.
- MARTINHO, F. G., MONTENEGRO, F. G., TRAJANO, L., Coperflex Asphalt – Uma combinação asfalto e elastômero, Anais do 12o Encontro de Asfalto, Rio de Janeiro, 1994.

- MILL, T., YAO, D., SU M., Oxidation pathways in asphalts; ACS 216Th National meeting Division of fuel chemistry preprints, 43, n° 4, 1998.
- MORILHA, A. J.; Estudo sobre a ação de modificadores no envelhecimento de ligantes asfálticos e nas propriedades mecânicas e de fadiga das misturas asfálticas; UFSC, dissertação de mestrado, Florianópolis, maio 2004.
- ODA, S., Análise da viabilidade técnica da utilização do ligante asfalto-borracha em obras de pavimentação, USP, Tese de Doutorado, São Paulo, 2000.
- OLIVEIRA, M.; C.; B.; R.; Gestão de resíduos Plásticos Pós Consumo: Perspectivas para o consumo no Brasil, UFRJ – COPPE, Dissertação de mestrado, Rio de Janeiro, 2012.
- PEACOCK, A., J.; Handboock of Polyethylene: Structure, Properties and Applications, Marcel Deker, New York, 2000.
- PÉREZ-LEPE A.; MARTINEZ-BOZA, F. J.; GALEGOS, C.; GONZÁLEZ, O.; MUÑOZ, M. E.; SANTAMARÍA; A., Influence of the processing conditions on the rheological behaviour of polymer-modified bitumen, Fuel, 82, 2003.
- PINTO, M., R.; Parâmetros de Solubilidade de Polímeros; QF732- Apostila de curso – Físico-química, UNICAMP, 2007.
- POLACCO, Giovanni, MUSCENTE, Antônio, BIONDI, Dario, SANTINI, Simona, Effect of composition on the properties of SEBS modiWed asphalts; Elsevier, 27 November 2005.
- POLACCO, G., BERLINCIONI, S., BIONDI, D.; STASTNA, J., ZANZOTTO, L.; Asphalt modification with different polyethylene based polymers; Elsevier, European Polymer Journal, 2005.
- POLACCO, G., STASTNA, J., BIONDI, D., ANTONELLI, F., VLACHOVICOVA, Z., ZANOTTO, L., Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers, Journal of Colloid and Interface Science, 280, 2004.

- QUENTAL, A. C.; HANAMOTO, L., S.; FELISBERTI, M., I.; Caracterização de Polietilenos Lineares de Baixa Densidade I. Determinação do Teor de Ramificação por Métodos Espectroscópicos, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 15 nº4, p.274-280, 2005.
- QUINTERO, L. C. N.; SEIDL, P. R., tASIC, L.; LEAL, K. Z.; MENEZES, S. M. C.; NUNES, E. C. A.; Caracterização de subfrações de asfaltenos de resíduos de vácuo obtidas usando mistura heptano-tolueno (heptol); Anais do 4º PDPETRO, SP 4-1-0187-1– Campinas, 21 a 24 outubro, 2007 .
- RIAZI, M. R.; Characterization and Properties of Petroleum Fractions; ASTM International, Philadelphia, 2005.
- REIS, R. M. M, Camada drenante com a utilização de asfalto modificado, 11º Encontro de Asfalto, Rio de Janeiro, 1993.
- RUAN, Y.; DAVIDSON R. R., GLOVER, C.; GLOVER, J.; Oxidation and Viscosity Hardening of Polymer-Modified Asphalts, art Energy & Fuels, 2003.
- ROCHA, P. M., S.; Estudo das Propriedades do Filme Stretch produzido com Polietileno Linear de Baixa Densidade, URGs, Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, 2013.
- RODRIGUES, F., Principles of polymer systems, McGraw-Hill, 2nd ed, New York, 1982.
- RONG-MING, Ho; ADEYINKA, A.; GILES, D. W.; DAMIAN A. H.; MACOSKO C. W.; BATES, F. S.; Microstructure of Triblock Copolymers in Asphalt Oligomers; Elsevier, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 35, 1997.
- RT CENPES – Relatório técnico- Enquadramento dos CAPS Brasileiros na Nova especificação – RT-PDAB/LPE-020/2005 – CENPES - Rio de Janeiro, 2005.
- SALATHÉ, J. E., MARTINHO, F. G., GOMES, A., SANTANA, H., GUARÇONI, D. S., Pesquisa do IPR sobre asfaltos modificados com polímeros, Anais do 100 Encontro de Asfalto, Rio de Janeiro, 1990.

- SANGITA, A.; KHAN, T., A.; SHARMA, D., K.; Effect of waste polymer modifier on the properties of bituminous concrete mixes, Elsevier, Construction and Building Materials, n 25, 2011.
- SANTANA, H., SALATHÉ, J. E., Os asfaltos-polímeros e o dimensionamento de pavimentos asfálticos, Anais do 10º Encontro de asfalto, Rio de Janeiro, 1990.
- SAMANOS, J- Lê rôle du bitume dans la route – Petrôle et techniques, no 318, aout-septembre, 1985.
- SILVEIRA, M., R., S.; Funcionalização do Polietileno Linear de Baixa Densidade Para Promover Adesão, URGs, Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, 2012.
- STASTNA, J., ZANZOTTO, L., VACIN, O. J., Viscosity function in polymer-modified asphalts, Journal of Colloid and Interface Science, 259, 2003.
- TORRES, A., A., U.; Envelhecimento Físico-Químico de Tubulações de Polietileno de Alta Densidade Empregadas em redes de distribuição de derivados de Petróleo, PUC-Rio, Dissertação de mestrado, Rio de Janeiro, 2007.
- TONIAL, L. A.; BASTOS, A. C. R. Rotas de produção e asfalto; Relatório interno Petrobras, 1995.
- TURI, Edith A. Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, 2nd ed., v. 1, New York, 1997.
- VARGAS, X. A.; AFANASJEVA, N.; ÁLVARES, M.; MARCHAL, P. H.; CHOPLIN, I.; Asphalt rheology evolution through thermo-oxidation (aging) in a rheo-reactor; Elsevier, Fuel 87 (3018–3023), 2008.
- VARGAS, Maria, A.; VARGAS, Miguel, A.; SOLIS, A., S.; MANERO, O.; Asphalt/polyethylene blends: Rheological properties, microstructure and viscosity modeling, Elsevier, Construction and Building Materials n 45, 2013.
- VINOGRADOV, G., V.; MALAKIN, A., A.; Rheology of Polymers, Viscoelasticity and Flow of Polymers, Ed Mir, Moscou, 1980.

- VIVONE, A. M.; RODRIGUES, A. A.; Identificação do polímero modificador de asfaltos por microscopia ótica de fluorescência no ultravioleta; IBP 18º Encontro de Asfalto, Rio de Janeiro, 2006.
- WHITEOAK, D.; SHELL Bitumen Handbook, ed. 5ª edition, Inglaterra, SHELL, 1990
- WOLSKI, C., M., O.; Preparação e Caracterização e de Nanocompósitos para Aplicação no Setor Elétrico, UFP, Dissertação de Mestrado, Curitiba, 2012.
- YEH, P.,H.; NIEN, Y.,H.; CHEN, W., C.; LIU, W., T.; Evaluation of Thermal and Viscoelastic Properties of Asphalt Binders by Compounding with Polymer Modifiers, Polymer Composites, n 31; 1738-1744, 2010.
- YEN T.F - Asphaltene/Resin plus oil interconversion: an investigation into colloidal model of asphaltenes - Proceedings of Workshop - The chemical components and structure of asphaltic materials - Rome 1991.
- YOUSEFI, A. A.; AIT-KADI, A.; ROY, C.; Effect of used-tire-derived pyrolytic oil residue on the of polymer modified asphalts, Elsevier, Fuel 79, 1999.
- ZENKE, G., Polymer-modifizierte Strassenbaubitumen im Spiegel von Literaturergebnisse - Versuch eines Resumes, Die Asphaltstrasse, 1985.
- ZENKE G.- Zur theorie der polymermodifizierten Bitumen – Das Stationare Mischwerk, nº 5, May, 1979.
- ZHANG, H., WU, Z., CAO, D., ZHANG, Y., HE, M.; Effect of linear low density-polyethylene grafted with maleic anhydride (LLDPE-g-MAH) on properties of high density-polyethylene/styrene-butadiene-styrene (HDPE/SBS) modified asphalt, Elsevier, Construction and Building Materials, n 47, 2013.

Anexos

A seguir são listadas as variáveis, as correlações e as equações utilizadas para a obtenção do modelo preditivo do envelhecimento do CAP.

I. **Densidade ou massa específica (ρ):** $\rho = \frac{m(kg)}{v(m^3)}$

II. **Densidade relativa** $d_{20/4} = \frac{(\rho_{amostra})_{20^\circ C}}{(\rho_{agua})_{4^\circ C}}$

III. **O grau API ou densidade API:** $^\circ API = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,50$

em que $^\circ API$ = grau API de uma substância líquida; $d_{15,6/15,6}$ = densidade da substância líquida a 15,6° C

IV. A correlação entre a densidade 20/4° C e 15,6° C

$$d_{20/4} = -0,0166d_{15,6/15,6}^2 + 1,0311d_{15,6/15,6} - 0,0182$$

$$\text{válida para } 0,644 \leq d_{15,6/15,6} \leq 0,934$$

$$d_{20/4} = 1,2394d_{15,6/15,6}^3 - 3,7387d_{15,6/15,6}^2 + 4,7524d_{15,6/15,6} - 1,2566$$

$$\text{válida para } 0,934 \leq d_{15,6/15,6} \leq 1,060$$

$$d_{15,6/15,6} = 0,0156d_{20/4}^2 + 0,9706d_{20/4} + 0,0175$$

$$\text{válida para } 0,644 \leq d_{20/4} \leq 0,931$$

$$d_{15,6/15,6} = 0,0638d_{20/4}^2 + 0,8769d_{20/4} + 0,0628$$

$$\text{válida para } 0,931 \leq d_{20/4} \leq 1,060$$

V. Fator de caracterização de Watson:

$$K_w = \frac{PEMC^{1/3}}{d_{15,6/15,6}}$$

VI. Fator do Grau API :

$$K_{API} = \frac{PEMe^{1/3}}{d_{15,6/15,6}}$$

em que: PEMC= ponto de ebulição médio cúbico da fração em °R; PEMe = ponto de ebulição mediano em °R; $d_{15,6/15,6}$ é a densidade da substancia líquida a 15,6° C

VII. Temperatura de ebulição

$$PEMM = PEMV - \Delta_2$$

$$PEMC = PEMV - \Delta_3$$

$$PEMe = \frac{PEMM + PEMC}{2} = PEMV - \Delta_4$$

$$PEMV = \frac{t_{10} + t_{30} + t_{50} + t_{70} + t_{90}}{5} \text{ (método Watson e Nelson - método Zhou)}$$

$$Ln\Delta_2 = -1,15158 - 0,011810PEMV^{0,6667} + 3,70684S_{10-90}^{0,3333}$$

$$Ln\Delta_3 = -0,82368 - 0,089970PEMV^{0,45} + 2,45679S_{10-90}^{0,45}$$

$$Ln\Delta_4 = -1,53181 - 0,012800PEMV^{0,6667} + 3,64678S_{10-90}^{0,3333}$$

$$S_{10-90} = \frac{T_{90} - T_{10}}{80}$$

em que: v_i = volume da fração destilada; T_i = temperatura da fração destilada no volume v_i ; S_{10-90} = Slope dos pontos 10 e 90% destilados; T = temperatura em graus Célsius; PEMV = Ponto de ebulição médio volumétrico; PEMM (ponto de ebulição médio molar); PEMC (ponto de ebulição médio cúbico); PEMe (ponto de ebulição mediano da fração)

VIII. Viscosidade: Parâmetros A e B → método Walther/ASTM D341

$$\log \log z = A - B \log T$$

$$z = \eta + 0,7 + C - D + E - F + G - H$$

$$\eta = 10^{10^{A - B \log T} - 0,7}$$

$$A = \frac{\log \log z_2 \log T_1 - \log \log z_1 \log T_2}{\log T_1 - \log T_2}$$

$$B = \frac{\log \log Z_2 - \log \log Z_1}{\log T_1 - \log T_2}$$

onde

$$C = \exp (-1,14883 - 2,65868 \eta)$$

$$D = \exp (-0,0038138 - 12,5645 \eta)$$

$$E = \exp (5,46491 - 37,6289 \eta)$$

$$F = \exp (13,0458 - 74,6851 \eta)$$

$$G = \exp (37,4619 - 192,643 \eta)$$

$$H = \exp (80,4945 - 400,468 \eta)$$

Os parâmetros C, D, E, F, G e H são iguais a zero de acordo com os limites seguintes:

$$C = 0 \quad \text{para } \eta > 2,0 \text{ mm}^2/\text{s}$$

$$D = 0 \quad \text{para } \eta > 1,65 \text{ mm}^2/\text{s}$$

$$E = 0 \quad \text{para } \eta > ,90 \text{ mm}^2/\text{s}$$

$$F = 0 \text{ e } G = 0 \quad \text{para } \eta > 0,30 \text{ mm}^2/\text{s}$$

$$H = 0 \quad \text{para } \eta > 0,24 \text{ mm}^2/\text{s}$$

em que: A e B são fatores da natureza da substância, T = temperatura em oK, z = viscosidade cinemática mm²/s; z = η + fatores de acordo com a faixa da viscosidade.

IX. Relação Hidrogênio-Carbono

$$\ln(C/H) = 1,564 + 0,216 \left(\frac{A}{B} \right) - 0,012(^{\circ}API) + 0,006 \left(\frac{^{\circ}API}{A/B} \right)$$

em que: A e B são parâmetros da equação Walther-ASTM D341, API = Grau API:

X. Massa molar média

$$M = 0,01077 \frac{PEMe^{1,52869 + 0,0648 \ln \left(\frac{PEMe}{1078 - PEMe} \right)}}{d_{20/4}}$$

$$\ln(M) = 6,8117 + 1,3372A - 3,6283B$$

$$\ln(M) = 4,0397 + 0,1362A - 0,3406B - 0,9988d_{15,6/15,6} + 0,0039PEMe$$

em que: M= massa molar média (Kg/Kmol); d_{20/4} = densidade relativa 20/4 g/cm³; d_{15,6/15,6}= densidade a 15,6° C; A e B são parâmetros Walther-ASTM D341; P_{ME} = ponto de ebulição mediano, K.

Obs: O volume molar médio pode ser escrito como a razão entre a massa molar média e a densidade: $V_M = M/d$, onde a d => Kg/m³ e VM => m³/Kmol

XI. Composição de carbono estruturado

$$\%C_{sat} = 197,948 + 21,771 \frac{A}{B} - 186,023 d_{15,6/15,6}$$

$$\%C_{sat} = 69,391 + 1,9502 \frac{API}{(A/B)} - 1,509(\%S) + 0,465(\%Asf)$$

$$\%C_{Aro} = 100 - \%C_{sat}$$

em que: C_{sat} = Carbono saturado; C_{Aro} = Carbono aromático %S = percentagem em massa de enxofre e asfaltenos d_{15,6/15,6}= densidade a 15,6° C; A e B são parâmetros Walther-ASTM D341

XII. Coordenadas críticas

$$T_b = 9,3369 \left[\exp \left(1,6514 \times 10^{-4} M + 1,4103 d_{15,6/15,6} - 7,5152 \times 10^{-4} M d_{15,6/15,6} \right) \right] M^{0,5369} d_{15,6/15,6}$$

$$T_c = 35,9413 \left[\exp \left(-6,9 \times 10^{-4} T_b - 1,4442 d_{15,6/15,6} + 4,91 \times 10^{-4} T_b d_{15,6/15,6} \right) \right] T_b^{0,7293} d_{15,6/15,6}^{1,2771}$$

$$P_c = 6,9575 \left[\exp \left(-1,35 \times 10^{-2} T_b - 0,3129 d_{15,6/15,6} + 9,174 \times 10^{-3} T_b d_{15,6/15,6} \right) \right] T_b^{0,6791} d_{15,6/15,6}^{-0,6807}$$

em que: M = massa molar Kg/Kmol; d_{15,6/15,6} = densidade g/cm³; T_b = Ponto de ebulição normal (K); T_c = Temperatura crítica (K); P_c = Pressão crítica (bar)

XIII. Equações de Lee-Kesler:

$$T_{pc} = 189,8 + 450,6 d_{15,6/15,6} + (0,4244 + 0,1174 d_{15,6/15,6})(P_{ME} + 0,1441 - 1,0069 d_{15,6/15,6}) 10^5 / (P_{ME})$$

$$\ln(P_{pc}) = 10^5 \left[5,689 - \frac{0,0566}{d_{15,6/15,6}} - \left(0,43639 + \frac{4,1216}{d_{15,6/15,6}} + \frac{0,21343}{(d_{15,6/15,6})^2} \right) 10^{-3} P_{ME} + \right. \\ \left. + \left(0,47579 + \frac{1,182}{d_{15,6/15,6}} + \frac{0,15302}{(d_{15,6/15,6})^2} \right) 10^{-6} P_{ME}^2 - \left(2,4505 + \frac{9,9099}{(d_{15,6/15,6})^2} \right) 10^{-10} P_{ME}^3 \right]$$

em que: Ppc = Pressão pseudo crítica pascal; Tpc = Temperatura crítica K; PEMe = Ponto de ebulição mediano K, por Watson.

$$T_{pc} = 731,9680 + 291,9520A - 704,9980B$$

$$T_{pc} = 595,633 + 253,648A - 657,615B + 367,416d_{15,6/15,6}$$

$$\ln(P_{pc}) = 20,0056 - 9,8758\ln(A) + 12,2326\ln(B)$$

$$\ln(P_{pc}) = 23,2372 - 11,6554\ln(A) + 13,0150\ln(B) + 1,8992\ln d_{15,6/15,6}$$

em que: Ppc = Pressão pseudo crítica pascal; Tpc = Temperatura crítica K; PEMe = Ponto de ebulição mediano K, por Watson.

$$T_{PR} = \frac{T}{T_{pc}}$$

$$P_{PR} = \frac{P}{P_{pc}}$$

em que: T = temperatura de trabalho (grau Rankine); P = pressão de trabalho (bar)
Lembrete: 1 bar = 76,00617 mm Hg = 100 K Pa; pressão média de Belo horizonte = 690 mm Hg

XIV. Fator Acêntrico

$$\varpi = -7,904 + 0,1352K_{API} - 0,007465K_{API}^2 + 8,359 \frac{PEMM}{T_{pc}} + (1,408 - 0,01063K_{API}) \frac{T_{pc}}{PEMM}$$

$$\varpi = -\log\left(\frac{P_v}{P_c}\right) - 1$$

$$P_v = \exp(\log P_c - \varpi + 1)$$

em que: ϖ = fator acêntrico; PEMM = Ponto de ebulição médio molar (°R) por Watson, T_{pc} = Temperatura pseudo crítica R; K_{API} = fator do grau API

XV. IST: Índice de suscetibilidade térmica

$$IST = \frac{500 \log_{\text{penetração}} + 20(P_{\text{amolecimento}}) - 1951}{120 - 50 \log_{\text{penetração}} + P_{\text{amolecimento}}}$$

em que: Penetração= ensaio pela norma ASTM D5; P amolecimento = Ponto de amolecimento pela norma ASTM D36

XVI. Calor específico

$$c_{pl} = \left[(0,355 + 0,128 * 10^{-2} * API) + (0,503 - 0,117 * 10^{-2} * API) * 10^{-3} T \right] * (0,05 K_{API} + 0,41)$$
$$c_{pv} = (0,0450 K_{API} - 0,233) + (0,440 + 0,0177 K_{API}) * 10^{-3} T - 0,1539 * 10^{-6} T^2$$

em que: C_{PL} = calor específico do líquido (btu/lb, °F); C_{PV} = Calor específico do vapor (btu/lb, °F); T = temperatura F; API = densidade °API; K_{api} = Fator de caracterização API.

XVII. Pressão de Vapor

$$\varpi = -\log\left(\frac{P_v}{P_c}\right) - 1 \Rightarrow$$
$$P_v = \exp(\log P_c - \varpi + 1)$$

ϖ = fator acêntrico; P_c = Pressão crítica (KPa); P_v = Pressão de vapor (KPa);

XVIII. Entalpia

Para a fase líquida $T_{pr} \leq 0,8$ e $P_{pr} \leq 1,0 \rightarrow$ aplicável ao CAP

$$H_L = A_1(T - 259,7) + A_2(T^2 - 259,7^2) + A_3(T^3 - 259,7^3)$$

em que: A_1, A_2 e A_3 podem ser expressos por:

$$A_1 = 10^{-3} \left[-1171,26 + (23,722 + 24,907d_{15,6/15,6})K_{API} - \frac{(1149,82 - 46,535K_{API})}{d_{15,6/15,6}} \right]$$

$$A_2 = 10^{-6} \left[(1,0 + 0,82463K_{API}) \left(56,086 - \frac{13,817}{d_{15,6/15,6}} \right) \right]$$

$$A_3 = -10^{-9} \left[(1,0 + 0,82463K_{API}) \left(9,6757 - \frac{2,3653}{d_{15,6/15,6}} \right) \right]$$

em que: H = entalpia da fração de petróleo na fase líquida, btu/lb, à $T_{pr} \leq 0,8$ e $P_{pr} \leq 1,0$; L = base a 259,7 °Rankine; T = temperatura em R; $d_{15,6/15,6}$ = densidade da fração a 15,6/15,6° C; K_{API} = fator de caracterização do grau API; P_{pc} = pressão pseudo crítica; P_{pr} = Pressão pseudo reduzida; T_{pc} = Temperatura pseudo crítica; T_{pr} = Temperatura pseudo reduzida. P_{pr} e T_{pr} por Lee-Kesler.

XIX. Entropia

$$\Delta S = S_{T,P} - S_{T_0,P_0} = \int_{T_0}^T C_p \frac{dT}{T} - \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

$$\Delta S = \int_{T_0}^T C_p \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

$$\Delta S = \int_{T_0}^T C_p \frac{dT}{T}$$

em que: C_{PL} = calor específico do líquido (btu/lb, °F); C_{PV} = Calor específico do vapor (btu/lb, °F); T = temperatura F;

XX. Energia livre de Gibbs

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

ou

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$k = \frac{K_b T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\#}{RT}\right)$$

ou

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\#}{R} \frac{1}{T} + \ln \frac{K_b}{h} + \frac{\Delta S^\#}{R}$$

em que: = taxa de reação; T = temperatura absoluta; $\Delta G^\#$ = energia livre de ativação; K_b = constante de Boltzmann; h = constante de Planck; $\Delta H^\#$ = entalpia de ativação; $\Delta S^\#$ = entropia de ativação; E_a = energia de ativação; A = fator de frequência ou pré exponencial

Donke (2000), reescrita com base na teoria de Eyring:

$$r_{CA} = \frac{K_b T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta \bar{G}^\#}{RT}\right)$$

XXI. Viscosidade (teoria de Eyring)

$$\eta = \frac{N_{av}h}{V_M} \exp\left(\frac{-\Delta \bar{G}_0^\#}{RT}\right)$$

ou

$$\Delta \bar{G}_0^\# = -\ln\left(\frac{\eta V_M}{N_{av}h}\right)RT$$

$$\Delta \bar{G}^\# = 0,408\Delta \bar{U}_{vap}$$

Proposição de Ribeiro (2004);

$$\Delta \bar{G}_0^\# = \Delta \bar{G}^\# - \Delta \bar{G}$$

$$\Delta \bar{G} = A_1(T - 259,7) + A_2(T^2 - 259,7^2) + A_3(T^3 - 259,7^3) - T \int_{T_0}^T C_p \frac{dT}{T}$$

em que: $\Delta \bar{G}_0^\#$ é a energia livre de ativação molar na ausência de forças externas (Kg/Kmol), N_{AV} = constante de Avogadro; V_M = volume molar (m^3/mol); R = Constante universal dos gases ($J K^{-1} mol^{-1}$); T = temperatura absoluta; h = constante de Planck ($m^2 Kg s^{-1}$); η = viscosidade ($10^{-3} Pa s$)