

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE - UFCG
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS - CTRN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL –
PPGECA

ÉRIKA VITÓRIA DE NEGREIROS DUARTE

AVALIAÇÃO REOLÓGICA DE LIGANTE ASFÁLTICO 50/70 MODIFICADO COM
POLÍMERO REATIVO E NÃO-REATIVO ASSOCIADO AO ÁCIDO
POLIFOSFÓRICO

Campina Grande – PB

2018

ÉRIKA VITÓRIA DE NEGREIROS DUARTE

**AVALIAÇÃO REOLÓGICA DE LIGANTE ASFÁLTICO 50/70 MODIFICADO COM
POLÍMERO REATIVO E NÃO-REATIVO ASSOCIADO AO ÁCIDO
POLIFOSFÓRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil e Ambiental – PPGECA da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de **Mestre em Engenharia Civil e Ambiental**.

Orientadores: Prof. Dr. John Kennedy Guedes Rodrigues

Prof^a. Dr. Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

Campina Grande – PB

2018

D812a Duarte, Érika Vitória de Negreiros.

Avaliação reológica de ligante asfáltico 50/70 modificado com polímero reativo e não-reativo associado ao ácido polifosfórico / Érika Vitória de Negreiros Duarte. – Campina Grande, 2018.

111 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2018.

"Orientação: Prof. Dr. John Kennedy Guedes Rodrigues, Profa. Dra. Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça".

Referências.

1. Asfalto Modificado – Polímero. 2. Reologia Empírica e Fundamental. 3. Gelificação. 4. Asfalto de Alto Desempenho. I. Rodrigues, John Kennedy Guedes. II. Mendonça, Ana Maria Gonçalves Duarte. III. Título.

CDU 625.85(043)

ÉRIKA VITÓRIA DE NEGREIROS DUARTE

**AVALIAÇÃO REOLÓGICA DE LIGANTE ASFÁLTICO 50/70 MODIFICADO COM
POLÍMERO REATIVO E NÃO-REATIVO ASSOCIADO AO ÁCIDO
POLIFOSFÓRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil e Ambiental – PPGECA da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de **Mestre em Engenharia Civil e Ambiental**.

Aprovado em: ____ / ____ / ____

Prof. Dr. John Kennedy Guedes Rodrigues (Orientador)
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

Prof. Dr. Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça (Orientadora)
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

Prof. Dr. Adriano Elísio de Figueiredo Lopes Lucena (Examinador interno)
Universidade Federal de Campina Grande - UFCG

Prof. Dr. Fabiano Pereira Cavalcante (Examinador externo)
UNINASSAU

Prof. Dr. Glaucio Tulio Pessa Fabbri (Examinador externo)
Universidade de São Paulo - USP

AGRADECIMENTOS

À Deus por me instruir e capacitar em toda a caminhada acadêmica e me ensinar a respeito de todas as coisas segundo a Sua perfeita vontade.

À minha família por todo suporte ao longo dos anos que me fizeram chegar até aqui, principalmente à minha mãe que me ensinou a ir além de mim mesma e ser o melhor que eu pudesse e ao meu pai que sempre acreditou em mim e me ensinou a nunca desistir.

Ao meu orientador John Kennedy e à minha co-orientadora Ana Maria por todo o conhecimento repassado e por toda a paciência e presteza durante o período de pesquisa.

À PRANA Petroquímica Ltda. na pessoa de José Fernando Leal por fornecer todos os materiais para a realização da pesquisa e por todo apoio.

À aluna de iniciação científica Rita Flávia pela amizade e por todo auxílio durante a execução dos ensaios, auxílio esse que foi indispensável ao andamento da pesquisa.

À Daniel, Conrado e Cristian por toda a ajuda na execução dos ensaios. À Mirtes Aila Carvalho e Dennyale Alves Gama pelos conselhos e sugestões durante todo o período de escrita da dissertação.

Aos professores Adriano, Lêda, Kennedy, Verushcka e Ana Maria, pelos ensinamentos durante o período de disciplinas e pela boa convivência.

Aos amigos da turma de mestrado, Daniel, Daniela, Jeovanesa, Gabryelle, Kênia, Mirtes e Thalita pelo companheirismo e bons momentos dentro e fora de sala de aula.

Aos técnicos da família LEP, Jadilson e Nildinho, por todo auxílio, presteza e companheirismo.

Aos amigos de vida, engenheiros ou não, que sempre acreditaram, torceram e comemoraram cada passo dado em minha carreira acadêmica.

RESUMO

A adição de polímeros ao ligante asfáltico pode melhorar consideravelmente suas propriedades reológicas em baixas, intermediárias e altas temperaturas, aumentando a resistência da mistura asfáltica às fissuras de origem térmica, trincas por fadiga e deformações permanentes. Os polímeros reativos caracterizam-se por uma reação química gerada na modificação, melhorando a compatibilidade entre polímero e ligante asfáltico. Contudo, duas limitações podem ser apontadas: o alto custo inicial e o risco de gelificação, levando o ligante a uma rigidez excessiva tornando-o intrabalhável e infusível. Essas duas limitações restringem o uso deste polímero a pequenos teores, portanto não é desejável o seu uso isolado devido ao efeito de melhoria na performance do ligante ser reduzido. Todavia, a adição de um catalisador pode ser adotada para otimizar a reação entre ligante asfáltico e polímero reativo, sendo o Ácido Polifosfórico – PPA o mais comumente utilizado. Esta pesquisa teve a finalidade de estudar a combinação entre 1) Etileno Acrilato de Metila e Metacrilato de Glicidila – EMA-GMA (polímero reativo) e 2) Polietileno de Alta Densidade – HDPE (polímero termoplástico) com associação do 3) PPA (catalisador) na modificação de um CAP 50/70 utilizado como ligante de base por meio de ensaios reológicos empíricos (penetração, ponto de amolecimento, recuperação elástica e estabilidade a estocagem) e fundamentais (Viscosidade Rotacional – RV, Grau de Performance – PG, Fluência e recuperação sob tensões múltiplas – MSCR, Varredura linear de amplitude de deformação – LAS e Curva Mestra) variando os teores de EMA-GMA e PPA com o objetivo de encontrar um teor ótimo o qual fornecesse um asfalto de alto desempenho e, assim, compará-lo com o ligante de base e um ligante asfáltico modificado com SBS – Estireno-Butadieno-Estireno (55/75-E), que é o ligante modificado mais utilizado atualmente na pavimentação asfáltica no Brasil. Os resultados indicam a eficácia do ligante modificado com os aditivos propostos na melhoria de propriedades como rigidez e elasticidade, proporcionando uma elevada resistência à deformações permanentes e trincas por fadiga sob altas temperaturas, sendo portanto uma excelente alternativa de substituição ao SBS.

Palavras-chave: Reologia empírica, Reologia fundamental, Gelificação, Asfalto de alto desempenho.

ABSTRACT

The addition of polymers to the asphalt binder can considerably improve its low, intermediate and high temperature rheological properties, increasing the resistance of the asphalt mixture to cracks of thermal origin, fatigue cracks and ruttings. Reactive polymers are characterized by a chemical reaction generated in the modification, improving the compatibility between polymer and asphalt binder. However, two limitations can be pointed out: the high initial cost and the risk of gelation, leading the binder to excessive stiffness making it unbalanced and infusible. These two limitations restrict the use of this polymer to small contents, therefore its isolated use is not desirable because of the effect of improving the performance of the binder being reduced. However, the addition of a catalyst can be adopted to optimize the reaction between asphaltic binder and reactive polymer, with Polyphosphoric Acid – PPA being the most commonly used. This research has the purpose of studying the combination of 1) Ethylene Methyl Acrylate and Glycidyl Methacrylate – EMA-GMA (reactive polymer) and 2) High Density Polyethylene – HDPE (Thermoplastic Polymer) with association of 3) PPA (catalyst) in the modification of a CAP 50/70 used as a basic binder by empirical rheological tests (penetration, softening point, elastic recovery and storage stability) and fundamental rheological tests (Rotational Viscosity – RV, Performance Grade – PG, Multiple Stress Creep Recovery – MSCR, Linear Amplitude Sweep – LAS and Master Curve) varying the contents of EMA-GMA and PPA with the objective of finding an optimum content which provides a high performance asphalt and thus to compare it with the base binder and a modified asphalt binder with SBS – Styrene-Butadiene-Styrene (55/75-E), which is the most commonly used modified binder in asphalt paving in Brazil. The results indicate the effectiveness of the modified binder with the proposed additives in improving properties such as stiffness and elasticity, providing high resistance to ruttings and fatigue cracking under high temperatures, thus being an excellent substitution alternative to SBS.

Keywords: Empirical Rheology, Fundamental Rheology, Gelation, High Performance Asphalt.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Deformações permanentes; b) Trincas por fadiga; c) Trincas térmicas.	22
Figura 2 - Esquema de aplicação da tensão de cisalhamento na amostra de ligante asfáltico.	25
Figura 3 - Decomposição vetorial do módulo complexo.	25
Figura 4 - Representação do ciclo de fluência e recuperação no ensaio de MSCR.	29
Figura 5 - Curva de R(%) versus Jnr (3,2kPa) para caracterização da presença de modificador elastomérico ao ligante asfáltico.....	31
Figura 6 - (a) Incremento da deformação (em graus) no ensaio LAS (Johnson, 2010) e (b) incremento linear de deformação no ensaio LAS modificado.	33
Figura 7 - Curva de Fadiga de ligante asfáltico.....	35
Figura 8 - Representação de curvas mestras geradas para cada temperatura de ensaio.	36
Figura 9 - Translação das curvas mestras para temperatura de referência.	37
Figura 10 - Materiais utilizados na pesquisa: a) CAP 50/70; b) Ligante asfáltico 55/75-E; c) EMA-GMA; d) HDPE; e) ppa.....	53
Figura 11 – a) Mistura M3 (CAP 50/70 + 1,8% S74 + 0,3% SX + 1,0% PPA); b) Mistura M6 (CAP 50/70 + 1,3% S74 + 0,3% SX + 1,0% PPA).	55
Figura 12 - Fluxograma de ensaios e procedimentos realizados.	56
Figura 13 - Ensaio de Penetração.	60
Figura 14 - Penetração retida.....	62
Figura 15 - Ensaio de ponto de amolecimento.	63
Figura 16 - Variação do ponto de amolecimento.	65
Figura 17 - Índice de Susceptibilidade Térmica – IST.....	66
Figura 18 - Ensaio de Recuperação elástica.	67
Figura 19 - Porcentagem de recuperação elástica.	68
Figura 20 - Ensaio de Viscosidade Rotacional à 135°C.....	71
Figura 21 - Ensaio de Viscosidade Rotacional à 150°C.....	71
Figura 22 - Ensaio de Viscosidade Rotacional à 177°C.....	71
Figura 23 - Variação de massa após RTFO.....	77
Figura 24 - Ensaio de PG.....	77
Figura 25 - Ensaio de PG contínuo.....	78
Figura 26 - Compliança não-recuperável à 100 e 3200 Pa.....	79
Figura 27 - Diferença percentual - Jnr,diff.....	81
Figura 28 - Correlação entre PG contínuo e Compliança não-recuperável à 3,2 kPa.	82

Figura 29 - Porcentagem de recuperação à 100 e 3200 Pa.....	83
Figura 30 - Curva de porcentagem de recuperação versus compliança não-recuperável (Jnr) a 3,2 kPa.	85
Figura 31 - Parâmetro "A" obtido no ensaio LAS.....	86
Figura 32 - Resultados do parâmetro "B" obtido no ensaio LAS.....	87
Figura 33 - Relação entre os valores dos parâmetros "A" e "B".	88
Figura 34 - Variação do número de ciclos na ruptura em função da amplitude de deformação para os ligantes asfálticos 50/70, 55/75, M1, M2 e M3.	89
Figura 35 - Variação do número de ciclos na ruptura em função da amplitude de deformação para os ligantes asfálticos 50/70, 55/75, M4, M5 e M6.	89
Figura 36 - Número de ciclos na ruptura em deformações de 2,5%, 5,0% e 10%.....	91
Figura 37 - Curvas mestras de módulo complexo para todas as amostras antes e após RTFO.	92
Figura 38 - Curvas mestras de ângulo de fase para todas as amostras antes e após RTFO. ...	93
Figura 39 - Gráfico de $G^* \times d \times F$ do CAP 50/70.....	100
Figura 40 - Gráfico de $G^* \times d \times F$ do ligante 55/75.	101
Figura 41 - Gráfico de $G^* \times d \times F$ do ligante M2.	101

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Polímeros populares na modificação de ligantes asfálticos.	42
Quadro 2 - Características dos polímeros virgens utilizados na modificação de asfaltos.....	43
Quadro 3 - Formulações utilizadas na realização da pesquisa.	54
Quadro 4 - Resultado do ensaio de Estabilidade à Estocagem.	69
Quadro 5 - Resultados das Temperaturas de Usinagem dos ligantes asfálticos (método tradicional).....	74
Quadro 6 - Resultados das Temperaturas de Usinagem dos ligantes asfálticos (método simplificado).....	75
Quadro 7 - Classificação de volume de tráfego baseado no valor de Jnr a 3200Pa.....	80
Quadro 8 - Comparação dos ensaios e parâmetros reológicos empíricos com o ligante de base utilizado (50/70).	96
Quadro 9 - Comparação dos ensaios e parâmetros reológicos fundamentais com o ligante de base utilizado (50/70).	97
Quadro 10 - Comparação dos ensaios e parâmetros reológicos empíricos com o ligante asfáltico 55/75.	98
Quadro 11 - Comparação dos ensaios e parâmetros reológicos fundamentais com o ligante asfáltico 55/75.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos ligantes quanto ao valor de Jnr de acordo com o critério proposto pela FHWA.....	30
Tabela 2 - Valores recomendados para o percentual de recuperação de acordo com o critério proposto pelo FHWA.	30
Tabela 3 - Especificações dos Cimentos Asfálticos de Petróleo Modificados por Polímeros Elastoméricos.	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AMP	Asfaltos Modificados com Polímeros
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
BBR	Bending Beam Rheometer
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
cP	centiPoise
DNER	Departamento Nacional de Estradas de Rodagem
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
DSR	Dynamic Shear Rheometer
DTT	Direct Tension Test
EBA	Etileno Acrilato de Butila
EMA-GMA	Etileno Acrilato de Metila e Metacrilato de Glicidila
EVA	Etileno Acetato de Vinila
FHWA	Federal Highway Administration
G*	Módulo Complexo
G'	Módulo Elástico
G''	Módulo Viscoso
HDPE	Polietileno de Alta Densidade
Hz	Hertz
IST	Índice de Susceptibilidade Térmica
Jnr	Compliança Não-Recuperável
kPa	kiloPascal
LAS	Linear Amplitude Sweep
LDPE	Polietileno de Baixa Densidade
LEP	Laboratório de Engenharia de Pavimentos
LLDPE	Polietileno de Baixa Densidade Linear
MSCR	Multiple Stress Creep Recovery
NBR	Norma Brasileira
Nf	Número de Ciclos até a Falha
Pa	Pascal

PA	Ponto de Amolecimento
PAV	Pressure Aging Vessel
PB	Polibutadieno
PE	Polietileno
PEN	Penetração
PG	Grau de Performance
PP	Polipropileno
PPA	Ácido Polifosfórico
PPR	Penetração Retida
PS	Poliestireno Rígido
PVC	Cloreto de Polivinila
R(%)	Porcentagem de Recuperação
RE	Recuperação Elástica
RET	Terpolímero Reativo
RTFO	Rolling Thin Film Oven
RV	Viscosímetro Rotacional
SBS	Estireno-Butadieno-Estireno
SEBS	Estireno-Etileno/Butileno-Estireno
SHRP	Strategic Highway Research Program
SIS	Estireno Isopreno Estireno
SUPERPAVE	Superior Performing Asphalt Pavements
TC	Temperatura de Compactação
TU	Temperatura de Usinagem
VECD	Viscoelastic Continuum Damage
VV	Volume de Vazios

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	16
1.1.Objetivos.....	18
1.1.1.Objetivo Geral	18
1.1.2.Objetivos Específicos	18
1.2.Justificativa.....	18
2.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1. Principais defeitos dos pavimentos asfálticos	21
2.2. Reologia de ligantes asfálticos	22
2.2.1. Reologia empírica.....	23
2.2.2. Reologia fundamental.....	24
2.2.2.1. Determinação do Grau de Performance – PG	26
2.2.2.2. Ensaio de Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas – MSCR	28
2.2.2.3. Ensaio de Tolerância ao Dano por Varredura Linear de Amplitude de Deformação – LAS.....	32
2.2.2.4. Determinação da Curva Mestre	35
2.3. Ligantes asfálticos modificados com polímeros.....	37
2.3.1. Tipos de polímeros utilizados na modificação de ligantes asfálticos	40
2.3.1.1. Polímeros Elastômeros termoplásticos.....	44
2.3.1.2. Polímeros Termoplásticos	46
2.3.1.3. Polímeros reativos	47
2.3.2. O uso do ácido polifosfórico na modificação de ligantes asfálticos.....	49
2.4. Considerações finais	51
3. MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1. Materiais	53
3.2. Preparação das amostras	54
3.3. Métodos	56

3.3.1. Envelhecimento a curto prazo (RTFO)	57
3.3.2. Ensaio empíricos para estudo da reologia dos ligantes asfálticos.....	57
3.3.2.1. Penetração.....	57
3.3.2.2. Ponto de amolecimento	57
3.3.2.3. Recuperação elástica.....	58
3.3.3. Ensaio fundamentais para estudo da reologia dos ligantes asfálticos.....	58
3.3.3.1. Viscosidade Rotacional	58
3.3.3.2. Grau de desempenho – PG e Grau de desempenho contínuo – PG contínuo.....	58
3.3.3.3. Fluência e recuperação sob tensões múltiplas – MSCR.....	59
3.3.3.4. Varredura linear de amplitude de deformação (LAS)	59
3.3.3.5. Curva Mestre	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1. Reologia Empírica	60
4.1.1. Ensaio de Penetração	60
4.1.2. Ensaio de ponto de amolecimento	63
4.1.3. Índice de Susceptibilidade Térmica.....	65
4.1.4. Ensaio de Recuperação Elástica	67
4.1.5. Ensaio de Estabilidade a Estocagem	69
4.2. Reologia Fundamental.....	70
4.2.1. Viscosidade Rotacional	70
4.2.2. Envelhecimento à curto prazo – RTFO e variação de massa	76
4.2.3. Grau de desempenho e Grau de desempenho contínuo – PG e PG contínuo.....	77
4.2.4. Fluência e recuperação sob tensões múltiplas - MSCR.....	79
4.2.5. Varredura linear de amplitude de deformação – LAS.....	85
4.2.6. Curva Mestre	91
4.3. Escolha do teor ótimo	95
4.4. Comparação entre os ligantes 50/70, 55/75 e M2 em relação a rigidez e elasticidade ...	100

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	103
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	105
REFERÊNCIAS	106

1. INTRODUÇÃO

A indústria da pavimentação tem apresentado um rápido desenvolvimento ao longo dos últimos anos. Deste modo, o aumento do volume de tráfego, manutenções insuficientes e mudanças climáticas tem levado ao surgimento de defeitos nas superfícies dos revestimentos asfálticos. As duas principais falhas mecânicas sofridas pelos revestimentos asfálticos são trincas, que podem ocorrer por fadiga ou serem de origem térmica e deformações permanentes, que podem se apresentar na forma de afundamento em trilhas de rodas ou escorregamento da mistura asfáltica para o meio fio da rodovia.

Portanto, o atual quadro da indústria de pavimentação tem demandado mais da qualidade do ligante asfáltico. Assim sendo, a investigação das propriedades reológicas é imprescindível na compreensão do comportamento do ligante quando submetido a tensões provenientes do tráfego e de variações térmicas. A reologia é a ciência que estuda a deformação e fluxo dos materiais em termos de elasticidade e viscosidade (GAMA et al., 2016).

A modificação de ligantes asfálticos com polímeros vem sendo muito utilizada pela indústria da pavimentação com o intuito de melhorar significativamente as propriedades reológicas do ligante, como também gerar economia devido à redução de custos com manutenção. Além de ser usado em rodovias de alto volume de tráfego, este tipo de ligante também pode ser usado em paradas e corredores de ônibus e Bus Rapid Transit – BRT's, praças de pedágio, faixas de acesso à fábricas e indústrias, etc. Segundo Polacco et al., (2015) os polímeros mais utilizados na modificação de ligantes asfálticos estão sub-divididos em três categorias: I) elastômeros termoplásticos, II) termoplásticos e III) reativos.

Os polímeros elastômeros termoplásticos conferem boas propriedades elásticas ao ligante asfáltico e são o grupo de polímeros mais utilizados na modificação de ligantes, onde o polímero mais popular desta classe é o Estireno-Butadieno-Estireno – SBS. São capazes de resistir à deformações permanentes, deformando sob carga e recuperando elasticamente no momento que a carga é removida. Entretanto, como afirma Jasso et al., (2015), existe uma desvantagem principal que é a imiscibilidade parcial desse polímero com o ligante asfáltico o que acarreta numa limitada compatibilidade, gerando uma separação de fase quando o ligante é estocado a altas temperaturas.

Os polímeros termoplásticos conferem aumento de rigidez e redução de deformações permanentes sob carga ao ligante asfáltico. O Polietileno – PE e o Polipropileno – PP são os

polímeros mais populares desta classe. São amplamente utilizados em virtude do baixo custo e da estabilidade apresentada pelo ligante asfáltico modificado com polímeros desta classe se comparado aos ligantes modificados com SBS. Entretanto, são menos flexíveis e mais propensos à trincas sob altas tensões do que os elastômeros (POLACCO et al., 2015; GE et al., 2017).

Os Terpolímeros Reativos – RET tem sido adotados para modificar ligantes asfálticos devido a reação química gerada na modificação, melhorando a compatibilidade entre polímero e ligante, além de melhorar a resistência à deformações permanentes, estabilidade à estocagem e a susceptibilidade térmica do ligante. Contudo, duas limitações podem ser apontadas: I) O alto custo inicial; II) O risco de gelificação do ligante; para evitar este risco, o teor de RET adicionado deve estar entre 1,5% e 2,5% por peso (POLACCO et al., 2004). Essas duas limitações restringe o uso de RET a pequenos teores, portanto não é desejável o seu uso isolado devido ao efeito de melhoria na performance do ligante ser reduzido.

Contudo, algumas alternativas tem sido estudadas com o objetivo de potencializar a melhoria das propriedades reológicas do ligante asfáltico geradas pela modificação com o polímero RET (GAMA et al., 2018). Uma dessas alternativas é a otimização da reação entre ligante asfáltico e polímero reativo, pela adição de um catalisador, onde o mais comumente utilizado é o Ácido Polifosfórico – PPA.

O PPA tem como principal vantagem a diminuição do teor necessário de polímero reativo para a melhoria das propriedades do ligante como rigidez e elasticidade, gerando então economia, tendo em vista que o custo do PPA é menor que o do polímero. O PPA pode ser utilizado sozinho ou em combinação com outros polímeros. Quando adicionado isoladamente, o PPA aumenta a rigidez do ligante influenciando na melhoria da resistência a altas temperaturas. Quando adicionado juntamente com outros polímeros, pode atuar como comodificador, onde mudanças químicas são observadas no ligante resultando em melhorias de suas propriedades reológicas, ou como um catalisador, acelerando a reação química entre ligante e polímero (GAMA, 2016). Todavia, um teor demasiadamente elevado de PPA pode gerar mudanças no estado coloidal do ligante tornando-o gelificado.

Portanto, esta pesquisa tem como finalidade estudar a combinação entre 1) Etileno Acrilato de Metila e Metacrilato de Glicidila – EMA-GMA (polímero reativo) e 2) Polietileno de Alta Densidade – HDPE (polímero termoplástico) com associação do 3) PPA (catalisador) na modificação de um CAP 50/70 utilizado como ligante de base, verificando a melhoria de

suas propriedades reológicas sob diferentes teores de EMA-GMA e PPA, tendo em vista que, em pesquisa, Gama (2016) utilizou os mesmos materiais empregados nesta pesquisa e variou os teores de HDPE a fim de indicar um teor ótimo deste material, o qual foi utilizado e fixado nesta pesquisa.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem por finalidade avaliar as propriedades reológicas do ligante asfáltico 50/70 modificado por polímero reativo (EMA-GMA) e não-reativo (HDPE) com associação do ácido polifosfórico (PPA).

1.1.2. Objetivos Específicos

- Analisar reologicamente os ligantes asfálticos 50/70 puro, 50/70 modificado com EMA-GMA + HDPE + PPA segundo os teores recomendados e o ligante asfáltico 55/75-E por meio de ensaios reológicos empíricos e fundamentais antes e após Rolling Thin Film Oven – RTFO;
- Indicar um teor ótimo dentre as formulações testadas a partir dos resultados obtidos por meio dos ensaios reológicos.

1.2. Justificativa

A utilização de polímeros como agentes modificadores de ligantes asfálticos tem sido bastante empregada para a melhoria de suas propriedades reológicas, proporcionando maior durabilidade, maior resistência à deformações permanentes, menor susceptibilidade térmica, mitigação do envelhecimento oxidativo durante a usinagem, etc.

O polímero termoplástico HDPE confere aumento de rigidez ao ligante asfáltico e, quando associado a um polímero reativo, proporciona melhorias na elasticidade e resistência à deformação (GAMA, 2016). Contudo, se empregado isoladamente, este polímero apenas apresenta uma interação física com o ligante, facilitando a separação de fases entre polímero e ligante quando o material é estocado à altas temperaturas.

Deste modo, optou-se pelo uso do polímero reativo EMA-GMA devido a reação química originada na modificação do ligante asfáltico, aumentando, assim, a compatibilidade entre polímero e ligante. Entretanto, sabendo que teores elevados do polímero reativo podem levar o ligante a gelificar, e teores reduzidos geram limitadas melhorias das propriedades reológicas, faz-se necessário a associação com um catalisador na modificação.

O catalisador empregado foi o PPA o qual atua como um acelerador da reação química entre ligante e polímero reativo, potencializando o efeito de melhoria das propriedades reológicas que podem ser alcançadas na modificação, possibilitando, assim, a redução do teor de polímero reativo gerando, então, economia, tendo em vista que o ácido polifosfórico é um material de custo menor.

Portanto, a modificação com os materiais propostos também demonstra-se benéfica em termos de custo/benefício, pois, apesar do ligante modificado ter um custo maior que o ligante puro, a modificação proposta gera economia devido a melhoria das propriedades reológicas do ligante asfáltico, tendo em vista que essa melhoria resultará em um aumento de vida útil do pavimento.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são abordados tópicos sobre a utilização de ligantes asfálticos na pavimentação. A princípio é apresentada uma análise dos principais defeitos que ocorrem em rodovias bem como suas causas. Em seguida, inicia-se o estudo sobre a reologia do ligante asfáltico, citando e descrevendo os principais ensaios de análise reológica. Posteriormente é apresentada uma análise sobre o uso de polímeros na modificação de ligantes asfálticos, com destaque para as principais categorias: elastômeros, termoplásticos e polímeros reativos, além da modificação com ácido polifosfórico. Por fim, é apresentada algumas considerações a respeito da modificação de ligantes, com ênfase no uso de polímeros reativos e ácido polifosfórico.

A indústria de pavimentação tem apresentado um rápido desenvolvimento ao longo dos últimos anos. Com isso, o aumento do volume de tráfego, manutenções insuficientes e mudanças climáticas tem levado ao surgimento de defeitos nas superfícies dos revestimentos. Segundo Zhang et al., (2011), o asfalto tem sido amplamente utilizado em pavimentos como ligante de agregados, portanto, Zhu et al., (2014) destacam que o atual quadro da indústria de pavimentação tem demandado mais da qualidade do ligante asfáltico. Como consequência, Domingos e Faxina (2015) afirmam que asfaltos modificados tem sido amplamente utilizados como alternativa para lidar com tráfego pesado ou variações climáticas devido a melhoria de suas propriedades reológicas as quais, segundo Cardone et al., (2014), afetam diretamente a performance do pavimento considerando que o ligante asfáltico irá experimentar uma variedade de estados termomecânicos durante sua vida útil.

Entre os métodos mais disseminados na modificação asfáltica, a adição de polímeros tem sido amplamente utilizada (ZHU et al., 2014). Segundo Domingos e Faxina (2015), a adição de um ou mais modificadores resulta num revestimento asfáltico com alta resistência a deformações permanentes, trincas térmicas e trincas por fadiga. Contudo, Lesueur (2009) defende que todas essas propriedades são opostas, conseqüentemente existe uma grande dificuldade na obtenção de um ligante que trabalhe bem diante de todas as possíveis variações climáticas, em virtude disto existem diferentes demandas de pavimentos as quais dependem das condições climáticas em que se encontram. Portanto, antes da construção de uma rodovia, é preciso identificar o grau de performance necessário para atender a demanda do pavimento e então decidir os tipos de modificadores a serem adicionados ao ligante asfáltico e seus respectivos teores.

2.1. Principais defeitos dos pavimentos asfálticos

Xiao et al., (2014) afirmam que o tráfego pesado e as mudanças climáticas severas podem ocasionar sérios danos funcionais aos pavimentos asfálticos. Por este motivo, os critérios de escolha do ligante a ser utilizado na mistura asfáltica devem ser rígidos. Primeiro, o ligante deve ser suficientemente fluido para facilitar seu bombeamento e trabalhabilidade quanto ao recobrimento homogêneo dos agregados em altas temperaturas específicas para Concreto Betuminoso Usinado a Quente – CBUQ (por volta de 160°C). Segundo, o ligante deve ser suficientemente rígido para resistir à deformações permanentes em altas temperaturas (por volta de 60°C). Terceiro, o ligante deve ser suficientemente flexível para resistir ao trincamento em baixas temperaturas (por volta de -20°C) (LESUEUR, 2009).

Munera e Ossa (2014) destacam que as duas principais falhas mecânicas sofridas pelos revestimentos asfálticos são trincas e deformações permanentes. A modificação de ligantes asfálticos é uma alternativa para melhorar as propriedades reológicas do material, aumentando sua resistência aos principais defeitos mecânicos dos pavimentos (NUÑEZ et al., 2014).

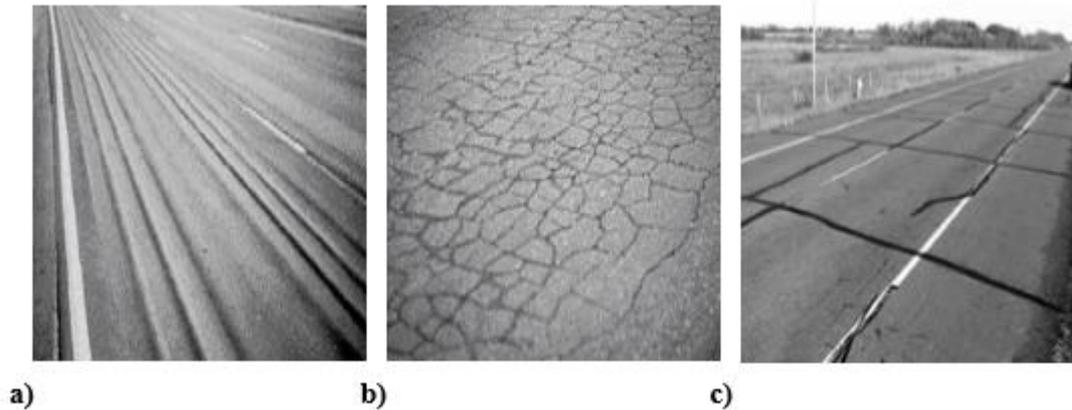
Munera e Ossa (2014) afirmam que as deformações permanentes estão associadas à deformações plásticas em altas temperaturas. Estas deformações não podem ser recuperadas e ocorrem, geralmente, em locais com altas temperaturas, nos primeiros anos de vida do pavimento. São chamadas de “permanentes” pois representam o acúmulo de pequenas parcelas de deformação irreversível que ocorrem a cada carregamento (BRINGEL, 2007).

Segundo Nuñez et al., (2014), as deformações permanentes podem se apresentar em forma de trilhas de roda. O pavimento asfáltico é composto por múltiplas camadas (subleito, base, sub-base e revestimento) e os afundamentos de trilhas de roda podem ser oriundos de qualquer uma das camadas (GAMA, 2016).

Nuñez et al., (2014) destacam que as trincas podem ocorrer por fadiga devido a aplicação de carregamentos cíclicos em temperaturas intermediárias. Este fenômeno pode ser entendido como a deterioração do pavimento submetido à tensões e deformações repetidas que resultam na perda de resistência levando à formação de trincas (GAMA, 2016).

O trincamento também podem ser de origem térmica. Em baixas temperaturas surgem trincas quando uma camada betuminosa se contrai fazendo com que o pavimento apresente um aspecto quebradiço (BRINGEL, 2007; MUNERA e OSSA, 2014). Na Figura 1 estão ilustrados os principais defeitos encontrados nos pavimentos asfálticos.

Figura 1 - a) Deformações permanentes; b) Trincas por fadiga; c) Trincas térmicas.



Fonte: Bringel (2007).

A principal razão para a deterioração em estradas construídas com asfalto usinado à quente é a oxidação decorrente do envelhecimento precoce. A oxidação torna o asfalto quebradiço resultando em maior susceptibilidade a fissuras superficiais, reduzindo assim a vida útil e a qualidade de condução dos pavimentos asfálticos (ZHANG et al., 2011).

Algumas falhas encontradas nos revestimentos asfálticos podem estar associadas ao comportamento viscoelástico do ligante asfáltico utilizado. Todas as normas desenvolvidas para efetuar a caracterização do ligante estão baseadas no seu comportamento reológico. O principal desafio consiste em relacionar diretamente as funções reológicas clássicas do ligante com o comportamento em campo. Isso requer uma boa simulação das ações de tráfego, efeitos climáticos e envelhecimento (GAMA, 2016).

2.2. Reologia de ligantes asfálticos

A reologia é a ciência que estuda a deformação e fluxo dos materiais em termos de elasticidade e viscosidade (GAMA, 2016). A deformação de um determinado material pode ocorrer de duas formas: I) deformação reversível, conhecida também como elasticidade; II) deformação irreversível, caracterizada pela ocorrência de um escoamento.

Os sólidos elásticos ideais respondem à aplicação de uma tensão mediante uma deformação linearmente proporcional à tensão aplicada que permanece enquanto a tensão é mantida. Com a retirada da tensão, o material se recupera de toda a deformação sofrida, retornando ao seu estado inicial. Já os fluidos viscosos ideais, sob a aplicação de tensões, se

deformam contínua e irreversivelmente, sendo esta deformação conhecida por escoamento. Todavia, a maioria dos corpos reais possuem um comportamento viscoelástico, apresentando um comportamento misto diante da aplicação de tensões, parte da deformação recupera-se e parte não (BRINGEL, 2007).

O ligante asfáltico, por ser um material viscoelástico, pode exibir tanto um comportamento elástico como viscoso, ou ambos, dependendo da temperatura ao qual é submetido (GAMA, 2016). A complexidade do comportamento reológico do ligante asfáltico está atrelada a diversos fatores, ampla variação de temperatura, carregamento dinâmico do tráfego, exposição a diferentes frequências de carregamento, envelhecimento que provoca modificações na estrutura química do material, etc (SOBREIRO, 2014).

O estudo da reologia de ligantes asfálticos tem por finalidade encontrar relações entre deformação, tensão, tempo de aplicação de carga e temperatura. A investigação dessas propriedades torna-se importante na compreensão do comportamento do ligante quando submetido a tensões provenientes do tráfego e de variações térmicas (BRINGEL, 2007).

Existem dois processos para a investigação das propriedades reológicas do ligante asfáltico. O primeiro processo baseia-se em resultados empíricos de ensaios convencionais, por este motivo, neste trabalho será tratado por “reologia empírica”. O segundo processo baseia-se em ensaios que apresentam melhor representatividade quanto ao comportamento das propriedades reológicas fundamentais do ligante, neste trabalho será tratado por “reologia fundamental”.

2.2.1. Reologia empírica

A princípio, na ausência de procedimentos para avaliação de ligantes asfálticos, algumas especificações foram realizadas mediante observações táteis e subjetivas (LESUEUR, 2009). Essas especificações investigavam algumas propriedades reológicas do ligante asfáltico baseando-se em ensaios que forneciam valores empíricos, os quais são obtidos indiretamente, e assim, podiam classificar o ligante em questão (KANABAR, 2010). Nos EUA, até 1970, os asfaltos foram classificados devido à sua penetração a 25°C, (ASTM D946/D946M-15), entre 1980 e 1990, foram classificados também devido à sua viscosidade Saybolt-Furol a 60°C (ASTM D3381 / D3381M-13) (JAROSZEK, 2012).

2.2.2. Reologia fundamental

Devido à pouca correlação entre as propriedades reológicas do ligante asfáltico e o desempenho do pavimento, fornecida pelos testes de classificação empíricos, o programa de pesquisa *Strategic Highway Research Program – SHRP*, elaborado de 1987 a 1993 nos Estados Unidos, desenvolveu métodos de análise de ligantes e misturas asfálticas com base em propriedades fundamentais diretamente relacionadas com o desempenho do pavimento em serviço. Esses métodos de análise levaram ao surgimento de novas especificações denominadas *Superior Performing Asphalt Pavements – Superpave* (BRINGEL, 2007).

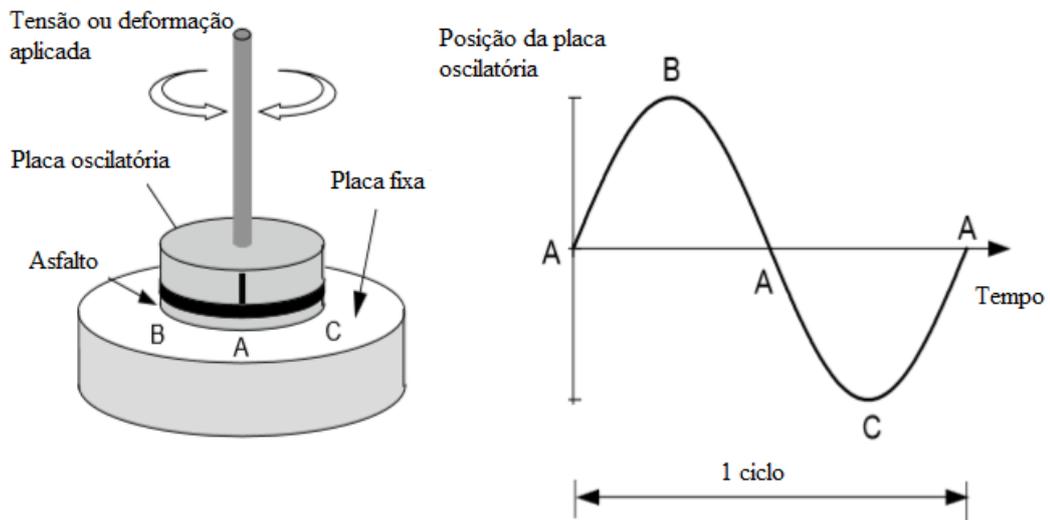
Durante a vida do asfalto em serviço, os ligantes estão sendo testados sob condições que melhor simulam as condições críticas obtidas a partir desses novos métodos de teste de especificação. Foi observada uma medição das propriedades físicas fundamentais do asfalto relacionadas diretamente ao desempenho em campo quando submetido às cargas do tráfego e aos agentes climáticos, controlando assim as deformações permanentes, as trincas por fadiga; e quantificando os efeitos do envelhecimento e da susceptibilidade térmica (KALANTAR, 2010).

Os ensaios segundo as especificações Superpave são realizados nos seguintes equipamentos: Estufa de Película Delgada Rotacional – RTFO (*Rolling Thin Film Oven*), usado para simular o envelhecimento do ligante a curto prazo que ocorre durante a usinagem e compactação da mistura; Vaso de Pressão de Envelhecimento – PAV (*Pressure Aging Vessel*), que simula o envelhecimento a longo prazo ao longo da vida útil do pavimento; Viscosímetro Rotacional – RV (*Rotational Viscometer*) usado para mensurar a viscosidade de ligantes asfálticos submetidos a altas temperaturas, comumente utilizadas nas fases de usinagem e compactação destes materiais; Prensa de Tração Direta – DTT (*Direct Tension Test*), usado para determinar as propriedades de falha, tais como tensão e cisalhamento; Reômetro de Flexão em Viga – BBR (*Bending Beam Rheometer*), usado para medir a rigidez em baixas temperaturas; Reômetro de Cisalhamento Dinâmico – DSR (*Dynamic Shear Rheometer*), usado para realizar a caracterização do comportamento viscoso e elástico do ligante (MELLO, 2014; BRINGEL, 2007).

O DSR é um equipamento extremamente útil para caracterização reológica de ligantes asfálticos. A estrutura do equipamento consiste em duas placas paralelas que aplicam esforços de cisalhamento na amostra, onde oscilação completa da placa superior corresponde a um ciclo.

Na Figura 2 está demonstrado o esquema de aplicação da tensão de cisalhamento na amostra por meio do DSR.

Figura 2 - Esquema de aplicação da tensão de cisalhamento na amostra de ligante asfáltico.

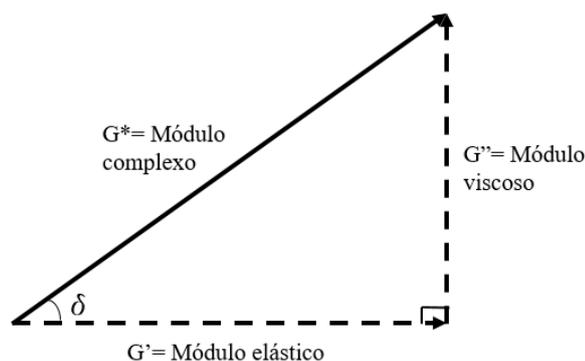


Fonte: Javid (2016).

Os principais parâmetros viscoelásticos que podem ser obtidos por meio de ensaios no DSR são o módulo complexo (G^*) e o ângulo de fase (δ). A obtenção desses parâmetros ocorre mediante condições especificadas de temperatura e frequência de carga.

O módulo complexo (G^*) consiste na razão entre a máxima tensão de cisalhamento e a máxima deformação e indica a resistência à deformação do ligante quando está submetido a uma carga de cisalhamento. O (G^*) pode ser decomposto em duas componentes, uma elástica (G'), e outra viscosa (G''), conforme Figura 3. Estas duas componentes estão relacionadas ao módulo complexo nas Equações 1 e 2:

Figura 3 - Decomposição vetorial do módulo complexo.



Fonte: Marinho (2017).

$$G' = G^* \cos \delta \quad (1)$$

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

Onde:

G^* : módulo complexo;

G' : módulo elástico;

G'' : módulo viscoso;

δ : ângulo de fase.

O ângulo de fase (δ) mede a defasagem entre a tensão e a deformação do material, este parâmetro indica o nível de elasticidade do material. Portanto, se δ é igual a 0° , a resposta a deformação é imediata e o material é puramente elástico; se δ é igual a 90° , o material é puramente viscoso. Por ser um material viscoelástico, o ligante asfáltico apresenta valores intermediários de δ , entre 0 e 90° , assim sendo, seu comportamento nunca apresenta-se unicamente como elástico ou viscoso.

A seguir serão apresentados alguns ensaios que são realizados no DSR os quais investigam o comportamento reológico dos ligantes asfálticos mediante determinações fundamentais com base nas especificação Superpave.

2.2.2.1. Determinação do Grau de Performance – PG

A partir de 1990 foi introduzida a classificação de ligantes asfálticos por meio do Grau de Performance – PG com base nas especificações Superpave. Essa classificação tem como princípio a relação entre as propriedades do ligante na mistura asfáltica e as condições climáticas e de tráfego as quais ele está submetido (JAROSZEK, 2012). Este método de classificação teve o intuito de substituir os antigos métodos de classificação convencionais (ensaios de penetração, ponto de amolecimento, viscosidade Saybolt-Furol) até então utilizados visando eliminar a natureza empírica da classificação (KANABAR, 2010).

O PG de um ligante é dado por duas temperaturas (PG XX-YY) que definem sua ideal faixa de utilização, uma indicando a temperatura máxima de utilização, de modo que o ligante apresente uma boa resistência às deformações permanentes, e outra indicando a temperatura

mínima, de modo que o ligante apresente uma boa resistência ao trincamento térmico onde XX representa o limite de trabalho a alta temperatura e -YY o limite a baixa temperatura. Por exemplo, espera-se que um ligante com PG 58-28 funcione sem qualquer quantidade significativa de deformações permanentes ou fissuras térmicas entre as temperaturas de -28°C e 50°C.

A temperatura máxima de PG, XX, pode ser obtida por meio de ensaios com o DSR (ASTM D6373-16). Esta temperatura corresponde a um valor do parâmetro $G^*/\sin\delta$ superior a 1,0 kPa para o ligante sem envelhecimento) e superior a 2,2 kPa após o processo de envelhecimento em RTFO. Ela assegura que o ligante forneça resistência ao cisalhamento global da mistura, em termos de elasticidade em altas temperaturas e tem como base o fato de que, quando em serviço, o pavimento é submetido a cargas cíclicas que tendem a deformá-lo, com isso parte dessa deformação não se recupera e torna-se permanente (GAMA, 2016). Segundo Kanabar (2010), o teste de classificação de alta temperatura é razoavelmente capaz de prever o desempenho das deformações permanentes sem problemas.

A temperatura mínima de PG, -YY, pode ser obtida por meio de ensaios com o BBR em amostras de ligantes asfálticos envelhecidas a curto prazo (RTFO) ou a longo prazo (PAV) (ASTM D6816-11/2016). Contudo, uma quantidade inadequada de tempo é dada para que as amostras sejam condicionadas nesse método de teste. Como resultado, nos climas do norte, surgem trincas prematuras fazendo com que muitos pavimentos sejam subprojetados (KANABAR, 2010).

Os métodos de teste para a obtenção do PG mostraram que a especificação Superpave ainda deixa uma quantidade razoável de espaço para melhoria. O PG não protege um pavimento contra o estresse típico e, como resultado, ligantes asfálticos com a mesma classificação podem apresentar variações significativas de desempenho. Evidências recentes mostraram que a classificação dos ligantes por meio de seu PG é melhor empregada quando utilizada para realizar uma especificação baseada em compra (onde o fornecedor e o usuário do ligante concordam que o produto atende aos critérios de especificação), do que como um método de especificação inteiramente baseado em desempenho, como proposto anteriormente (KANABAR, 2010).

2.2.2.2. Ensaio de Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas – MSCR

A contribuição do ligante na resistência da mistura asfáltica à deformação permanente foi avaliada inicialmente por intermédio das especificações Superpave com base no parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$. Alguns anos depois, este parâmetro foi substituído pela compliança não recuperável J_{nr} , obtida por meio do ensaio MSCR, devido a várias deficiências e falta de correlação com as medições das deformações permanentes em misturas asfálticas que apresentava (NUÑEZ et al., 2014).

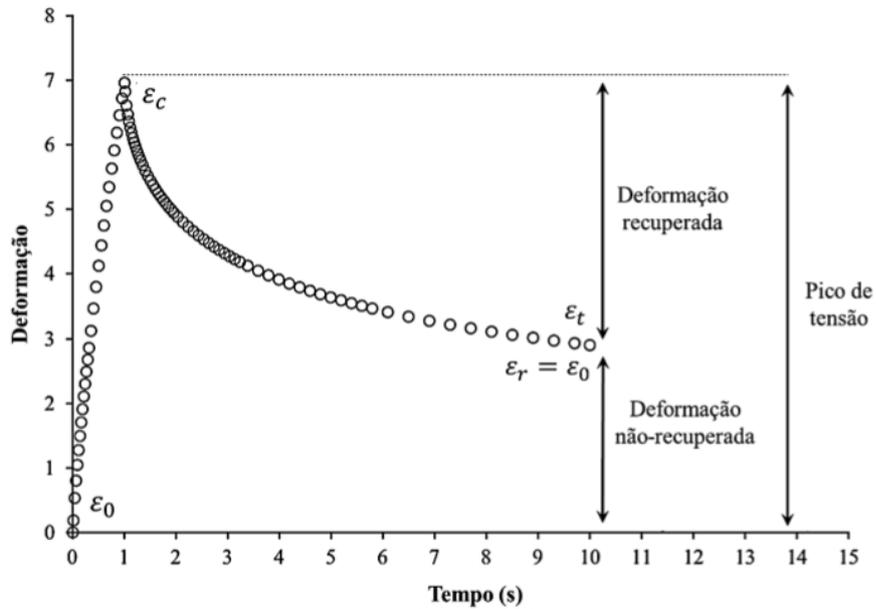
Um estudo laboratorial foi realizado por Zhang et al., (2015) para avaliar a correlação entre os parâmetros $G^*/\text{sen}\delta$ e J_{nr} e o ensaio mecânico em mistura asfáltica a quente para avaliação da resistência à deformação permanente, Hamburg Wheel tracking Test (HWTT). Os resultados mostraram maior correlação entre o parâmetro J_{nr} e o ensaio mecânico ($R^2 = 0,85$), do que o parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ ($R^2 = 0,44$).

Domingos e Faxina (2015) defendem que as cargas do tráfego são aplicadas em ciclos seguidos de períodos de descanso, portanto os testes com aplicação repetida de cargas, como ocorre no ensaio de Fluência e Recuperação sob tensões Múltiplas (MSCR), mostram-se mais adequados na caracterização da resistência à deformação permanente dos ligantes puros e modificados.

O ensaio de MSCR é definido pela ASTM D7405-15 como um método de teste utilizado para identificar a presença de uma resposta elástica do ligante asfáltico e a mudança desta resposta sob dois níveis de tensão distintos a uma temperatura específica. Ainda pode ser verificada a compatibilidade da compliança não recuperável como um indicador de resistência do material à deformações permanentes (MARINHO, 2017).

O teste de MSCR deve ser realizado na temperatura máxima do grau de desempenho (PG) do ligante asfáltico envelhecido após RTFO usando um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR). Neste teste, 10 ciclos consecutivos são aplicados, cada um em dois níveis de tensão (100 e 3.200 Pa). Cada ciclo consiste em um período de carregamento de fluência de 1 segundo, seguido por um período de relaxamento de 9 segundos (SINGH et al., 2017). A primeira etapa do teste (100 Pa) é realizada na região de viscoelasticidade linear e simula uma condição de tráfego normal; e a segunda (3200 Pa), é realizada na região de viscoelasticidade não-linear e simula a de tráfego intenso. Durante o método acompanha-se a deformação do material com o tempo, como ilustrado Figura 4.

Figura 4 - Representação do ciclo de fluência e recuperação no ensaio de MSCR.



Fonte: Marinho (2017).

Os valores de deformação registrados durante o teste MSCR foram usados para determinar R (%) e Jnr (kPa-1). Nas Equações 3 e 4 estão as expressões para calcular os parâmetros R (%) e Jnr (SINGH et al., 2017).

$$R(\%) = \frac{\epsilon^1 - \epsilon^{10}}{\epsilon^1} \times 100 \quad (3)$$

$$Jnr = \frac{\epsilon^{nr}}{\sigma} \quad (4)$$

Onde:

R(%) = Porcentagem de recuperação;

ϵ^1 = Deformação registrada ao final de 1 s;

ϵ^{10} = Deformação registrada ao final da fase de fluência de 10 s;

Jnr = Compliance não-recuperável;

ϵ^{nr} = Valor da deformação não-recuperável registrada ao final do período de relaxamento;

σ = Nível de tensão aplicada durante a fase de carga lenta.

O valor do Jnr indica o desempenho do ligante asfáltico quanto a resistência à deformações permanentes. Quanto menor o valor do Jnr, maior essa resistência (SINGH et al., 2017). De acordo com a *Federal Highway Administration – FHWA* (2002), a aplicabilidade de ligantes asfálticos para determinado nível de tráfego e taxa de carga pode ser sugerida com base no valor do Jnr correspondente a 3,2 kPa. A AASHTO M 320:2017 identificou quatro categorias de tráfego conforme indicado na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos ligantes quanto ao valor de Jnr de acordo com o critério proposto pela FHWA.

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

Fonte: AASHTO M 320:2016.

A R(%) indica a resposta elástica do material, de modo que quanto maior este valor, mais elástica é a resposta do ligante asfáltico. Segundo Nuñez et al., (2014), este parâmetro também pode ser um indicativo de formação de uma rede polimérica entre o ligante asfáltico e o polímero modificador. A FHWA (2002) também apresenta valores mínimos recomendados para a R(%) de ligantes asfálticos para Jnr de 3,2 kPa (Tabela 2).

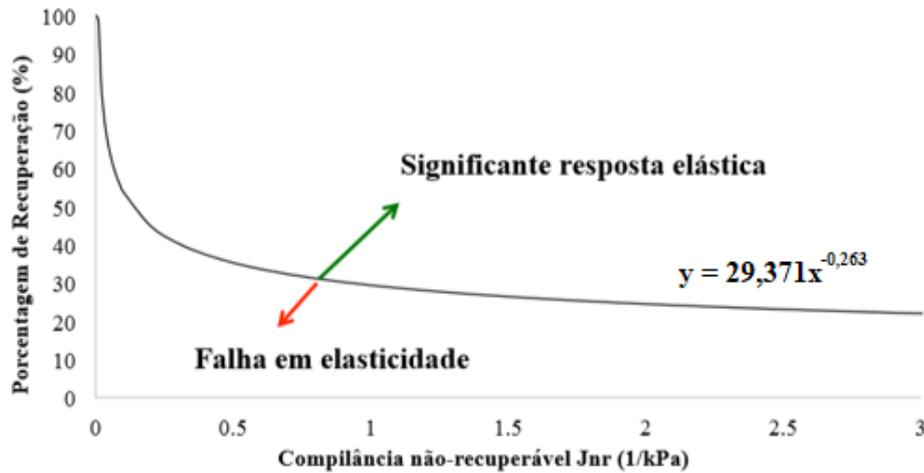
Tabela 2 - Valores recomendados para o percentual de recuperação de acordo com o critério proposto pelo FHWA.

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

Os valores da porcentagem de recuperação e compliance não-recuperável, ambos à 3,2 kPa, podem ser representados por meio de um gráfico (Figura 5). Tal gráfico possui a finalidade de indicar ou não a presença de modificador elastomérico no ligante asfáltico e está representado por uma curva conforme a Equação 5.

$$y = 29,371 \cdot x^{-0,2611} \quad (5)$$

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



Fonte: Gama (2016).

Em seguida, a diferença percentual Jnr,diff correspondente aos níveis de tensão padrão também deve ser calculada, o que dá uma indicação da resposta sob condições de carga variadas (isto é, uma medida para a sensibilidade ao estresse do ligante) (SINGH et al., 2017). A sensibilidade ao estresse pode ser calculada de acordo com a Equação 6.

$$\text{Jnr, diff}(\%) = \frac{\text{Jnr}_{3,2} - \text{Jnr}_{0,1}}{\text{Jnr}_{0,1}} \times 100 \quad (6)$$

O critério de avaliação da resistência à deformações permanentes mediante o ensaio de MSCR apresenta vantagens em relação ao critério original das especificações Superpave. Segundo Gama (2016), uma dessas vantagens está na temperatura do PG do ligante asfáltico ser mantida durante o ensaio, de modo que o material não tem sua temperatura máxima alterada por conta dos fatores de tráfego. Outra vantagem está na abordagem de carregamentos mais pesados a qual é feita de uma maneira mais próxima daquela que realmente ocorre nos pavimentos e não por meio de ajustes simplificados para a obtenção de ligantes asfálticos mais rígidos. Shirodkar et al., (2012) também afirma que os parâmetros obtidos por meio do ensaio MSCR recentemente tem sido empregados na avaliação de formação ou não de ligações cruzadas entre os ligantes de base e os polímeros.

2.2.2.3. Ensaio de Tolerância ao Dano por Varredura Linear de Amplitude de Deformação – LAS

Após à implementação das especificações Superpave, constatou-se que o parâmetro $G^*sen\delta$ seria inadequado para avaliar os ligantes asfálticos, pois não se relacionava bem com o acúmulo de dano por fadiga de misturas asfálticas, quando avaliadas por ensaio de fadiga em viga sob deformação controlada. A ineficácia do parâmetro $G^*sen\delta$ consiste no fato de ser determinado por meio de ensaios realizados na região de viscoelasticidade linear, para níveis baixos de deformação, enquanto o fenômeno real ocorre na região de viscoelasticidade não-linear, sob grandes deformações (PAMPLONA et al., 2014).

Uma varredura de tempo (time sweep) foi proposta pela SHRP para avaliar a resistência à fadiga dos ligantes asfálticos. Este ensaio seria uma opção para tentar contornar as deficiências da especificação vigente. Sua metodologia baseia-se na definição de dano por fadiga como a degradação da integridade do material pela ação de cargas repetidas. O ensaio possibilita a escolha da amplitude da carga, o que permite considerar a estrutura do pavimento e as cargas devidas ao tráfego. Todavia, este método de teste demonstrou-se excessivamente demorado devido ao tempo necessário para levar o material à falha, tornando-o inviável na inclusão em especificações (PAMPLONA et al., 2014).

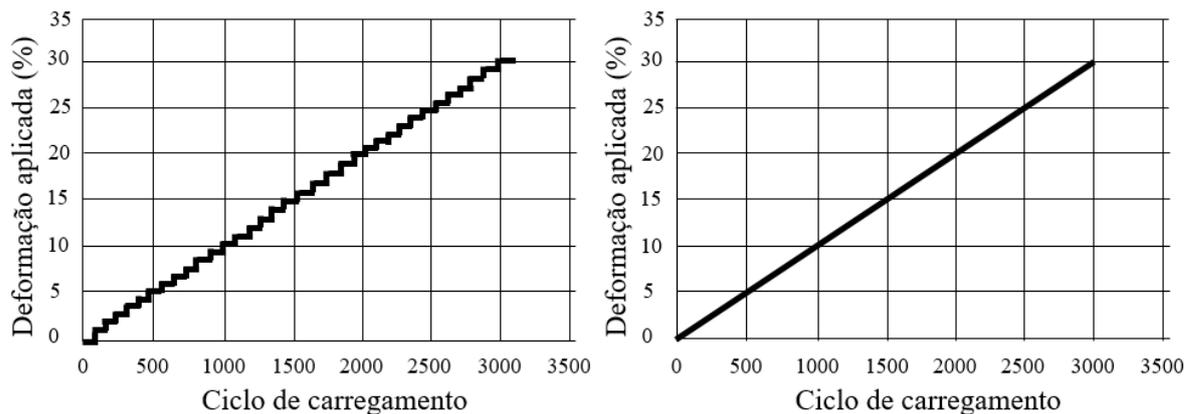
Em virtude disto, Johnson e Bahia (2010) propuseram um novo ensaio denominado *Linear Amplitude Sweep* – LAS (varredura linear de amplitude de deformação). O ensaio consiste num método acelerado para avaliar o desempenho à fadiga do ligante asfáltico na temperatura intermediária do pavimento, de acordo com a ASHTO TP 101:2012.

Este teste é realizado usando o DSR com geometria de placa paralela (8 mm de diâmetro) com 2 mm de intervalo entre eles. Como o desempenho da fadiga do ligante está associado à sobrecarga de carga durante a vida útil do pavimento, esse teste é conduzido em uma amostra envelhecida. De acordo com AASHTO TP 101:2012, este ensaio consiste em duas etapas: 1) varredura de frequência, em que a amostra é submetida a um carregamento de cisalhamento em um nível de amplitude de 0,1% e a frequência é de 0,1 a 30 Hz, seguida de 2) amplitudes nas quais a amostra é sujeita a carga de cisalhamento a um nível de frequência constante de 10 Hz e o nível de amplitude é variado de 0,1 a 30%. O primeiro passo (varredura de frequência) é usado para estimar a propriedade do material não danificado (α), o que ajuda a determinar um dos coeficientes “B” da lei da fadiga. O segundo passo (varredura de amplitude) usa a abordagem do *Viscoelastic Continuum Damage* – VECD para determinar

outro coeficiente de lei de fadiga “A” com a ajuda da análise da etapa de varredura de frequência (SINGH et al., 2017).

Hintz (2012) propôs algumas modificações no ensaio LAS e na análise dos resultados. Os resultados devem ser analisados utilizando o modelo baseado na fratura ao invés da análise pela teoria do dano contínuo viscoelástico, visto que foi visualizado que ocorrem macrofraturas durante o ensaio e que o raio da amostra não permanece constante ao longo do processo de fadiga do material. É desejável que o carregamento de amplitude aumente de maneira linear em cada ciclo de carregamento, ao invés de degraus de amplitude de deformação, com o intuito de eliminar as trincas na periferia da amostra ainda na fase de condicionamento da amostra (Figura 6).

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



Fonte: Hintz (2012).

Segundo Singh et al., (2017), A teoria do VECD é usada para quantificar o dano do ligante asfáltico resultante da aplicação repetida de carga. A principal vantagem deste teste é que, realizando uma única tentativa, é possível prever o comportamento do ligante sob nível de tensão variável. De acordo com AASHTO TP 101:2012, o dano (D) do ligante a qualquer momento (t) pode ser expresso como:

$$D(t) \cong \sum_{i=1}^N [\pi \gamma_0^2 (C_{i-1} - C_i)]^{\alpha/1+\alpha} (t_i - t_{i-1})^{1/1+\alpha} \quad (7)$$

Onde:

$C(t) = G^*(t)/G^*$ (Inicial) = Parâmetro de integridade;

γ_0 = Tensão aplicada;

G^* = Módulo complexo (MPa);

t = Tempo (s) de teste.

O modelo de lei de potência tem sido usado para desenvolver a relação entre o dano e o parâmetro de integridade como segue:

$$C(t) = C_0 - C_1 D^{C_2} \quad (8)$$

Onde:

C_1 e C_2 = coeficientes da equação de ajuste de curva.

Em seguida, o valor do dano no ponto de falha é calculado. A AASHTO TP 101:2012 sugere o uso do pico de tensão de cisalhamento como o ponto de falha. O valor de dano na falha é ainda calculado como dado na Equação 9. O conceito de tensão máxima de pico de cisalhamento para o ponto de falha pode ser obtido da seguinte forma:

$$D_f = \left(\frac{C_0 - C_{na \text{ tensão de pico}}}{C_1} \right)^{1/C_2} \quad (9)$$

Finalmente, a equação de fadiga pode ser expressa como:

$$N_f = A(\gamma_{m\acute{a}x})^{-B} \quad (10)$$

Onde:

A = coeficiente de lei de fadiga $f(D_f)^{[1+(1-C_2)\alpha]}/\{[1+(1-C_2)\alpha] \times (\pi C_1 C_2)^\alpha\}$;

γ_{max} = máxima tensão esperada induzida no ligante (%);

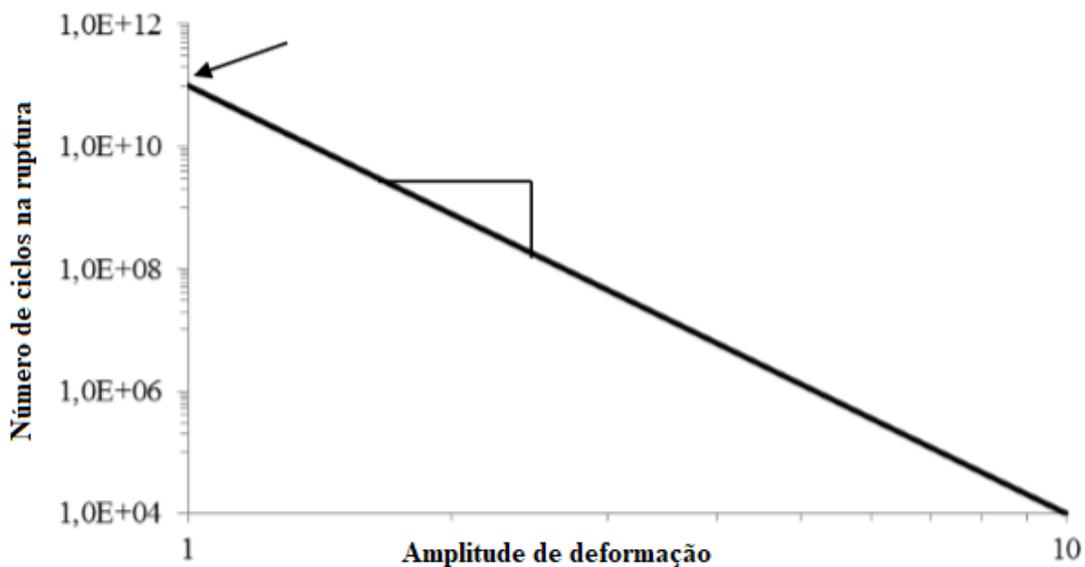
f = frequência de carregamento (Hz);

$B = 2\alpha$.

O parâmetro A indica a integridade do ligante em função da variação do dano acumulado. Portanto, quanto maior o valor de A, mais integridade o ligante apresentará, o que reflete no aumento da vida de fadiga. O parâmetro B por sua vez, é calculado na primeira etapa do ensaio, varredura de frequência, e indica a sensibilidade do material ao nível de deformação. Portanto, quanto menor o valor de B, menos sensibilidade o ligante apresentará à variação da amplitude de deformação (GAMA, 2016).

Com a aplicação da teoria do VECD, é construída uma curva de fadiga (Figura 7) a qual permite a obtenção de informações a respeito do desempenho do ligante com relação ao dano, em uma ampla faixa de amplitude de deformações e de ciclos de carregamentos (Hintz, 2012). Por meio desta curva, o Número de Ciclos até a Falha – Nf pode ser obtido, o qual indica o volume de tráfego suportado pelo material, em função da deformação aplicada, que é função da estrutura do pavimento.

Figura 7 - Curva de Fadiga de ligante asfáltico.



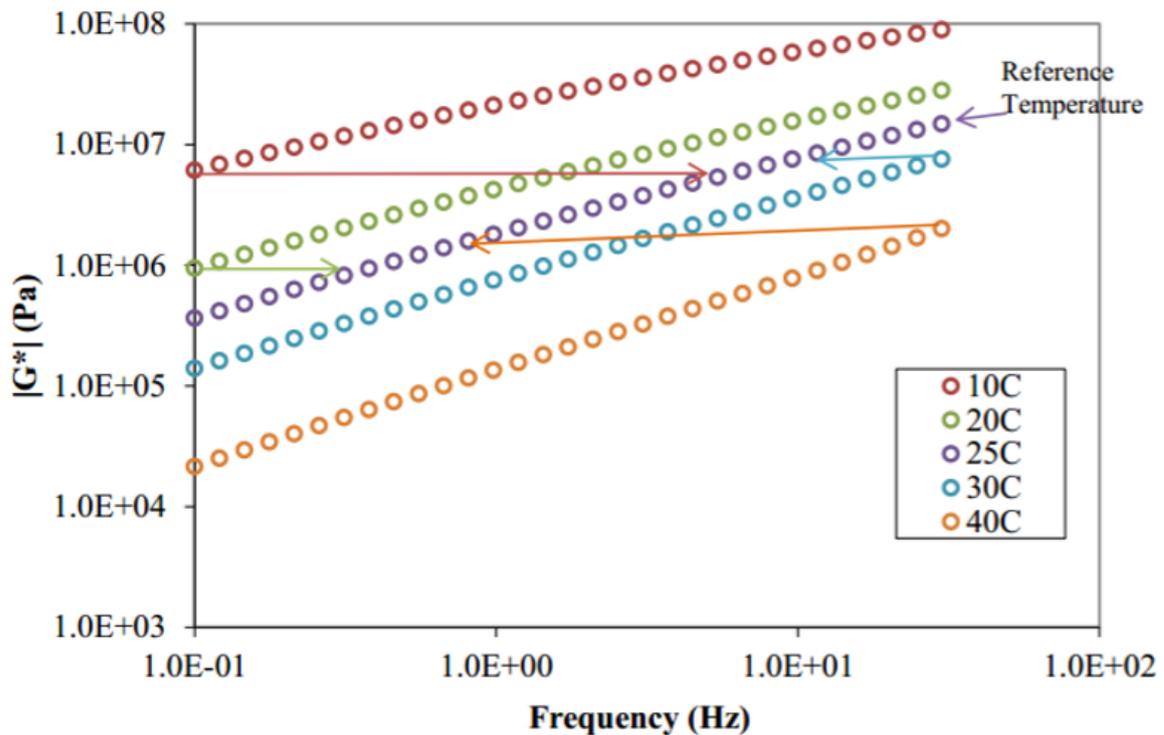
Fonte: Johnson (2010).

2.2.2.4. Determinação da Curva Mestra

A determinação da curva mestra tem como finalidade realizar uma análise de propriedades reológicas, como módulo complexo e ângulo de fase, em função da variação de frequência de carga e variação de temperatura considerando que o ligante asfáltico é um material viscoelástico, portanto seu comportamento apresenta variações em função do tempo e da temperatura.

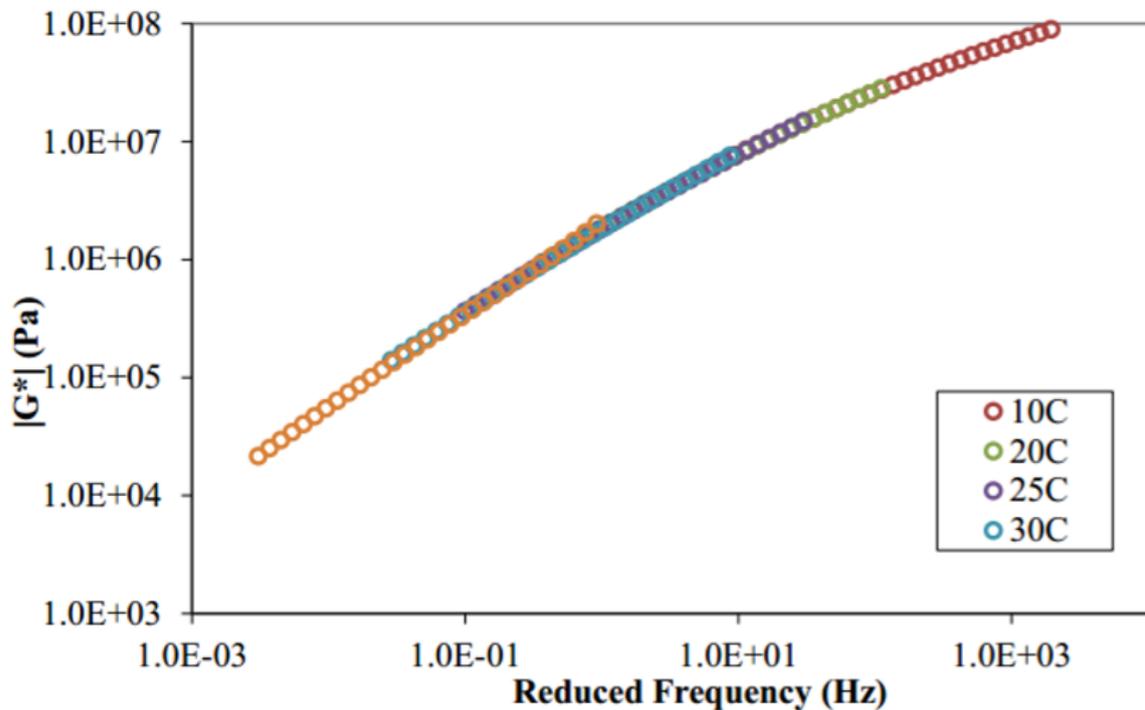
A partir de uma varredura de frequência, os valores de G^* e δ , a uma dada temperatura, podem ser dispostos em uma escala log-log dando origem a uma curva mestra. Isso pode ser feito para um determinado intervalo de temperaturas, no qual cada temperatura, gera uma curva mestra correspondente. Na Figura 8 está ilustrado um exemplo das curvas geradas no ensaio de varredura de frequência. Para todas as curvas, nas temperaturas ensaiadas, têm-se associado um fator de deslocamento (ou conversão) os quais são grafados em função da temperatura (superposição tempo-temperatura) (BRINGEL, 2007). Com base nesses fatores de deslocamento, é possível deslocar horizontalmente todas as curvas mestras para uma nova curva gerada numa temperatura denominada “temperatura de referência” capaz de descrever o comportamento reológico do ligante ao longo da mesma varredura de frequência (MELLO, 2014). Na Figura 9 está ilustrado a translação das curvas para uma única curva com base na temperatura de referência, indicando o comportamento do ligante asfáltico a altas temperaturas e altas frequências ou a baixas temperaturas e altas frequências.

Figura 8 - Representação de curvas mestras geradas para cada temperatura de ensaio.



Fonte: Marinho (2017).

Figura 9 - Translação das curvas mestras para temperatura de referência.



Fonte: Marinho (2017).

O princípio da superposição tempo-temperatura descreve a equivalência entre os efeitos da temperatura e da frequência admitindo que ambos exercem o mesmo efeito sobre as propriedades reológicas do ligante.

Para a interpretação da curva mestra é necessário compreender as mudanças que ocorrem no estado reológico do ligante asfáltico ao se variar a temperatura ou frequência (ou tempo) da solicitação. É possível relacionar os efeitos de tempo e de temperatura sobre a propriedade reológica, o que facilita sobremaneira a interpretação da curva mestra, pois, o efeito da frequência alta pode ser considerado equivalente ao da temperatura baixa e o da frequência baixa, equivalente ao da temperatura alta.

2.3. Ligantes asfálticos modificados com polímeros

Os ligantes asfálticos tem sido modificados com polímeros sintéticos e naturais desde 1843. Esse processo teve continuidade na Europa nos anos de 1930 e em 1950 também estava sendo disseminado na América do Norte, como afirmam Kalantar et al., (2012). Entretanto, os polímeros sintéticos começaram a ser amplamente utilizados na América do Norte após a II

Guerra Mundial e, por volta de 1950, um exemplo bastante conhecido, o Neoprene Látex, começou a ser utilizado na modificação de ligantes asfálticos (ZHU et al., 2014).

Zhu et al., (2014) destacam que os polímeros do tipo termoplásticos eram mais utilizados do que os elastômeros termoplásticos antes mesmo dos anos 1960. Somente no ano de 1965, nos Estados Unidos, foi desenvolvido e aceito o uso do SBS. No início, esses produtos eram utilizados apenas em indústrias de embalagens, calçados ou adesivos. Betumes modificados com polímeros primeiramente foram utilizados na indústria de telhados e posteriormente utilizados na indústria de pavimentação.

A primeira patente relacionada a asfalto modificado com polímero foi concedida nos anos de 1940 e, a partir de então, principalmente após a incorporação do SBS na modificação de asfaltos, várias patentes tem sido concedidas ao redor do mundo (ZHU et al., 2014).

Segundo Kalantar et al., (2012), ao longo dos últimos anos, os EUA, seguido da China, Canadá e alguns países Europeus, lideraram o ranking de pesquisas e atividades relacionadas a modificação de ligantes asfálticos com polímeros. O interesse por Asfaltos Modificados com Polímeros – AMP tem aumentado cada vez mais devido a melhoria do desempenho de ligantes asfálticos aplicados na indústria de pavimentação.

Em muitos casos, o tráfego pesado, bem como a influência climática, prejudicam a vida útil dos pavimentos. A incorporação de polímeros nos ligantes asfálticos tem sido uma boa alternativa para mitigar alguns efeitos provenientes desses eventos, tais como deformações permanentes devido a altas temperaturas, fissuração do revestimento asfáltico devido a baixas temperaturas, problemas relacionados a fadiga, escorregamento do revestimento, etc (XIAO et al., 2014).

Kalantar et al., (2012) destacam que deformações permanentes geradas a partir de altas temperaturas e fissuras geradas a partir de baixas temperaturas estão relacionadas com a sensibilidade do asfalto a variações de temperatura, ou seja, com a sua susceptibilidade térmica. Se a pressão do pneu e o volume de tráfego pesado aumentar, um pavimento com AMP pode influenciar na redução dessa susceptibilidade à variação da temperatura.

Segundo Kalantar et al., (2012), uma das propriedades mais importantes das misturas asfálticas é a estabilidade. Uma estabilidade adequada pode ser suficiente para atender a vários requisitos do revestimento asfáltico relacionados ao tráfego, se essa estabilidade for menor do que a esperada, problemas de fluidez ocorrerão na superfície da estrada.

Assim sendo, Kalantar et al., (2012) destacam que a adição de polímeros ao ligante asfáltico pode melhorar substancialmente suas propriedades reológicas em baixas, intermediárias e altas temperaturas. Em baixas temperaturas, eles atuam aumentando a resistência da mistura às fissuras de origem térmica e trincas por fadiga; em altas temperaturas, eles atuam diminuindo as deformações plásticas e aumentando o módulo de cisalhamento.

Polacco et al., (2015) destacam que os AMP's também foram desenvolvidos devido aos pavimentos flexíveis terem se tornado inadequados nos últimos anos em virtude da diminuição da vida útil causada pelo aumento do tráfego, e ao aumento da necessidade de manutenções causado pelo surgimento precoce de defeitos no pavimento. O aumento da vida útil e a melhoria da qualidade dos pavimentos que utilizam AMP proporcionam uma segurança e economia capazes de superar os seus altos investimentos iniciais.

Zhu et al., (2014) afirmam que o teor de polímero incorporado ao ligante asfáltico, bem como os processos de fabricação, podem interferir nas suas propriedades reológicas finais. Com o aumento deste teor, pode ocorrer inversão da fase dominante do betume para o polímero. Contudo, uma microestrutura ideal para o AMP contém duas fases contínuas interligadas que determinam o teor ótimo de polímero para a modificação asfáltica. Com essas duas fases interligadas, os AMP's demonstram, em geral, melhores performances em relação a propriedades mecânicas, estabilidade a estocagem e custo-benefício.

Polacco et al., (2015) afirmam que o teor de polímero incorporado ao ligante asfáltico, usualmente, está entre 3% e 7%. No entanto, Jasso et al., (2015) destacam que esse teor varia entre 2% a 5%, dependendo do tipo de polímero e finalidade a qual deseja se alcançar e ainda defendem que uma quantidade excedente a esses valores pode ser considerada uma desvantagem econômica. A respeito deste assunto, Zhu et al., (2014) acrescentam que diferentes tipos de pavimentos necessitam de diferentes demandas de performance, considerando o fator econômico, nem todo pavimento necessita da mais alta tecnologia com relação a melhoria de suas propriedades reológicas, apenas quando a relação custo-benefício mostra-se benéfica diante da tecnologia escolhida.

Zhu et al., (2014) relataram algumas limitações ocasionadas pela modificação dos ligantes asfálticos com polímeros. Estudos tem sido desenvolvidos com o intuito de superar ou mitigar os efeitos dessas limitações, tais como: alto custo, sensibilidade de alguns polímeros a altas temperaturas, baixa resistência ao envelhecimento, baixa estabilidade a estocagem e

limitadas melhorias nas propriedades elásticas. Essas limitações variam de acordo com o tipo de polímero utilizado.

Em seus estudos, Polacco et al., (2015) atribuem a baixa estabilidade a estocagem de alguns AMP's a baixa compatibilidade que alguns polímeros apresentam ao serem adicionados aos ligantes asfálticos. Enquanto Zhu et al., (2014) atribuem a propensão ao envelhecimento dos AMP's a combinação entre a oxidação do asfalto e a degradação do polímero. A respeito da baixa estabilidade que alguns AMP's apresentam diante da estocagem, Zhu et al., (2014) acrescentam que a estrutura química e a reatividade dos polímeros são responsáveis por afetar a compatibilidade com os ligantes asfálticos o que influencia diretamente nas propriedades reológicas dos AMP's.

Os polímeros utilizados nos AMP's devem obedecer a uma longa lista de pré-requisitos, portanto, um número bastante pequeno de polímeros são devidamente utilizados na indústria de pavimentação. Preferencialmente, os polímeros escolhidos tem uma característica em comum: a habilidade de formar uma rede física que se origina a partir da presença simultânea de segmentos rígidos e flexíveis em suas estruturas. Se o inchamento dessa rede pelas moléculas de asfalto durante a fase da mistura não perder sua estrutura principal, esse polímero influenciará fortemente nas propriedades reológicas do ligante asfáltico (POLACCO et al., 2015). Uma modificação efetiva resulta em um sistema termodinamicamente instável, mas cineticamente estável, no qual o polímero é parcialmente inchado por leves componentes do asfalto.

2.3.1. Tipos de polímeros utilizados na modificação de ligantes asfálticos

Os polímeros utilizados na indústria de modificação de asfaltos são classificados conforme alguns critérios, dentre eles, as categorias nas quais esses polímeros estão inclusos (XIAO et al., 2014). Segundo Polacco et al., (2015) os polímeros mais utilizados na modificação de ligantes asfálticos estão sub-divididos em três categorias: I) elastômeros termoplásticos, II) termoplásticos e III) reativos.

Gama et al., (2016) afirmam que cada tipo de polímero adicionado ao ligante asfáltico produz diferentes efeitos e altera as propriedades mecânicas da mistura asfáltica. Os elastômeros termoplásticos conferem boas propriedades elásticas ao ligante, enquanto que os termoplásticos e os polímeros reativos conferem aumento de rigidez e redução de deformações sob carga.

Xiao et al., (2014) destacam que os termoplásticos exibem uma alta resistência inicial, mas são menos flexíveis que os elastômeros termoplásticos e mais propensos a trincarem quando submetidos a altas tensões. Segundo Jasso et al., (2015) o polietileno e o polipropileno são os dois termoplásticos mais utilizados na modificação de asfaltos. Um ponto negativo comum entre esses dois polímeros é a completa incompatibilidade com o ligante asfáltico, resultando em duas fases, uma fase rica em polímero e outra, rica em asfalto.

Como afirmam Zhu et al., (2014) o grupo de polímeros mais utilizados na modificação de ligantes asfálticos são os elastômeros termoplásticos os quais são capazes de resistir à deformação permanente, esticando sob carga e recuperando elasticamente no momento que a carga é removida. O estireno butadieno estireno – SBS e o estireno isopreno estireno – SIS, os quais são produzidos por polimerização aniônica, são os representantes mais importantes dessa classe (JASSO et al., 2015).

Outra classificação de polímeros modificadores de asfaltos é baseada em duas categorias gerais, polímeros “passivos” e “ativos”. Os polímeros passivos são caracterizados por uma mistura física quando adicionados ao asfalto, a exemplo do SBR, SBS, Polietileno de Baixa Densidade – LDPE e Etileno Acetato de Vinila – EVA. Dentre eles, o SBS tem mostrado ser o mais indicado na modificação de asfaltos por apresentar o melhor potencial pós-modificação. Os ativos são caracterizados por uma reação química com o betume, a exemplo dos terpolímeros de etileno e metacrilado de glicidila e derivados de MDI. Prepolímeros baseados em isocianeto tem se mostrado agentes promissores na modificação de asfaltos por melhorar propriedades mecânicas principalmente em altas temperaturas de serviço (SHIVOKHIN et al., 2012). Zhu et al., (2014) e Aziz et al., (2015) destacam alguns polímeros que podem ser utilizados na modificação de ligantes asfálticos (Quadros 1 e 2).

Quadro 1 - Polímeros populares na modificação de ligantes asfálticos.

CATEGORIAS	EXEMPLOS	VANTAGENS	LIMITAÇÕES
Termoplásticos	* Polietileno (PE) * Polipropileno (PP)	* Boas propriedades em altas temperaturas; * Custo relativamente baixo.	* Limitada melhoria na elasticidade; * Problemas de separação de fase.
	* Etileno Acetato de Vinila (EVA) * Etileno Acrilato de Butila (EBA)	* Estabilidade a estocagem relativamente boa; * Alta resistência a deformação permanente.	* Limitada melhoria na recuperação elástica; * Limitadas melhorias nas propriedades em temperaturas baixas.
Elastômeros termolásticos	* Estireno-Butadieno-Estireno (SBS) * Estireno-Isopreno-Estireno (SIS)	* Rigidez elevada; * Sensibilidade a temperatura reduzida; * Resposta elástica elevada.	* Problemas de compatibilidade com alguns ligantes; * Baixa resistência ao calor e a oxidação; * Custo relativamente alto.
	* Estireno-Etileno/Butileno-Estireno (SEBS)	* Elevada resistência ao calor e a oxidação.	* Problemas de instabilidade a estocagem; * Elasticidade relativamente reduzida; * Alto custo.
	* Estireno-Butadieno (SBR)	* Boa compatibilidade com os betumes; * Boa ductilidade; * Boa resistência a trincas a baixas temperaturas	* Propriedades mecânicas baixas;

Fonte: Zhu et al., (2014) (adaptada pelo autor).

Quadro 2 - Características dos polímeros virgens utilizados na modificação de asfaltos.

POLÍMERO	VANTAGENS	LIMITAÇÕES
Polietileno (PE)	<ul style="list-style-type: none"> *Resistência a altas temperaturas; *Resistência ao envelhecimento; *Alto módulo; *Baixo custo. 	<ul style="list-style-type: none"> * Difícil de dispersar no betume; * Problemas de instabilidade; * Maiores teores de polímeros são necessários para alcançar melhores propriedades; * Não apresenta recuperação elástica.
Polipropileno (PP)	<ul style="list-style-type: none"> *Nenhum aumento importante da viscosidade mesmo com grande quantidades de polímero; *Baixa penetração; *Melhora a plasticidade e a resistência ao carregamento do ligante. 	<ul style="list-style-type: none"> *Problemas de separação; *Sem melhorias nas propriedades mecânicas ou estabilidade; *Baixa resistência a fissuração por fadiga ou de origem térmica;
Cloreto de polivinila (PVC)	<ul style="list-style-type: none"> *Menor disposição de trincas de PVC. 	<ul style="list-style-type: none"> *Atua principalmente como filler.
Estireno-butadieno-estireno (SBS)	<ul style="list-style-type: none"> *Alta elasticidade em baixas temperaturas; *Melhor resistência a deformação e fluência em altas temperaturas; *Aumento da elasticidade na resistência a deformação permanente. 	<ul style="list-style-type: none"> *Alto custo; *Baixa resistência a penetração; *Alta viscosidade em altas temperaturas; *Menor resistência ao calor e a oxidação do que as poliolefinas.
Estireno-isopreno-estireno (SIS)	<ul style="list-style-type: none"> *Maior resistência ao envelhecimento; *Melhor adesividade do asfalto com o agregado; *Boa estabilidade da mistura quando usado em pequena proporção. 	<ul style="list-style-type: none"> *Necessita de um alto teor de aromáticos e baixo teor de asfaltenos para misturas adequadas.

Fonte: Aziz et al., (2015).

2.3.1.1. Polímeros Elastômeros termoplásticos

A classe dos polímeros elastômeros termoplásticos usualmente é a mais efetiva na modificação de ligantes asfálticos. Um elastômero pode ser definido como um polímero reticulado amorfo acima da sua temperatura de transição vítrea. O comportamento carga-deformação dos elastômeros é semelhante ao de um elástico, com a aplicação da carga, o material alonga-se, podendo chegar a 1300% do comprimento original e, após a remoção da carga, o material retorna ao seu estado inicial (XIAO et al., 2014).

O polímero mais popular dessa classe é o SBS, composto por cadeias de estireno-butadieno-estireno com uma morfologia bifásica de domínios de Poliestireno Rígido – PS (fase dispersa) numa matriz flexível de Polibutadieno – PB. Sob temperaturas de serviço dos pavimentos asfálticos, os blocos de PS apresentam comportamento vítreo e contribuem com força e durabilidade, enquanto os de PB apresentam uma matriz de borracha que fornece elasticidade ao material (ZHU et al., 2014).

Segundo Polacco et al., (2015) os domínios flexíveis estão ligados em ambos os lados aos domínios rígidos, gerando uma rede física responsável pelo comportamento elastomérico. A respeito deste assunto, Jasso et al., (2015) afirmam que a fase de butadieno do copolímero incha-se com a absorção das frações de óleo (maltenos). Com isso, o volume do polímero aumenta de 4 a 10 vezes do seu volume original e esse fenômeno é o responsável pela formação de uma rede polimérica tridimensional na mistura asfáltica, fazendo com que o SBS dê origem a propriedades elastoméricas na mistura completa de polímero + asfalto.

Munera e Ossa (2014) afirmam que, em geral, os polímeros elastoméricos adicionados ao ligante asfáltico formam uma rede física auxiliados por meio de uma fase de betume, mas não criam uma reação química, deixando o betume como uma fase contínua.

Com a adição de SBS, é possível melhorar propriedades do ligante asfáltico, tais como: aumento da recuperação elástica e diminuição da deformação permanente, entretanto existe uma desvantagem principal que é a imiscibilidade parcial desse polímero com o ligante asfáltico o que acarreta numa limitada compatibilidade, gerando uma separação de fase quando o AMP é estocado a altas temperaturas (JASSO et al., 2015).

Jasso et al., (2015) afirmam que uma determinada quantidade de enxofre pode estabilizar o polímero com a criação de uma fraca rede tridimensional, por outro lado, altas

concentrações podem gelificar o ligante, tornando impossível o seu manuseio a partir do local onde se encontra estocado para produzir misturas asfálticas.

Segundo Gama (2013) nas últimas décadas, diversos estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de aperfeiçoar a tecnologia da adição de borracha de pneus inservíveis na pavimentação asfáltica, contribuindo, assim, para a destinação ambientalmente correta deste resíduo, gerando benefícios econômicos e sociais para o país. Uma das principais vantagens apresentadas pelo ligante asfáltico modificado com este material é o aumento da viscosidade da mistura resultante, a qual é flexível a baixas temperaturas e menos plástico a elevadas temperaturas.

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis estabeleceu os limites aceitáveis de valores de ensaios e parâmetros por meio de especificações dos Cimentos Asfálticos de Petróleo Modificados por Polímeros elastoméricos, estes valores estão indicados conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Especificações dos Cimentos Asfálticos de Petróleo Modificados por Polímeros Elastoméricos.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE			MÉTODO	
		Tipo			ABNT NBR	ASTM
		55/75-E	60/85-E	65/90-E		
Penetração (100 g, 5s, 25°C)	0,1mm	45 - 70	45 - 70		6576	D5
Ponto de amolecimento, mín	°C	55	60	65	6560	D36
Viscosidade Brookfield					15184	D4402
a 135°C, spindle 21, 20 rpm, máx.	cP	3000				
a 150°C, spindle 21, 50 rpm, máx.	cP	2000				
a 177°C, spindle 21, 100 rpm, máx.	cP	1000				
Ponto de fulgor, mín	°C	235			11341	D92
Ensaio de separação de fase, máx.	°C	5			15166	D7173
Recuperação elástica a 25°C, 20 cm, mín	%	75	85	90	15086	D6084
Efeito do calor e do ar (RTFOT) a 163°C, 85 minutos						
Variação em massa, máx (1)	% massa	1			15235	D2872
Variação do ponto de amolecimento, máx	°C	-5 a +7			6560	D36
Percentagem de penetração original, mín	%	60			6576	D5
Percentagem de recuperação elástica original a 25°C, mín.	%	80			15086	D6084

Fonte: ANP 32/2010.

2.3.1.2. Polímeros Termoplásticos

Polímeros termoplásticos são amplamente utilizados em virtude do baixo custo e da estabilidade apresentada pelo ligante asfáltico modificado com polímeros desta classe se comparado aos ligantes modificados com SBS (POLACCO et al., 2015; GE et al., 2017). Entretanto, são menos flexíveis e mais propensos à trincas sob altas tensões do que os elastômeros (XIAO et al., 2014).

Como uma importante categoria de polímero termoplástico, a poliolefina é uma das mais recentes modificadoras de ligantes asfálticos. Vários materiais a base de poliolefinas, incluindo HDPE, LDPE, Polietileno de Baixa Densidade Linear - LLDPE, entre outros, tem sido estudados na aplicação em ligantes modificados em virtude de seu baixo custo e benefícios que podem trazer. Após a adição de poliolefinas ao ligante asfáltico, ocorre o inchamento desses materiais por meio de componentes leves do ligante e uma estrutura bifásica é formada com a fase de poliolefina (fase dispersa) na matriz do ligante (fase contínua). A medida que a concentração de poliolefina aumenta, a inversão de fase ocorre no ligante modificado (ZHU et al., 2014).

O Polietileno – PE e o Polipropileno – PP são os polímeros mais utilizados desta classe devido a disponibilidade como material residual e a influência ambiental promovida pela aplicação desses materiais (GE et al., 2017). Todavia, devido à natureza apolar e geralmente alto grau de cristalinidade (exceto o caso de PP atático), eles são quase completamente imiscíveis com asfalto, por este motivo, a principal aplicação desses polímeros é em asfaltos para membranas de telhados.

Apesar do baixo custo e alta produção de poliolefinas, seu uso na modificação de ligantes asfálticos para utilização em serviços de pavimentação está condicionado à composição com outros polímeros, sempre atentando para o desempenho quanto a estabilidade à estocagem (GAMA et al., 2016).

Outra categoria de termoplásticos são os copolímeros de etileno, a exemplo do EVA e EBA. Polímeros a base de EVA modificam o ligante asfáltico por meio de uma rede tridimensional resistente e rígida para resistir deformações. Este tipo de polímero tem se mostrado um bom modificador quanto a melhorias nas deformações permanentes e nas trincas térmicas (SENGOZ et al., 2009). Outra alternativa que tem sido bastante empregada, como indica GAMA (2013), é a utilização do resíduo do EVA em misturas asfálticas, visto que o

EVA puro tem sido utilizado na modificação de ligantes asfálticos há mais de 30 anos, sendo assim uma forma de dar uma destinação sustentável a este material.

Comparando com o PE, a presença de grupos de acetatos polares, como pequenas ramificações no EVA, perturba a microestrutura cristalina dos segmentos ricos em etileno, reduzindo o grau de cristalização e aumentando a polaridade do polímero, podendo ser uma característica benéfica na estabilidade à estocagem. Todavia, assim como os demais termoplásticos, o uso de anidrido maleico como forma de melhorar sua dispersão no ligante asfáltico se faz necessária para melhoria de sua estabilidade (GAMA et al., 2016).

Uma grande limitação do uso do EVA consiste no fato dele não influenciar significativamente na recuperação elástica do ligante devido a sua natureza plástica. Outra desvantagem consiste no fato de as propriedades reológicas a baixas temperaturas não serem significativamente melhoradas pela presença do EVA, neste ponto o EBA apresenta melhor desempenho (ZHU et al., 2014).

Portanto, é possível verificar que os termoplásticos e principalmente poliolefinas possuem baixa compatibilidade com o ligante asfáltico. Segundo Polacco et al. (2015) é necessário criar uma ligação covalente para a obtenção de estabilidade, por este motivo propõe-se a utilização de poliolefinas funcionalizadas visando a origem de uma reação química com o ligante asfáltico. Assim sendo surgiu-se a ideia de polímeros reativos (RET), os quais são à base de etileno, mas que contém um grupo éster (geralmente metila, ou acrilato de butila), e metacrilato de glicidila (GMA). Os polímeros RET foram desenvolvidos para serem compatibilizantes de poliolefinas com outros polímeros, incluindo o ligante asfáltico (GAMA et al., 2016).

2.3.1.3. Polímeros reativos

A compatibilização entre ligante asfáltico e polímero é efetiva apenas mediante a criação de ligações covalentes. Neste sentido, essa compatibilização pode ser alcançada por meio do uso de poliolefinas funcionalizadas as quais podem reagir com o ligante. Polímeros desse tipo são a base de etileno, mas contém um grupo éster (usualmente metil, etil ou acrilato de butila), e metacrilato de glicidil – GMA (POLACCO et al., 2015).

Os polímeros RET tem sido adotados para modificar ligantes asfálticos devido a reação química gerada na modificação, melhorando a compatibilidade entre o polímero e o ligante

asfáltico, além de melhorar o comportamento mecânico, estabilidade à estocagem e a susceptibilidade térmica do ligante (NAVARRO et al., 2009; GE et al., 2017).

Diferente dos termoplásticos e elastômeros termoplásticos, os polímeros RET são caracterizados pela criação de um sistema tridimensional quimicamente reticulado. A reticulação ocorre quando os polímeros são submetidos ao calor e a pressão ou na presença de um catalisador. Sob estas condições uma rede tridimensional é formada por meio de ligações covalentes entre as moléculas do polímero (JASSO et al., 2015).

A reatividade dos RET é devida à presença de grupos funcionais capazes de interagir com os grupos carboxílicos dos asfaltenos. Os terpolímeros reagem com os asfaltenos e desenvolvem uma rede de ligação química entre as micelas, melhorando as propriedades reológicas do ligante asfáltico (PEREIRA e MORALES, 2017). Esta ligação química melhora o comportamento mecânico, a estabilidade de armazenamento e a susceptibilidade à temperatura dos PMBs (BULATOVIC et al., 2014).

Além disso, Pereira e Morales (2017) afirmam que o anel de abertura epóxi pode reagir com os grupos hidroxila e causar a formação de uma ligação éter. A mesma reação pode acontecer através de um grupo amino, e uma vez que o anel epóxi esteja aberto, pode ocorrer reticulação entre as cadeias do polímero, não necessariamente envolvendo moléculas de asfalto. Jun et al., (2008) acrescentam que, com a abertura do anel epóxi, uma reação intermolecular de ligação cruzada pode ser formada levando a formação de uma rede polimérica não necessariamente envolvendo as moléculas de betume.

Elastômeros termoplásticos modificados por anidrido maleico, copolímeros a base de etileno contendo grupos epóxi e os terpolímeros de etileno comercialmente disponíveis, metacrilato de glicidila e um grupo éster (geralmente metil, etil ou acrilato de butila) são todos RET modificadores de asfaltos (JASSO et al., 2015).

Segundo Polacco et al., (2015) duas limitações podem ser apontadas no uso de polímeros RET: I) O alto custo; II) O risco de gelificação devido a elevada quantidade de grupos de GMA numa macromolécula singular de RET acoplado a presença de agregado de asfalto poli-funcional. Para evitar este risco, o teor de RET adicionado ao ligante deve estar entre 1,5% e 2,5% por peso (POLACCO et al., 2004).

A respeito da gelificação que pode ocorrer ao ligante asfáltico, Jasso et al., (2015) afirmam que, apesar da modificação de ligantes com polímeros RET melhorar a

compatibilidade com o polímero, deve-se levar em consideração as ligações químicas que são formadas, resultando em um gel de asfalto quando adicionado um alto teor de RET, diminuindo a capacidade de dissolução, dessa forma, um número limitado de teor de polímero RET deve ser utilizado na modificação de ligantes asfálticos. Pereira e Morales (2017) acrescentam que, além do teor de polímero, o tempo de cura e a temperatura de cura também podem promover um aumento substancial da viscosidade, o que pode induzir o ligante a gelificar.

O alto custo dos polímeros RET tem restringido sua aplicação a limitados teores, por este motivo alguns polímeros RET são utilizados como compatibilizantes e adicionados com outros polímeros ao ligante asfáltico (GE et al., 2017). O risco de gelificação também restringe o uso de RET a pequenos teores, portanto não é desejável o seu uso isolado devido ao efeito de melhoria na performance do ligante ser reduzido Polacco et al., (2015). Contudo, algumas alternativas tem sido estudadas com o objetivo de potencializar a melhoria das propriedades reológicas do ligante asfáltico geradas pela modificação com o polímero RET. Uma dessas alternativas é a otimização da reação entre ligante asfáltico e polímero reativo, pela adição de um catalisador – o mais comumente utilizado, ácido polifosfórico – PPA (GAMA, 2016).

2.3.2. O uso do ácido polifosfórico na modificação de ligantes asfálticos

Recentemente o ácido polifosfórico – PPA tem sido utilizado para melhorar as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos. O PPA é uma mistura de ácido trifosfórico, ácido pirofosfórico e outros compostos inorgânicos superiores e altamente solúveis (SINGH et al., 2018).

Yan et al., (2013) explicam que alguns estudos referentes ao mecanismo de reação entre o PPA e o ligante asfáltico sugerem que o PPA atua através da neutralização de interações polares entre as moléculas de asfalto empilhadas, seja por protonação de sítios básicos ou por esterificação. O efeito global consiste em aumentar a solvatação dos asfaltenos, aumentando a fração sólida e, conseqüentemente, a viscosidade.

Todavia, Polacco et al., (2015) destacam que a exata natureza da reação entre o PPA e o ligante asfáltico ainda não é completamente compreendida. Além da descrita por Yan et al., (2013), muitas outras reações tem sido sugeridas, tais como co-polimerização ou aromatização de alquila de saturados, reticulações de segmentos de asfaltos vizinhos, formação de aglomerados iônicos, ciclização de alquilaromáticos, reação genérica com asfaltenos, fosforilação ou até mesmo uma combinação dessas reações.

Já Singh et al., (2018) sugerem que a adição de PPA atua como um catalisador aumentando a reação entre grupos epóxi e componentes de asfalto do ligante asfáltico. A adição do ácido ao ligante quebra os aglomerados da fase asfáltica, o que permite que o asfalto quebrado forme uma dispersão superior na fase de malteno, aumentando a rigidez do aglutinante de asfalto.

Independentemente do mecanismo de reação, sabe-se que a modificação do ligante com PPA é responsável por elevar o volume de asfaltos mediante a mudança na constante de solvatação, aumentando a viscosidade do material (LESUEUR, 2009).

A adição de PPA ao ligante asfáltico pode aumentar a rigidez inicial e assim diminuir o potencial de formação de deformações permanentes nos pavimentos, a vida útil do pavimento pode ser estendida devido a melhoria da fluidez do ligante asfáltico a baixas temperaturas e a ocorrência de trincas por fadigas e trincas térmicas também pode ser reduzida (GE et al., 2017).

Entretanto, Nuñez et al., (2014) destacam que o PPA pode afetar negativamente a resistência do material a trincas por fadiga em baixas temperaturas. Rossi et al., (2015) defendem que o PPA não exerce nenhum efeito em trincas a baixas temperaturas desde que o teor de PPA não oxide o ligante asfáltico.

Yan et al., (2013) acrescentam que a modificação do ligante com PPA pode melhorar as propriedades reológicas do ligante a altas temperaturas sem afetar as propriedades a baixas temperaturas. E Polacco et al., (2015) afirmam que a adição de PPA aumenta a temperatura do PG a altas temperaturas sem afetar significativamente o PG a baixas temperaturas.

Jasso et al., (2015) consideram que a adição de pequenos teores de PPA pode melhorar a resistência ao envelhecimento do ligante asfáltico, pois a adição do ácido o torna mais rígido em temperaturas baixas e altas a qual pode influenciar na resistência a deformação permanente, mas esse efeito é algo ainda discutido. Os autores também destacam que o PPA aumenta ainda mais o valor do parâmetro de temperatura ($G^*/\sin \delta$) mudando assim as altas temperaturas de serviço do asfalto, entretanto esse aumento praticamente não influencia na temperatura mínima de serviço. Mudanças no estado coloidal levando a gel como asfalto também podem ser observadas se o teor de PPA adicionado levar o asfalto a oxidar.

Xiao et al., (2014) afirmam que o PPA tem sido utilizado sozinho e em combinação com outros polímeros. De acordo com Kalantar et al., (2012) os polímeros que podem ser usados juntamente com o PPA são, EVA, GMA, SIS, PE, SBS, etc.

Quando o PPA é adicionado juntamente com outros modificadores, como polímeros, mudanças químicas são observadas no ligante resultando em melhorias de suas propriedades reológicas. Como um catalisador, o PPA pode melhorar o valor do ponto de amolecimento sem interferir na rigidez e pode ser usado para diminuir o teor de polímero necessário para a mistura. Quando adicionado isoladamente como um aditivo direto, aumenta a resistência em altas temperaturas devido a reação entre o ácido e os asfaltenos (GAMA et al., 2016).

Um dos benefícios relatados por Xiao et al., (2014) é o menor custo do ligante modificado com o PPA em comparação ao modificado com um polímero. Mas principal razão para o uso de PPA na modificação de ligantes asfálticos é a diminuição do teor necessário de polímero para condições de processamento melhoradas como viscosidade e estabilidade a estocagem em altas temperaturas.

2.4. Considerações finais

A partir do estudo apresentado, observa-se que, em muitos casos, o tráfego pesado, bem como a influência climática exigem um ligante asfáltico capaz de mitigar alguns efeitos provenientes desses eventos, tais como: deformações permanentes devido a altas temperaturas, fissuração do revestimento asfáltico devido a baixas temperaturas, problemas relacionados a fadiga, etc. Contudo, considerando o fator econômico, nem todo pavimento necessita da mais alta tecnologia com relação a melhoria de suas propriedades reológicas, apenas quando a relação custo-benefício mostra-se benéfica diante da tecnologia escolhida. Assim sendo, é imprescindível identificar o grau de performance necessário para atender a demanda do pavimento e então decidir os tipos de modificadores a serem adicionados ao ligante asfáltico e seus respectivos teores.

Cada tipo de polímero adicionado ao ligante asfáltico apresenta vantagens e limitações em relação aos diferentes efeitos que ocasionam à mistura asfáltica, alterando assim suas propriedades mecânicas.

Os elastômeros termoplásticos são a classe de polímeros mais utilizada na modificação de ligantes asfálticos e possuem a vantagem de conferir boas propriedades elásticas ao ligante. Contudo, como desvantagem, esse tipo de polímero apresenta imiscibilidade parcial com o ligante asfáltico o que acarreta numa limitada compatibilidade, gerando uma separação de fase entre polímero e ligante quando o AMP é estocado a altas temperaturas.

Os termoplásticos são amplamente utilizados devido ao seu baixo custo e possuem a vantagem de elevar a rigidez do ligante, exibindo uma alta resistência inicial. Contudo, não apresentam boas respostas elásticas, são mais propensos à trincas sob altas tensões do que os elastômeros e são caracterizados apenas por uma interação física com o ligante gerando instabilidade à estocagem, resultando em separação de fases.

A classe de polímeros RET tem sido bastante utilizada na modificação de ligantes asfálticos para melhorar a compatibilidade entre polímero e ligante devido a reação química que ocorre durante a modificação. Essa reação química ocasiona diversas melhorias ao ligante em propriedades como: rigidez, elasticidade, resistência à deformações permanentes, resistência ao envelhecimento, aumento da vida de fadiga, estabilidade térmica etc. Todavia, o uso dos polímeros RET na modificação de ligantes apresenta duas grandes limitações, o alto custo inicial e o risco de gelificação que restringem sua aplicação a limitados teores impossibilitando o uso isolado desse polímero em virtude da melhoria na performance do ligante ser reduzida. Contudo, algumas alternativas podem ser apontadas a fim de potencializar a melhoria das propriedades reológicas do ligante asfáltico modificado com polímeros do tipo RET. Uma dessas alternativas é a otimização da reação entre ligante asfáltico e polímero reativo, pela adição de um catalisador – o mais comumente utilizado, ácido polifosfórico – PPA.

O PPA é um material de custo menor que o polímero, assim sendo a grande vantagem de seu uso consiste na possibilidade de diminuir o teor de polímero necessário para obtenção do efeito desejado, gerando economia e mantendo as mesmas propriedades reológicas. Além do mais, o PPA tem a função de acelerar a reação química entre polímero RET e ligante asfáltico, além de potencializar seus efeitos a fim de se obter o máximo de melhorias nas propriedades do ligante.

Portanto, a combinação entre terpolímero reativo (EMA-GMA) e poliolefina (HDPE) com associação do ácido polifosfórico (PPA) na modificação do ligante asfáltico é proposta nesta pesquisa a fim de alcançar um alto desempenho do mesmo.

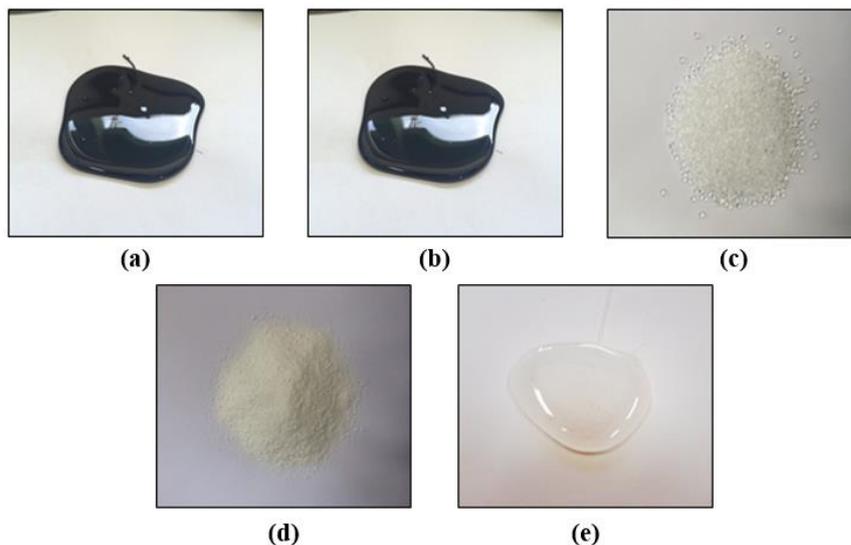
3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Para a realização desta pesquisa foram utilizados os seguintes materiais (Figura 10):

- CAP 50/70: Cimento Asfáltico de Petróleo de penetração 50/70 obedecendo as especificações da norma do Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes – DNIT 095/2006 fornecido pela Empresa Rocha Cavalcante em Campina Grande, utilizado como ligante de base;
- Ligante asfáltico 55/75-E: Ligante modificado com polímero elastômero (SBS) obedecendo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP 32/2010 e da DNIT 129/2011 fornecido pela Empresa Rocha Cavalcante em Campina Grande;
- Polímero reativo: Terpolímero Reativo (RET) de Etileno Acrilato de Metila e Metacrilato de Glicidila (EMA-GMA), com teor de GMA de 6%, comercialmente denominado Polimul S74®. Fornecido pela Prana Petroquímica Ltda;
- Polímero não reativo: Polietileno de Alta Densidade (HDPE), comercialmente denominado Polimul SX-500® Fornecido pela Prana Petroquímica Ltda;
- Catalisador: Ácido polifosfórico (PPA) a 116%. Fornecido pela Prana Petroquímica Ltda.

Figura 10 - Materiais utilizados na pesquisa: a) CAP 50/70; b) Ligante asfáltico 55/75-E; c) EMA-GMA; d) HDPE; e) ppa.



3.2. Preparação das amostras

Para a realização dos ensaios de caracterização reológica com o ligante asfáltico 50/70 modificado com os aditivos propostos, é necessário executar a mistura dos polímeros e ácido ao ligante. Este procedimento foi realizado de acordo com o adotado por Gama (2016) utilizando um agitador mecânico com rotação de 500 rpm, mantendo a temperatura entre 160° e 165°. A sequência e os tempos de adição dos modificadores ao ligante de base se deu da seguinte maneira: 1) EMA-GMA durante 1 hora; 2) HDPE durante 30 minutos; e 3) PPA durante 30 minutos.

Sequencialmente, a mistura foi posta em período de cura em estufa a 160°C por 12 horas a fim de simular o processo industrial de espera até a aplicação em campo. Em seguida, foram realizados os ensaios propostos de acordo com o fluxograma da Figura 12.

Em pesquisa, Gama (2016) utilizou os mesmos materiais desta pesquisa e, diante de diversos teores testados, recomendou um “teor ótimo” que proporcionou as melhores propriedades físicas e mecânicas ao ligante modificado. Este teor consiste na seguinte formulação: 97,75% p/p CAP 50/70; 1,8% p/p EMA-GMA; 0,3% p/p HDPE; 0,15% p/p PPA. Para esta pesquisa, a modificação do ligante asfáltico 50/70 foi realizada mediante seis teores de aditivos conforme Quadro 3.

Quadro 3 - Formulações utilizadas na realização da pesquisa.

FORMULAÇÃO	EMA-GMA	HDPE	PPA	CAP 50/70
M1	1,80%	0,30%	0,30%	97,60%
M2	1,80%	0,30%	0,50%	97,40%
M3	1,80%	0,30%	1,00%	96,90%
M4	1,30%	0,30%	0,30%	98,10%
M5	1,30%	0,30%	0,50%	97,90%
M6	1,30%	0,30%	1,00%	97,40%

Nas três primeiras formulações, variou-se apenas os teores de PPA para valores maiores que o indicado por Gama (2016) em virtude de o aumento do valor deste material elevar a rigidez do ligante asfáltico e potencializar o efeito do EMA-GMA na melhoria de suas propriedades reológicas, como afirma Gama (2016).

Nas três formulações seguintes, reduziu-se o valor do EMA-GMA e variou-se os teores de PPA como nas formulações anteriores. Apesar do uso do polímero reativo ser restrito a teores

de 1,5% a 2,5% (POLACCO et al., 2015), optou-se por reduzir esse valor devido a otimização que a adição do PPA causa aos efeitos do EMA-GMA, diminuindo assim a quantidade de polímero reativo necessária para proporcionar um elevado desempenho ao ligante asfáltico, como afirmam Kodrat et al., (2007).

Nesta etapa, foi observado um comportamento diferente em dois teores após o período de cura, o M3 e o M6 apresentaram uma aparência enrugada e quebradiça em sua superfície conforme pode ser observado na Figura 11. Ambas foram modificadas com 1,0% de PPA e a suposição levantada para a ocorrência deste evento foi que, com esse teor de ácido polifosfórico, a mistura enrijeceu tanto a ponto de gelificar, ou seja, tornar-se insolúvel e infusível.

Tal fato também ocorreu em estudos realizados por Bulatovic et al., (2014). Feita a mistura do ligante asfáltico 50/70 com 1,9% de Elvaloy 4170, verificou-se que após um período de 24 h de cura, uma aparência insolúvel e infusível foi observada no ligante e com isso constatou-se que houve gelificação.

De posse dessa informação, ao longo da pesquisa, buscou-se comprovar a gelificação do ligante asfáltico nas misturas M3 e M6 mediante a realização dos ensaios reológicos e, com base nos resultados de alguns desses ensaios, pôde-se encontrar argumentos para sustentar a suposição de gelificação desses teores.

Figura 11 – a) Mistura M3 (CAP 50/70 + 1,8% S74 + 0,3% SX + 1,0% PPA); b) Mistura M6 (CAP 50/70 + 1,3% S74 + 0,3% SX + 1,0% PPA).



(a)



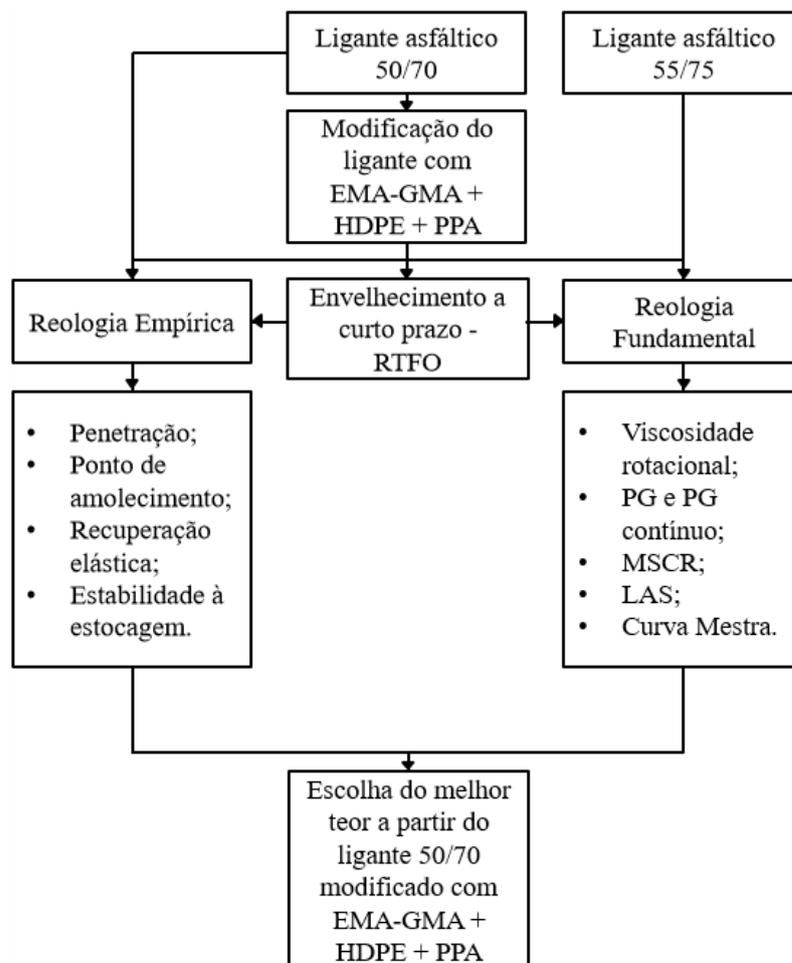
(b)

3.3. Métodos

Para a análise do desempenho dos ligantes asfálticos 50/70 puro e modificado com os aditivos propostos para esta pesquisa e do ligante asfáltico 55/75, foram realizados ensaios reológicos empíricos e ensaios reológicos fundamentais segundo a metodologia Superpave. A partir de então, indicou-se um teor ótimo dentre os testados o qual demonstrou o melhor desempenho.

Os ensaios de caracterização reológica empírica e fundamental foram realizados no Laboratório de Engenharia de Pavimentos – LEP. A Figura 12 apresenta o fluxograma com os procedimentos adotados para o desenvolvimento da pesquisa.

Figura 12 - Fluxograma de ensaios e procedimentos realizados.



3.3.1. Envelhecimento a curto prazo (RTFO)

O procedimento RTFO realiza a simulação do efeito do envelhecimento a curto prazo decorrente da usinagem, transporte, distribuição e compactação da mistura asfáltica na pista. Este procedimento foi realizado a temperatura de $163 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ em um carrossel capaz de manter firmemente presos oito frascos de vidro na posição horizontal, em cada frasco foi vertido 35 g de ligante asfáltico que recebiam injeções de ar a uma vazão de 4000 ± 200 ml/min e o ensaio teve duração de 85 minutos. Este procedimento é regido pela norma da *American Society for Testing and Materials* – ASTM D2572-97(2010) e, após a sua conclusão, foram realizados novamente os ensaios reológicos para verificar o efeito do envelhecimento sobre os ligantes estudados.

3.3.2. Ensaio empíricos para estudo da reologia dos ligantes asfálticos

3.3.2.1. Penetração

Este ensaio é regido pelas norma DNIT 155/2010 e ABNT NBR 6576:2007. A consistência de um ligante asfáltico, quando está a temperatura ambiente (estado semissólido), é medida por meio do ensaio de penetração que consiste em determinar a profundidade, em décimos de milímetros, que uma agulha de 100g penetra verticalmente, durante 5 segundos em uma amostra de ligante a uma temperatura de 25°C . O ensaio foi realizado em duplicata, com 5 furos em cada amostra onde o resultado é a média desses valores com discrepância máxima de 15%.

3.3.2.2. Ponto de amolecimento

Este ensaio é regido pelas normas DNIT 131/2010 e ABNT NBR 6560:2008. O ponto de amolecimento consiste na média das temperaturas em que duas esferas padronizadas envolvidas pelo ligante asfáltico atravessam um anel também padronizado e cheio com o material betuminoso, deslocando-se para baixo a uma distância de 25,4mm, sob condições especificadas até tocar a placa de fundo. O ensaio foi realizado em duplicata onde o resultado é a média dos valores com discrepância máxima de 15%.

3.3.2.3. Recuperação elástica

Este ensaio é regido pela norma DNIT 130/2010. Recuperação elástica é a capacidade de retorno elástico do ligante asfáltico, após interrupção da tração mecânica especificada à velocidade de 5cm/min à temperatura ambiente. O ensaio foi realizado em três amostras, e o resultado foi a média desses valores com discrepância máxima de 15%.

3.3.2.4. Estabilidade à estocagem

Este ensaio é regido pela norma do Departamento Nacional de Estradas de Rodagem – DNER-ME 384/99, é empregado para verificar a compatibilidade de uma mistura entre ligante asfáltico e polímero e quantificar a estabilidade à estocagem. O resultado do ensaio foi obtido pela diferença entre o ponto de amolecimento de ligante da base e do topo de um cilindro de alumínio mantido em estufa durante cinco dias à 163°C.

3.3.3. Ensaio fundamentais para estudo da reologia dos ligantes asfálticos

3.3.3.1. Viscosidade Rotacional

O ensaio é preconizado pela norma ABNT NBR 15184:2007. A viscosidade é medida através do torque necessário para girar uma haste de prova (spindle) imersa na amostra de asfalto. O ensaio foi realizado em três temperaturas, 135°C, 150°C e 177°C, o equipamento utilizado para a realização do ensaio foi um viscosímetro rotacional do tipo Brookfield, modelo DVII+ acoplado a um controlador de temperatura Thermosel.

3.3.3.2. Grau de desempenho – PG e Grau de desempenho contínuo – PG contínuo

O Grau de desempenho máximo do ligante é dado pela temperatura correspondente ao valor do parâmetro $G^*/\sin\delta$ superior a 1,0 kPa para o ligante sem envelhecimento) e superior a 2,2 kPa após o processo de envelhecimento em RTFO. O ensaio foi realizado em amostras antes e após RTFO. A determinação do PG é regida pela norma ASTM D 6373-16 e foi realizada em degraus de 6°C numa faixa de temperaturas de 46°C a 82°C, enquanto que a determinação do PG contínuo é regida pela norma ASTM D7643-16 e foi realizada em degraus de 1°C na mesma

faixa de temperaturas. O equipamento utilizado foi um reômetro oscilatório Discovery HR-1 hybrid rheometer.

3.3.3.3. Fluência e recuperação sob tensões múltiplas – MSCR

Preconizado pela norma ASTM D7405-15, este ensaio foi realizado em amostras envelhecidas após RTFO de acordo com suas respectivas temperaturas de PG para obtenção dos parâmetros compliança não-recuperável – Jnr e porcentagem de recuperação – R(%). No ensaio, 10 ciclos consecutivos foram aplicados, cada um em dois níveis de tensão (100 e 3.200 Pa). Cada ciclo consiste em um período de carregamento de fluência de 1 segundo, seguido por um período de relaxamento de 9 segundos. O equipamento utilizado foi um reômetro oscilatório Discovery HR-1 hybrid rheometer.

3.3.3.4. Varredura linear de amplitude de deformação (LAS)

Este ensaio é regido pela norma ASHTO TP 101:2012 e consiste num método acelerado para avaliar o desempenho à fadiga do ligante asfáltico na temperatura intermediária do pavimento. O ensaio foi realizado em amostras envelhecidas em RTFO e dividiu-se em duas etapas: I) varredura de frequência, em que a amostra foi submetida a um carregamento de cisalhamento em um nível de amplitude de 0,1% e a frequência foi de 0,1 a 30 Hz, seguida de II) amplitudes nas quais a amostra foi sujeita a carga de cisalhamento a um nível de frequência constante de 10 Hz e o nível de amplitude foi variado de 0,1 a 30%. O equipamento utilizado foi um reômetro oscilatório Discovery HR-1 hybrid rheometer.

3.3.3.5. Curva Mestre

Este ensaio baseou-se nos estudos de Marinho (2017) e em observações da resposta do material aos esforços aplicados frente a variações do: módulo complexo (kPa), frequência (Hz), ângulo de fase ($^{\circ}$) e temperatura ($^{\circ}$ C). O ensaio foi realizado com degraus de 6° C partindo de 46° C até a temperatura de 82° C. A partir de uma varredura de frequência, os valores de Módulo Complexo – G^* e Ângulo de Fase – δ foram dispostos em uma escala log-log para cada degrau de temperatura dando origem a uma curva mestra. O equipamento utilizado foi um reômetro oscilatório Discovery HR-1 hybrid rheometer.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

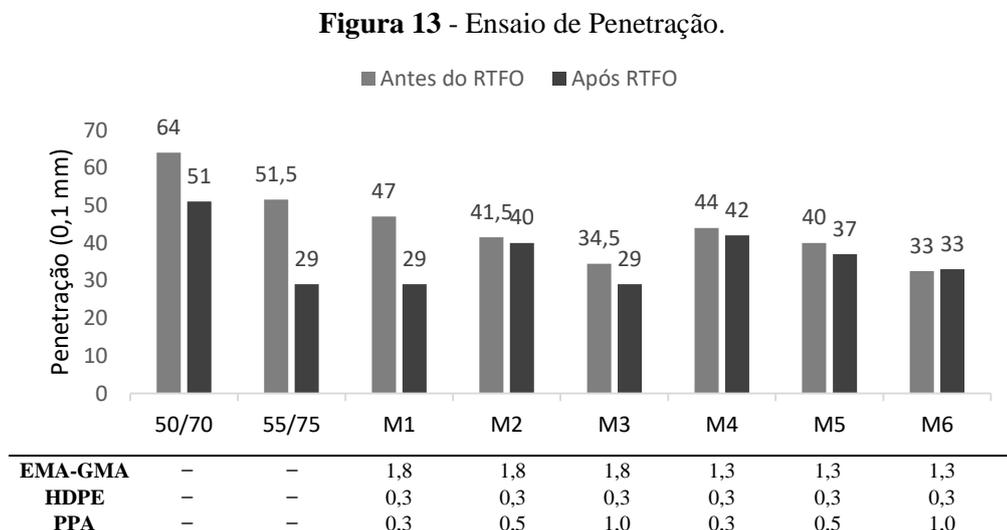
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios reológicos empíricos e fundamentais para os ligantes asfálticos 50/70 puro, 50/70 modificado com EMA-GMA + HDPE + PPA segundo os seis teores indicados e 55/57. Com base nestes resultados e nas especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP 32/2010, a partir de cada ensaio, foram selecionados os teores que apresentaram os melhores resultados e, em seguida, foi feita uma análise desses resultados a fim de escolher um único teor o qual apresentou, no geral, o comportamento mais satisfatório dentre os seis que foram testados.

As especificações da ANP 32/2010 foram utilizadas como parâmetro devido ao intuito deste estudo em comparar o comportamento do ligante asfáltico modificado com os aditivos propostos com o ligante asfáltico 55/75-E, o qual é o ligante modificado mais utilizado em serviços de pavimentação atualmente, com a finalidade de comprovar que o ligante asfáltico modificado com os aditivos que foram propostos, não apenas se enquadra nessas especificações, como também apresenta melhores resultados, exibindo mais vantagens no desempenho do ligante asfáltico quando incorporado em misturas asfálticas.

4.1. Reologia Empírica

4.1.1. Ensaio de Penetração

Os resultados obtidos neste ensaio estão ilustrados na Figura 13.



A partir da análise dos resultados antes do RTFO foi possível perceber que, com o aumento do teor de PPA, houve redução no valor da penetração, ou seja, a rigidez do ligante asfáltico aumentou a medida que o teor de PPA também aumentou. Entretanto, a diminuição do teor de EMA-GMA de 1,8% para 1,3% praticamente não influenciou na mudança dos valores da penetração.

A partir deste comportamento foi observado que o PPA influenciou mais na dureza do ligante asfáltico do que o EMA-GMA. Este comportamento também foi observado por Domingos e Faxina (2015) que compararam um ligante asfáltico modificado por 0,3% PPA + 1,3% Elvaloy com um ligante asfáltico modificado apenas por 1,2% PPA e verificaram que a penetração do ligante asfáltico diminuiu mais com a modificação apenas com PPA do que com PPA + Elvaloy. Gama (2016) também observou o mesmo comportamento quando verificou que o ligante modificado apenas com PPA influenciou mais na diminuição do valor da penetração do que o ligante modificado apenas com EMA-GMA, afirmando ainda que a combinação desses dois materiais reduziu ainda mais os valores da penetração e o acréscimo do HDPE também contribuiu para o aumento da rigidez, resultando assim em valores ainda menores.

A redução da penetração indica aumento na rigidez do ligante asfáltico e o ideal é que esse aumento de rigidez não torne o ligante asfáltico mais susceptível as variações térmicas, principalmente em temperaturas baixas tornando-o mais propenso a adquirir trincas e fissuras.

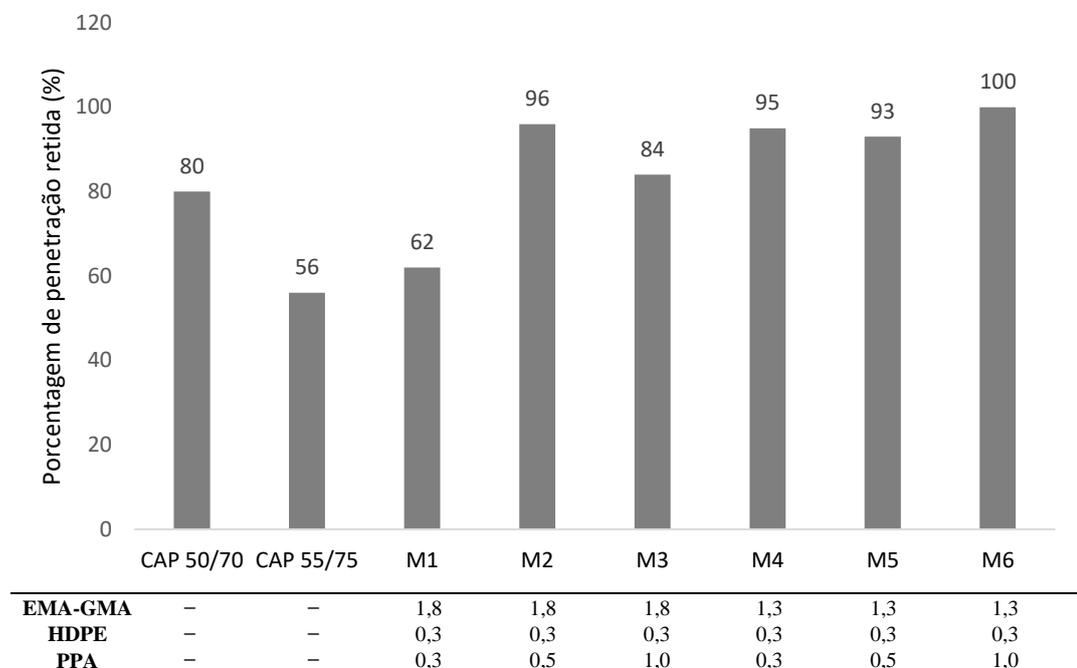
Assim sendo, a ANP 32/2010 estabelece para ligantes asfálticos 55/75-E, um valor de penetração entre 45 e 70. Na Figura 13 observa-se que apenas os ligantes asfálticos 55/75 e M1 atenderam a especificação, os demais resultaram em valores inferiores ao estabelecido. Este comportamento é compreensível pois, apesar do EMA-GMA se tratar de um polímero elastômero, a adição do HDPE e do PPA contribuem ainda mais para o aumento da rigidez fazendo com que os valores de penetração diminuam. Contudo, comparando com os valores estabelecidos pela ANP 32/2012 para ligantes asfálticos 60/85-E, que estabelece um valor de penetração entre 40 e 70, os ligantes 55/75, M1, M2, M4 e M5 satisfazem a esta especificação, com exceção apenas do M3 e M6 que são os ligantes gelificados e este fato é mais um indício da gelificação desses ligantes.

Após o RTFO, foi observado uma redução maior da penetração para todos os teores o que indica aumento da rigidez do ligante devido a oxidação que ocorre com a amostra durante o procedimento. Segundo Bulatovic et al., (2014), o aumento de rigidez do ligante asfáltico

após RTFO é consequência do aumento de asfaltenos do ligante envelhecido, modificando assim a sua composição química.

Sob este aspecto, o envelhecimento a curto prazo é avaliado em termos de porcentagem de penetração retida – PPR que analisa a sensibilidade do ligante aos fatores que causam o seu envelhecimento e é dado pela razão entre a penetração após e antes do RTFO. Segundo a ANP 32/2010, este valor deve ser de no mínimo 60%, ou seja, quanto maior este valor, menor será a sensibilidade do ligante ao envelhecimento e, portanto, maior será a sua resistência a oxidação. A Figura 14 ilustra os resultados obtidos para a Penetração Retida.

Figura 14 - Penetração retida.

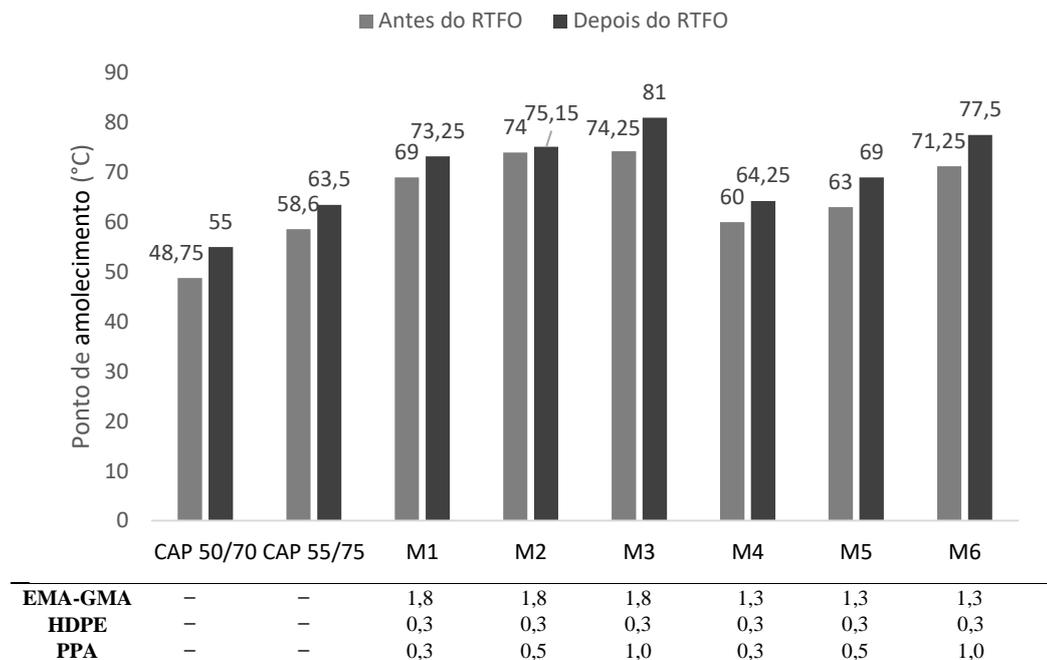


De acordo com os valores observados, percebe-se que a modificação do ligante com EMA-GMA + HDPE + PPA proporcionou uma resistência ao envelhecimento superior à obtida para o ligante asfáltico 55/75 e 50/70 devido aos valores próximos a 100% (exceto o M1). Com exceção do M6, que foi tido como um ligante gelificado e por isso, neste caso, não está sendo analisado, o M2 é a formulação que apresentou o resultado mais próximo a 100% e com isso, demonstrou-se a mais resistente ao envelhecimento.

4.1.2. Ensaio de ponto de amolecimento

Os resultados obtidos neste ensaio estão ilustrados na Figura 15.

Figura 15 - Ensaio de ponto de amolecimento.



A partir dos resultados obtidos, observa-se que a modificação do ligante 50/70 com os aditivos propostos resultou em um aumento do ponto de amolecimento - PA, sendo este aumento proporcional ao aumento do teor de PPA adicionado. Tal fato decorre do aumento de rigidez sofrido pelo ligante asfáltico quando adiciona-se o PPA na modificação. Comportamento semelhante foi observado por Yan et al., (2013) e Ge et al., (2017) que afirmaram que o ponto de amolecimento aumenta com o aumento do teor de PPA, mesmo que esse aumento seja mínimo. Segundo Bulatovic et al. (2014), esse comportamento pode ser considerado benéfico uma vez que um ligante asfáltico com ponto de amolecimento maior pode ser menos suscetível à deformação permanente.

Com a diminuição do teor de EMA-GMA de 1,8% para 1,3% percebe-se que o PA também diminui, comprovando assim, que o EMA-GMA também influencia no aumento da rigidez do ligante. Portanto, tanto o PPA quanto o EMA-GMA exercem influência no aumento do PA do ligante asfáltico estudado.

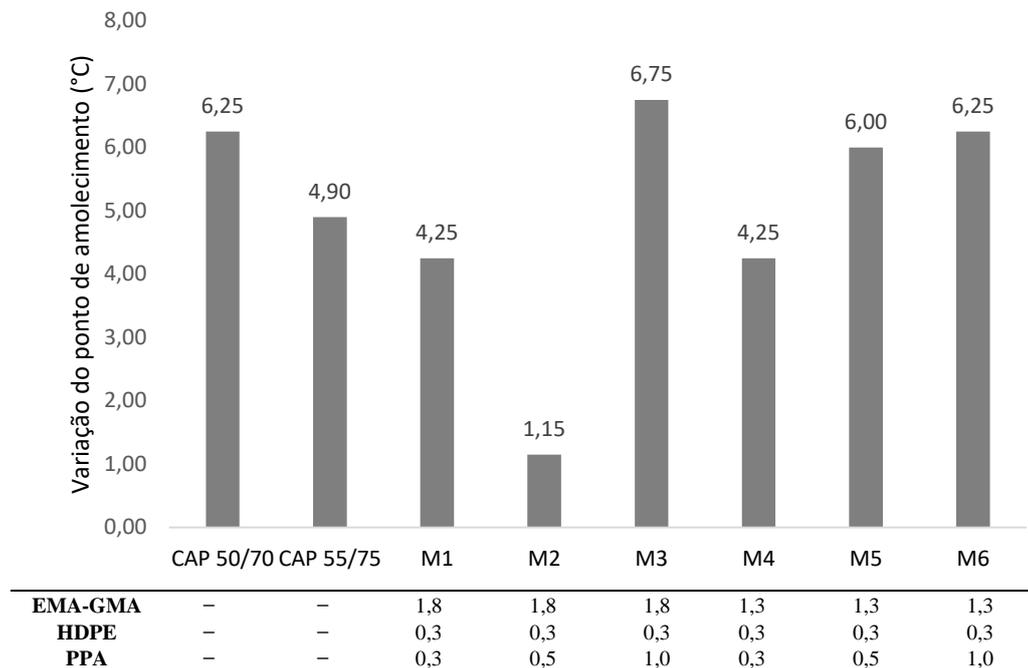
Domingos e Faxina (2015) afirmam que para melhorar o desempenho do ligante, o modificador deve ser capaz de aumentar o PA sem diminuir a penetração extremamente. Em pesquisa, os autores avaliaram ligantes asfálticos modificados com PPA + Elvaloy e ligantes asfálticos modificados apenas com PPA. As amostras modificadas apenas com PPA, obtiveram aumento no PA e uma grande diminuição no valor da penetração. Contudo, as amostras modificadas com PPA + Elvaloy obtiveram aumento no PA, mas a redução da penetração foi pouca comparada a penetração do ligante de base.

Diante dessas afirmativas e dos resultados apresentados, percebe-se que a combinação do polímero reativo + PPA na modificação de um ligante asfáltico exerce um desempenho satisfatório quando este ligante é incorporado em serviços de pavimentação, e, segundo resultados apresentados por Gama (2016), a combinação do EMA-GMA + HDPE + PPA pode apresentar resultados ainda mais satisfatórios quanto ao aumento do PA sem diminuição excessiva da penetração, podendo indicar assim um pavimento com alta resistência às deformações permanentes a altas temperaturas, mas sem uma rigidez excessiva a ponto de causar o surgimento de fissuras em baixas temperaturas.

A ANP 32/2010 estabelece que, para ligantes 55/75-E, o valor do PA deve ser de no mínimo 55°C, e para ligantes 60/85-E, o valor do PA deve ser de no mínimo 60°C. O valor do PA para o ligante 55/75 estudado está dentro das especificações. E os valores do PA para o M1, M2, M3, M4, M5 e M6 atendem tanto as especificações para ligantes 55/75-E, quanto para 60/85-E, demonstrando uma rigidez maior que a do ligante 55/75 estudado. Com exceção do M3, que foi tido como um ligante gelificado, o M2 é a formulação com maior valor de PA, portanto a que mais contribuiu para o aumento da rigidez.

Após o RTFO, os valores do PA apresentaram um aumento mais evidente, demonstrando assim aumento de rigidez após o envelhecimento à curto prazo. Sob este aspecto, o envelhecimento a curto prazo do ligante é avaliado em termos de variação do ponto de amolecimento que analisa a sensibilidade do ligante aos fatores que causam o seu envelhecimento e é dado pela diferença entre o PA após RTFO e o PA antes do RTFO. A ANP 32/2010 estabelece valores compreendidos entre -5 a +7 para este parâmetro, ou seja, quanto menor essa diferença, menor a sensibilidade do ligante ao envelhecimento e, portanto, maior a resistência a oxidação.

A Figura 16 ilustra os resultados obtidos para a variação do ponto de amolecimento.

Figura 16 - Variação do ponto de amolecimento.

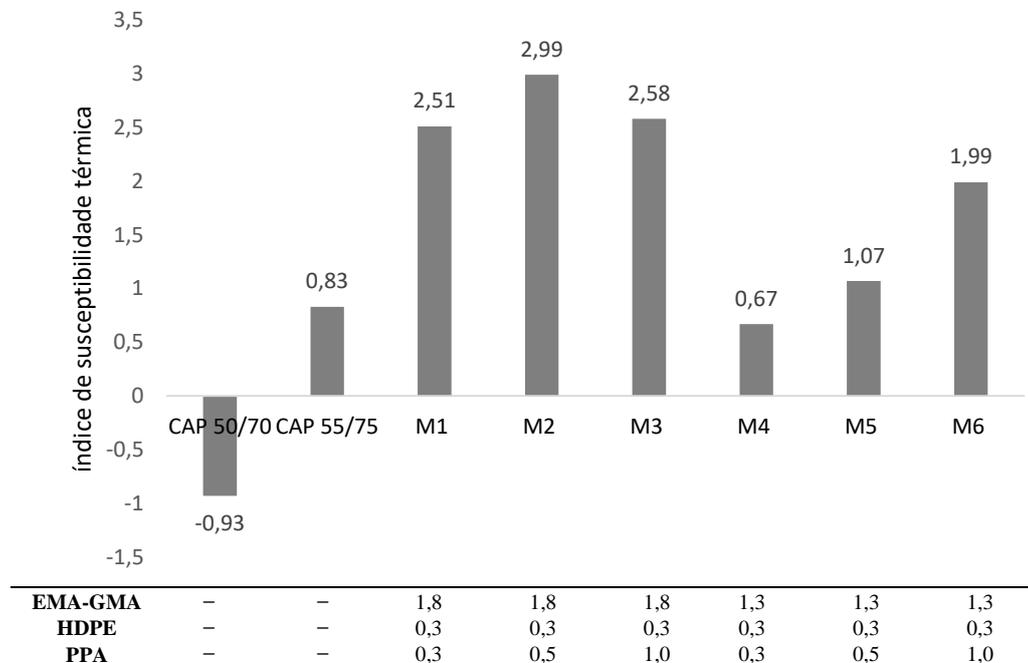
De acordo com os valores obtidos, verifica-se que os ligantes asfálticos 55/75, M1, M2, M4 e M5 apresentaram valores de variação do ponto de amolecimento inferiores aos do ligante puro 50/70, dentre eles, o M2 apresentou o menor valor e, portanto, demonstrou uma menor sensibilidade ao envelhecimento. O M6 apresentou um valor igual ao do ligante de base e o M3 apresentou um valor maior. Apesar de seus valores estarem dentro do especificado pela ANP 32/2010, o fato deles estarem gelificados pode ter influenciado, pois a resistência ao envelhecimento no ligante modificado com EMA-GMA + HDPE + PPA procede da reação química que ocorre entre ligante e aditivos, e, por possuírem aditivos além do necessário, não houve uma reação química satisfatória nos ligantes M3 e M6 fazendo com que a propriedade de resistência ao envelhecimento fosse prejudicada.

4.1.3. Índice de Susceptibilidade Térmica

De posse dos valores da Penetração e do Ponto de Amolecimento, calculou-se o índice de Susceptibilidade Térmica – IST (Figura 17). Segundo Ehinola et al., (2012) o IST varia entre -4 e +6 e quanto maior o valor do IST, maior a probabilidade do ligante asfáltico em questão ser menos susceptível às variações de temperatura. Deve-se levar em consideração que valores muito altos de IST podem indicar ligantes gelificados, tendo em vista que esse tipo de ligante

possui uma alta rigidez, resultando em valores elevados de Penetração e Ponto de Amolecimento e, conseqüentemente, altos valores de IST.

Figura 17 - Índice de Susceptibilidade Térmica – IST.



O valor do IST para o ligante asfáltico 50/70 atendeu a especificação da norma do DNIT 095/2006 que estabelece valores entre -1,5 e +0,7 para este parâmetro. Em se tratando de ligantes modificados, não existem especificações, entretanto, pelo aumento da rigidez, espera-se que este valor seja maior que o do ligante de base, fato este observado nos resultados obtidos. Este comportamento também foi observado por Bulatovic et al., (2014) que estudou o desempenho de ligantes modificados por polímero reativo e afirmou que ligantes com maiores IST's são mais resistentes à deformações permanentes e fissuras em baixas temperaturas.

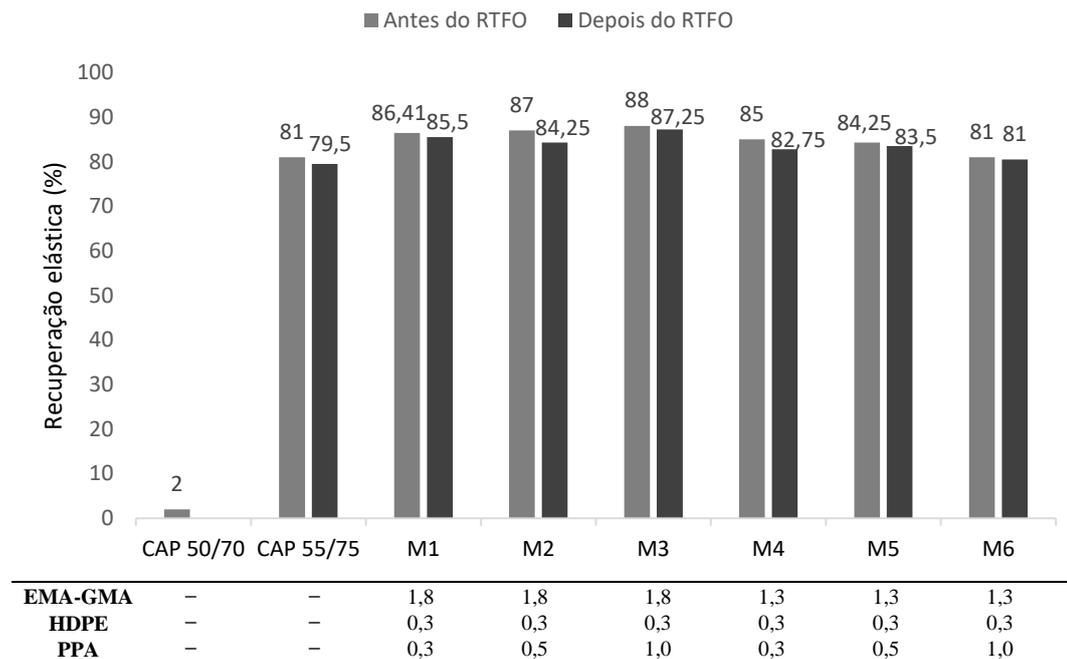
Para os ligantes asfálticos modificados com os aditivos propostos, os valores de seus respectivos IST's foram superiores aos do ligante 55/75, dentre esses destaca-se o M2, com IST igual a 2,99, sendo o mais elevado dentre os valores observados e, conseqüentemente, o mais resistente em termos de susceptibilidade térmica. Segundo Keif (2018), este comportamento é explicado pela taxa de reação entre o polímero reativo e grupos carboxílicos nos asfaltenos. Jun et al., (2008) estudou o desempenho de ligantes modificados com polímeros termoplásticos + polímeros reativos e verificou que a variação térmica dificilmente influencia no sistema do

ligante modificado devido a estrutura de rede existente, fazendo com que a sensibilidade à variações de temperatura diminua.

4.1.4. Ensaio de Recuperação Elástica

Segundo as especificações da ANP 32/2010, para ligante asfáltico 55/75-E, o primeiro valor corresponde ao Ponto de Amolecimento mínimo exigido e o segundo valor, a Recuperação Elástica – RE. O ensaio de RE é aplicado apenas no caso de ligante modificado, pois o ligante puro praticamente não apresenta recuperação, contudo o ensaio também foi realizado para o ligante de base a fim de estabelecer um comparativo com os demais ligantes asfálticos utilizados na pesquisa. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 18.

Figura 18 - Ensaio de Recuperação elástica.



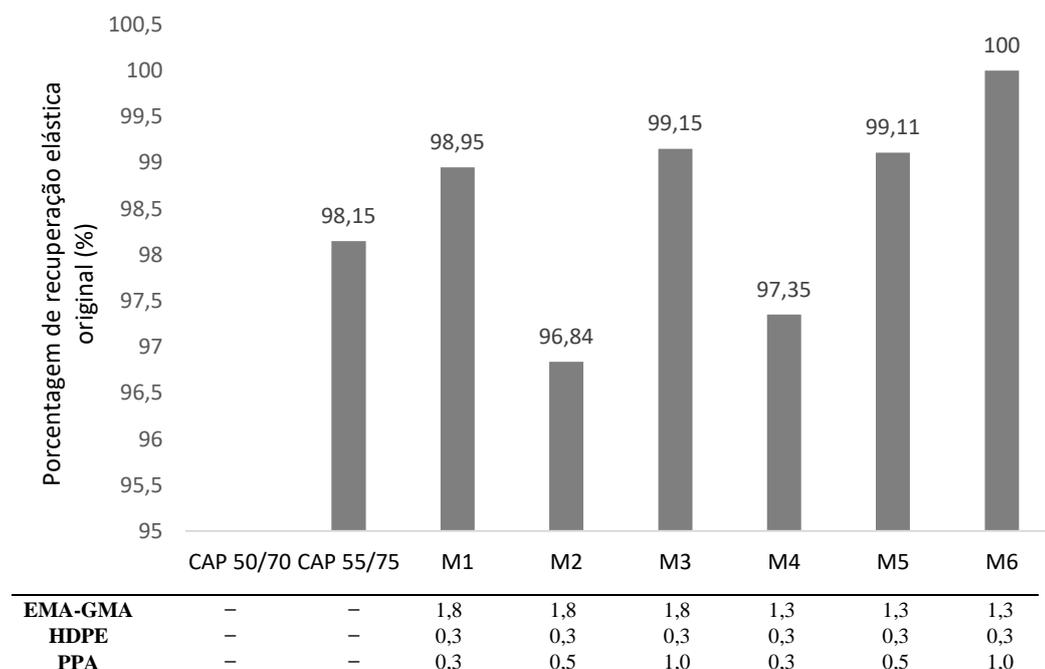
Observa-se que todos os ligantes asfálticos apresentaram uma considerável melhora na propriedade elástica em relação ao ligante de base o qual exibiu apenas 2% de RE. O ligante 55/75, que apresentou 81% de RE, atendeu a especificação da ANP 32/2010 que estabelece um valor de 75% para RE mínima. Para os ligantes asfálticos modificados com os aditivos propostos, a modificação com EMA-GMA + HDPE + PPA mostrou-se benéfica em termos de RE, com valores entre 80% a 88%. Com exceção do M3, que mostrou-se um ligante gelificado, o M2 apresentou o melhor resultado de RE.

Em conformidade com a ANP 32/2010, observa-se que os ligantes asfálticos M1, M2, M3, M4 e M5 obedecem as especificações para ligantes asfálticos 60/85-E, que estabelece um valor mínimo de 85% para RE. Portanto, verifica-se que o ligante asfáltico modificado por EMA-GMA + HDPE + PPA apresenta um desempenho mais elevado, em termos de elasticidade, em relação ao ligante 55/75.

Bulatovic et al., (2014) e Keyf (2018) também observaram melhoria nas propriedades elásticas do ligante asfáltico devido a modificação com polímero reativo. Gama (2016), Pereira e Morales (2017) defendem que essa melhoria ocorre devido a formação de uma rede polimérica quimicamente ligada, onde a propriedade elástica do polímero reativo incide também no ligante asfáltico. Gama (2016) ainda destaca que a adição de PPA como catalisador pode aumentar a propriedade elástica desse material, levando ao aumento da RE.

Após o RTFO houve uma pequena redução da RE para os ligantes asfálticos, contudo ainda apresentaram um considerável RE em relação ao ligante 50/70, comportamento também observado por Bulatovic et al., (2014). A ANP 32/2010 estabelece uma Porcentagem de Recuperação Elástica mínima de 80%, sabendo que, quanto maior esse valor, menor a redução da RE após RTFO. Os resultados deste parâmetro estão ilustrados na Figura 19.

Figura 19 - Porcentagem de recuperação elástica.



Os valores para a Porcentagem de Recuperação Elástica de todos os ligantes modificados estão próximos de 100%, evidenciando assim que o envelhecimento a curto prazo pouco influenciou na redução da RE, sendo este mais um indício de que a modificação com os aditivos propostos resulta em um aumento da resistência ao envelhecimento. Com exceção do M3 e M6, os ligantes gelificados, o melhor resultado para a Porcentagem de Recuperação Elástica foi apresentado pelo ligante M5.

4.1.5. Ensaio de Estabilidade a Estocagem

Os resultados deste ensaio estão apresentados no Quadro 4. Os ligantes asfálticos obedeceram as especificações da ANP 32/2010 que determina que a diferença entre os PA's deve ser de no máximo 5°C, com destaque para o ligante M2, o qual não apresentou nenhuma diferença entre os PA's. De acordo com os resultados obtidos, nota-se que a modificação do ligante de base com os aditivos propostos demonstrou uma tendência à separação de fase menor que a do ligante 55/75.

Quadro 4 - Ensaio de Estabilidade à Estocagem.

Estabilidade a estocagem - diferença do ponto de amolecimento			
	PA Topo (°C)	PA Base (°C)	Diferença (°C)
55/75	51,5	55,5	4,00
M1	60,25	62,25	2,00
M2	63,75	63,75	0
M3	69,5	70,25	0,75
M4	53,25	55,25	2,00
M5	54,65	55,5	0,85
M6	60,5	61,65	1,15

Observou-se que, do M1 ao M3 a diferença dos PA's foi menor que a do M4 ao M6, ou seja, com a diminuição do teor de EMA-GMA houve redução da estabilidade à estocagem dos ligantes modificados. Isso ocorre porque o aumento do teor de EMA-GMA intensifica a reação química entre ligante e polímero, potencializando ainda mais a propriedade de estabilidade à estocagem a altas temperaturas. Bulatovic et al., (2014) e Dehouche et al., (2012) explicam que ligantes asfálticos modificados com polímeros reativos apresentam melhoria na estabilidade ao armazenamento devido à reação química que ocorre entre o polímero e o betume.

Zhang et al., (2011) afirmam que, para ligantes modificados com SBS (polímero elastomérico), a diferença entre os PA's é considerável, fato este que pôde ser comprovado por meio dos resultados apresentados para o ligante 55/75. Fu et al., (2007) e Dehouche et al., (2012) explicam que esse comportamento ocorre devido a vários fatores, diferenças de parâmetros de solubilidade, densidade e viscosidade entre o SBS e o ligante, gerando separação de fases durante a estocagem em altas temperaturas.

Observou-se uma constância no comportamento dos ligantes modificados com os aditivos propostos. Do M1 para o M2 e do M4 para o M5, foi observado uma diminuição da diferença entre os PA's com o aumento do teor de PPA. A partir deste comportamento pode-se inferir que o aumento do teor de PPA contribui para a melhoria da estabilidade à estocagem, pois o PPA potencializa a reação química que ocorre entre o polímero reativo e o ligante, melhorando ainda mais sua característica de permanecer estável quando armazenado em altas temperaturas.

Entretanto, do M2 para o M3 e do M5 para o M6, o comportamento observado foi o inverso, com o aumento do teor de PPA, também observou-se um aumento na diferença entre os PA's. Isso pode ter ocorrido devido a gelificação observada nos ligantes M3 e M6 onde o aumento do teor de PPA foi maior que o necessário para potencializar a reação química entre o polímero reativo e o ligante asfáltico, fazendo com que o excesso do teor de PPA influencie negativamente na estabilidade à estocagem.

A modificação do ligante de base com os aditivos propostos mostrou-se benéfica em relação a Estabilidade à Estocagem a altas temperaturas. E, mesmo sabendo que o HDPE é um polímero termoplástico que apresenta instabilidade à estocagem, quando combinado com o EMA-GMA + PPA, essa instabilidade não ocorre, como foi observado em pesquisa por Gama (2016).

4.2. Reologia Fundamental

4.2.1. Viscosidade Rotacional

Os resultados da viscosidade à 135°C, 150°C e 177°C antes e após RTFO estão ilustrados nas Figuras 20, 21 e 22, respectivamente.

Figura 20 - Ensaio de Viscosidade Rotacional à 135°C.

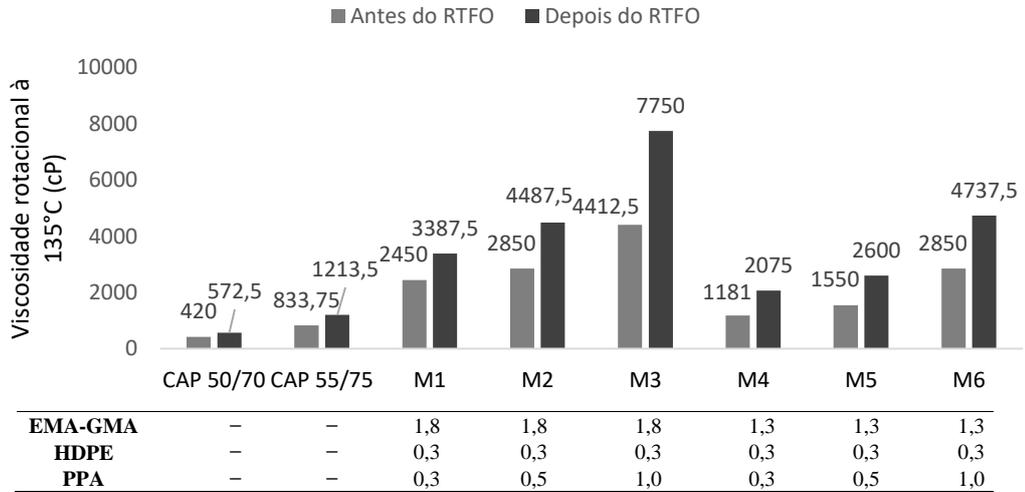


Figura 21 - Ensaio de Viscosidade Rotacional à 150°C.

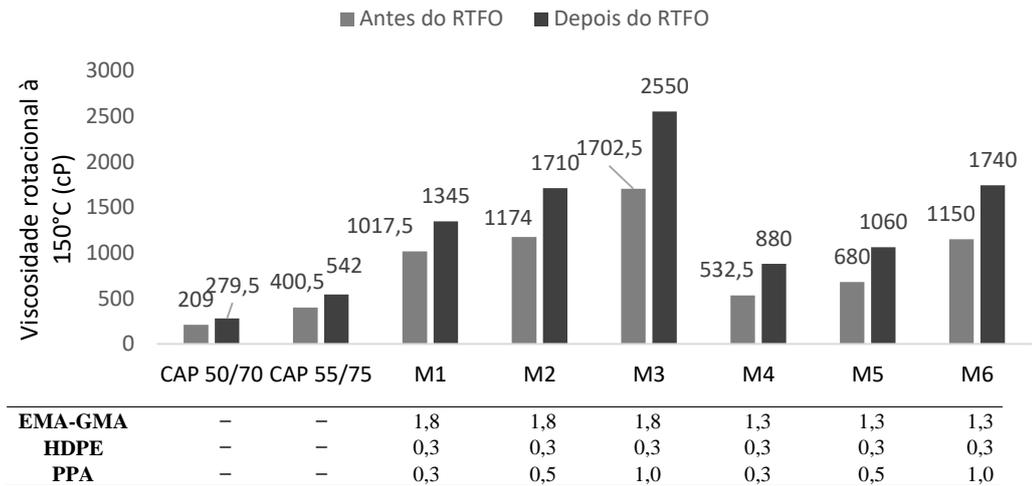
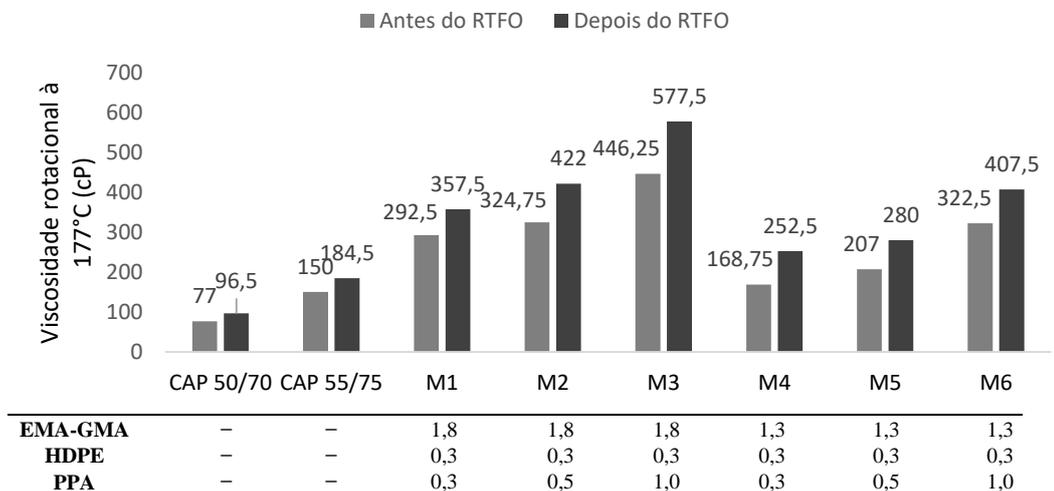


Figura 22 - Ensaio de Viscosidade Rotacional à 177°C.



Segundo a ANP 32/2010, o valor da Viscosidade Rotacional à 135°C para ligante asfáltico 55/75-E não pode ultrapassar 3000 cP. Todos os valores obtidos estão de acordo com a especificação, exceto o M3 o qual apresentou uma viscosidade excessiva em relação ao especificado, sendo assim mais um indício da gelificação que ocorreu com este ligante, pois a rigidez excessiva resultou também em uma viscosidade excessiva.

Esse fenômeno também foi observado por Pereira e Morales (2017) que modificaram um ligante 50/70 com 2% de polímero reativo + 0,3% de PPA, obtiveram uma viscosidade de 3840 cP e concluíram que ligantes asfálticos excessivamente viscosos podem ser inapropriados para serem usados em misturas asfálticas. Yan et al., (2016) explicam que viscosidades muito elevadas dificultam na trabalhabilidade e bombeamento durante a mistura com os agregados na construção de pavimentos.

À 150°C, as viscosidades continuam apresentando a mesma tendência, maiores viscosidades com maiores teores de EMA-GMA e PPA. Os resultados estão de acordo com o especificado pela ANP 32/2010 para ligante asfáltico 55/75, que estabelece uma viscosidade máxima de 2000 cP.

A 177°C, os ligantes asfálticos estão de acordo com o especificado pela ANP 32/2010 para ligante 55/75-E que estabelece uma viscosidade máxima de 1000 Cp. O aumento da viscosidade com o aumento dos teores de EMA-GMA e PPA segue a mesma tendência em relação as temperaturas de 135°C e 150°C, entretanto a 177°C as diferenças entre as viscosidades são menores. Comportamento semelhante foi observado por Ge et al., (2017) quando adicionaram teores variados de PPA ao ligante asfáltico e perceberam que, comparadas às temperaturas analisadas, a 175°C os valores das viscosidades eram mais próximos.

Em todas as temperaturas, observa-se que os ligantes asfálticos modificados com os aditivos propostos apresentaram viscosidades maiores que as do ligante de base e do 55/75. Isto ocorre devido ao aumento da rigidez proporcionado pela modificação do ligante com esses aditivos, resultando em um ligante mais rígido que o 55/75.

Observou-se também que os ligantes com maior teor de polímero reativo apresentaram maiores valores de viscosidade. Do mesmo modo, verificou-se que a viscosidade aumentou proporcionalmente ao aumento do teor de PPA. Comportamento semelhante foi observado por Ge et al., (2017), Pereira e Morales (2017) e Xiao et al., (2014).

Pereira e Morales (2017) destacam que o acréscimo de teores de PPA aos ligantes modificados para o mesmo conteúdo de polímero reativo, a viscosidade rotacional também aumenta, o que pode estar associado ao processo de reticulação no qual uma rede polimérica na matriz asfáltica pode ser desenvolvida, promovendo aumento da viscosidade rotacional, dificultando o fluxo das moléculas.

Após o procedimento de envelhecimento à curto prazo, houve aumento nos valores das viscosidades em todas as temperaturas, fato que já era esperado devido ao aumento da rigidez originado pela oxidação que o envelhecimento gera no ligante asfáltico. Domingos e Faxina (2015) observaram comportamento semelhante e afirmaram que os ligantes modificados apenas com PPA apresentaram maior sensibilidade ao envelhecimento do que os modificados com Elvaloy + PPA, evidenciando assim o benefício da combinação de polímero reativo + PPA no aumento da resistência ao envelhecimento.

Um dos objetivos da determinação da viscosidade é encontrar as temperaturas de usinagem e compactação do ligante asfáltico. A modificação do ligante asfáltico resulta num acréscimo dessas temperaturas e, dependendo do modificador utilizado, esse acréscimo pode ser maior ou menor.

Segundo o manual de projeto de misturas asfálticas do Superpave (Asphalt Institute, 1995) a viscosidade ideal para a mistura permite que o ligante asfáltico seja capaz de envolver todos os agregados. Masce et al., (2017) afirmam que viscosidades excessivamente elevadas podem ocasionar um revestimento não uniforme do agregado. Gama (2016) defende que viscosidades baixas demais podem gerar escorregamento da mistura asfáltica quando compactada pela ação dos rolos compactadores. Assim sendo, é necessário determinar as Temperaturas de Usinagem – TU e Temperaturas de Compactação – TC ideais que vão variar conforme o tipo de ligante asfáltico utilizado.

Domingos et al., (2012) avaliaram dois métodos de cálculo de temperaturas de usinagem e compactação de ligantes asfálticos modificados de mesmo PG, a partir de resultados do ensaio de viscosidade rotacional e Volume de Vazios – VV final das misturas, o método tradicional regido pela ASTM D2493 / D2493M-16 e o método simplificado proposto por Bahia et al., (2001) e Khatri et al., (2001).

Domingos et al., (2012) explicam que o método tradicional de cálculo fornece valores razoáveis de temperaturas de usinagem e compactação para ligantes puros. Entretanto, para ligantes modificados, em alguns casos, o cálculo dessas temperaturas pode fornecer valores

muito elevados, gerando riscos à segurança dos operadores, problemas ambientais e degradação química do material.

Diferentemente dos ligantes puros, Domingos et al., (2012) defendem que, além da temperatura, a viscosidade dos ligantes também depende da taxa de cisalhamento, a qual pode explicar melhor o VV independentemente do tipo de ligante asfáltico utilizado. Yildirim et al., (2007) observaram que, levando em consideração o efeito da pseudoplasticidade dos ligantes asfálticos sobre as TU's e TC's e considerando a taxa de cisalhamento sofrida pelo ligante durante a compactação, as temperaturas dos dois processos podem ser reduzidas de 10 a 40°C em relação ao método tradicional.

As TU's e TC's foram calculadas primeiramente pelo método tradicional que estabelece uma TU na qual o ligante apresente Viscosidade Rotacional de $0,17 \pm 0,02$ Pa.s e uma TC na qual o ligante apresente Viscosidade Rotacional de $0,28 \pm 0,03$ Pa.s. Os valores das TU's e TC's estão dispostas no Quadro 5.

Quadro 5 - Temperaturas de Usinagem dos ligantes asfálticos (método tradicional).

Antes do RTFO						
	Usinagem °C			Compactação °C		
	Intervalo		Valor Médio	Intervalo		Valor Médio
50/70	162	154	158	142	129	135
55/75	177	173	175	166	160	163
M1	182	181	182	179	176	177
M2	183	181	182	179	177	178
M3	183	183	183	181	180	181
M4	178	175	177	171	167	169
M5	180	178	179	175	171	173
M6	183	181	182	179	177	178
Após RTFO						
	Usinagem °C			Compactação °C		
	Intervalo		Valor Médio	Intervalo		Valor Médio
50/70	169	163	166	154	146	150
55/75	180	177	178	172	168	170
M1	183	182	182	180	178	179
M2	183	182	182	181	179	180
M3	183	182	183	181	181	181
M4	181	180	181	177	175	176
M5	182	180	181	178	176	177
M6	182	181	182	180	179	180

A norma DNER 385/1999 estabelece que, para ligante asfáltico modificado com polímero, a temperatura de aquecimento deve ser de 150°C acrescida de 3°C para cada 1% de polímero e a temperatura máxima não deve exceder 180°C. Observou-se que, pelo método tradicional, apenas os ligantes 55/75, M4 e M5 satisfazem ao que é estabelecido em norma, os demais ligantes obtiveram temperaturas de usinagem acima de 180° C. Se for levado em consideração os valores da viscosidade após RTFO, apenas o ligante 55/75 satisfaz ao que é estabelecido em norma, os demais ligantes obtiveram temperaturas de usinagem acima de 180° C.

No Quadro 6 estão dispostos os resultados das TU's e TC's calculadas pelo critério simplificado proposto por Bahia et al., (2001) e Khatri et al., (2001) que estabelece uma TU na qual o ligante apresente Viscosidade Rotacional de $0,75 \pm 0,1$ Pa.s e uma TC na qual o ligante apresente Viscosidade Rotacional de $1,4 \pm 0,1$ Pa.s.

Quadro 6 - Temperaturas de Usinagem dos ligantes asfálticos (método simplificado).

Antes do RTFO						
	Usinagem °C			Compactação °C		
	Intervalo		Valor Médio	Intervalo		Valor Médio
50/70	41	37	39	-73	-114	-94
55/75	113	111	112	53	31	42
M1	160	160	160	139	132	136
M2	164	163	163	146	140	143
M3	171	170	170	159	154	157
M4	135	133	134	93	78	86
M5	147	145	146	115	103	109
M6	163	163	163	145	139	142
Após RTFO						
	Usinagem °C			Compactação °C		
	Intervalo		Valor Médio	Intervalo		Valor Médio
50/70	82	79	81	-1	-30	-15
55/75	135	134	134	93	78	85
M1	167	166	166	151	146	148
M2	170	170	170	159	154	156
M3	175	175	175	167	164	166
M4	156	155	156	132	123	128
M5	161	160	161	142	135	138
M6	170	170	170	159	155	157

Os valores das TU's e TC's calculados pelo método simplificado diminuíram consideravelmente em relação aos calculados pelo método tradicional. Todos os ligantes asfálticos apresentaram valores de TU's e TC's inferiores a 180°C tanto antes quanto após RTFO, satisfazendo ao que estabelece a DNER 385/1999. Dentre os valores calculados, com exceção do M3 e M6, o menor valor de TU foi obtido para o M4 e o maior, para o M2.

Domingos et al., (2012) concluíram que as TU's e TC's dos ligantes modificados estudados calculados por meio do método simplificado atenderam aos requisitos volumétricos de dosagem que considera para o processo de dosagem, de acordo com a especificação Superpave, um VV de 4% com 100 giros.

Contudo, ao observar os valores obtidos para as TU's e TC's antes e após RTFO para as amostras de ligante 50/70 e 55/75, verifica-se a incoerência do método, visto que não é possível trabalhar com um ligante asfáltico em temperaturas tão baixas quanto as obtidas.

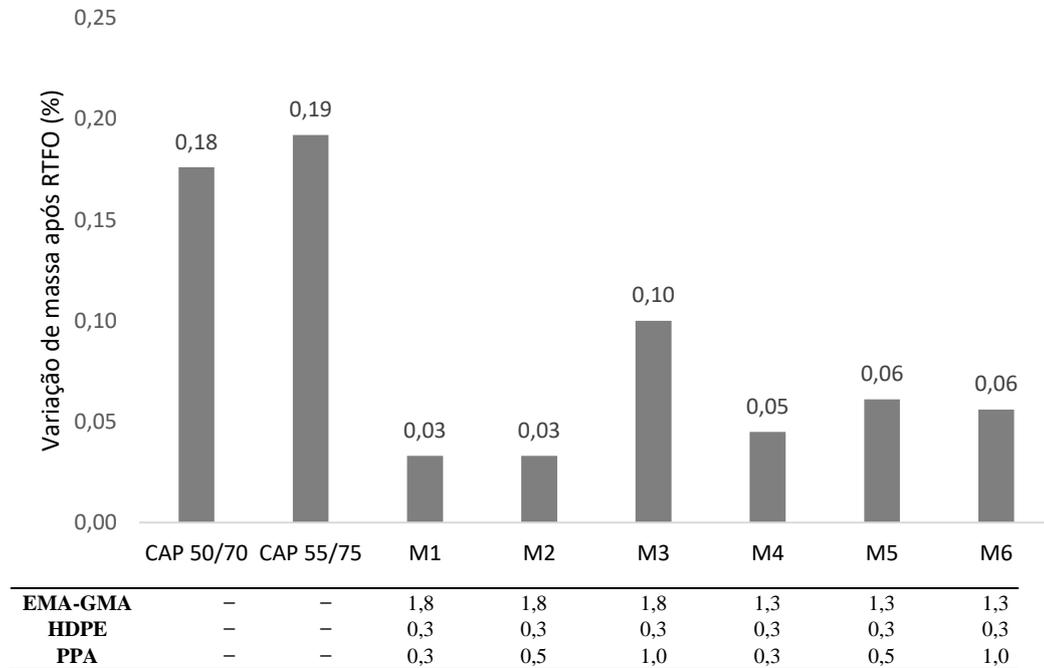
4.2.2. Envelhecimento à curto prazo – RTFO e variação de massa

Dehoushe et al., (2012) explicam que o envelhecimento químico de um ligante asfáltico geralmente ocorre devido a uma combinação de reações de oxidação e volatilização. Conforme resultados obtidos para os ensaios de penetração e ponto de amolecimento, a rigidez do ligante asfáltico aumentou após o RTFO e, segundo Rossi et al., (2015) o processo químico responsável pelo aumento dessa rigidez é a oxidação. Gama (2016) defende que, por um lado, o aumento dessa rigidez pode ser benéfica, resultando em aumento da resistência do ligante à deformação permanente, por outro lado, pode acelerar problemas de trincamento e fratura por fadiga, como foi observado também por Rossi et al., (2015), Deroshe et al., (2012) e Ge et al., (2017).

Os valores da perda de massa em porcentagem após o processo do RTFO estão indicados conforme a Figura 23. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que todos os valores estão de acordo com a ANP 32/2010 que estabelece um valor máximo de perda de massa de 1% para ligantes modificados com polímeros elastômeros. O processo químico responsável pela perda de massa do ligante asfáltico durante o envelhecimento à curto prazo é a volatilização. De acordo com os resultados obtidos, observa-se que a variação de massa dos ligantes modificados com os aditivos propostos apresentaram valores de variação de massa inferiores aos do ligante de base e do 55/75, onde o M1 e M2 exibiram os menores valores. Portanto, verifica-se que os efeitos da volatilização no ligante asfáltico modificado pela

combinação de EMA-GMA + HDPE + PPA são inferiores aos efeitos no ligante de base e no 55/75.

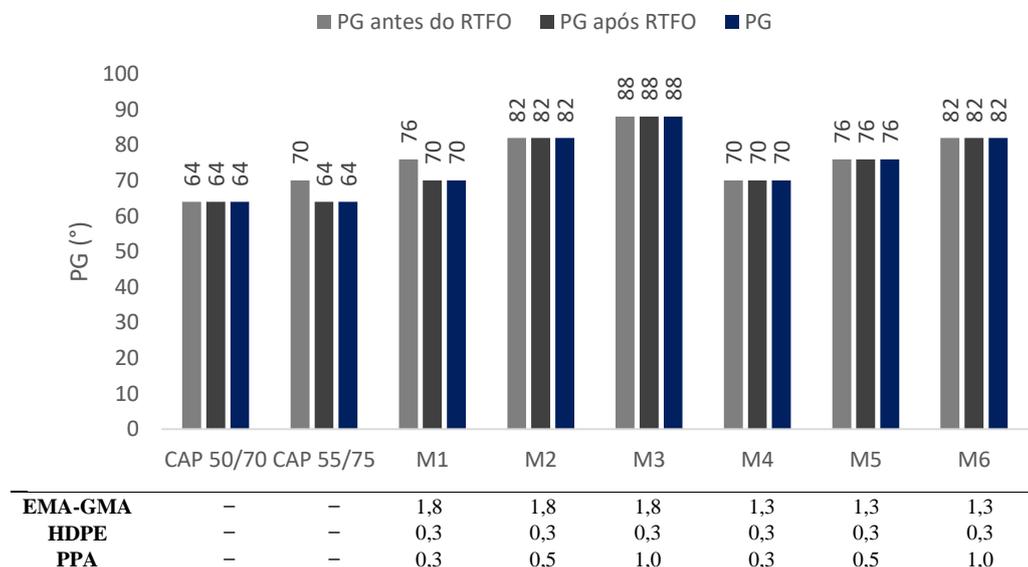
Figura 23 - Variação de massa após RTFO.



4.2.3. Grau de desempenho e Grau de desempenho contínuo – PG e PG contínuo

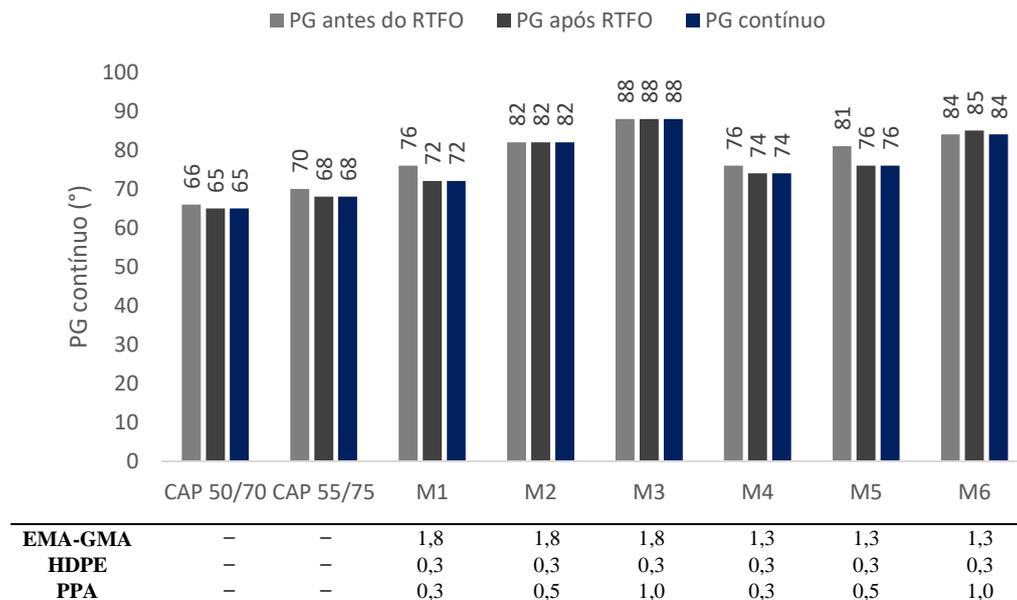
Os valores de PG dos ligantes asfálticos estudados estão ilustrados na Figura 24.

Figura 24 - Ensaio de PG.



Como o ensaio de PG analisa o comportamento do ligante em degraus de 6°C, para verificar detalhadamente a influência da variação do teor de PPA e EMA-GMA, também foi realizado o ensaio de PG contínuo das amostras, que analisa o comportamento do ligante em degraus de 1°C. Os resultados estão ilustrados na Figura 25.

Figura 25 - Ensaio de PG contínuo.



Observou-se que, as amostras modificadas com os aditivos propostos apresentaram valores de PG superiores aos obtidos para os ligantes 50/70 e 55/75, demonstrando um comportamento benéfico da combinação desses componentes na melhoria da performance do ligante a altas temperaturas. Com exceção do M3 e M6, os ligantes gelificados, o M2 apresentou os maiores valores de PG e PG contínuo.

Os valores da temperatura de PG e PG contínuo aumentaram proporcionalmente ao aumento do teor de PPA, sendo assim um indício da melhoria da performance em altas temperaturas causada pelo aumento do teor de PPA.

As amostras com 1,8% de EMA-GMA apresentaram maiores valores de temperatura de PG e PG contínuo em relação as amostras modificadas com 1,3% de EMA-GMA, comprovando a influência que o polímero reativo também causa no aumento do grau de performance do ligante asfáltico.

Segundo Gama et al., (2018), que estudou ligantes modificados isoladamente com PPA e em combinação com outros polímeros, o uso isolado do PPA aumentou consideravelmente a rigidez do ligante em altas temperaturas, influenciando assim no seu grau de performance,

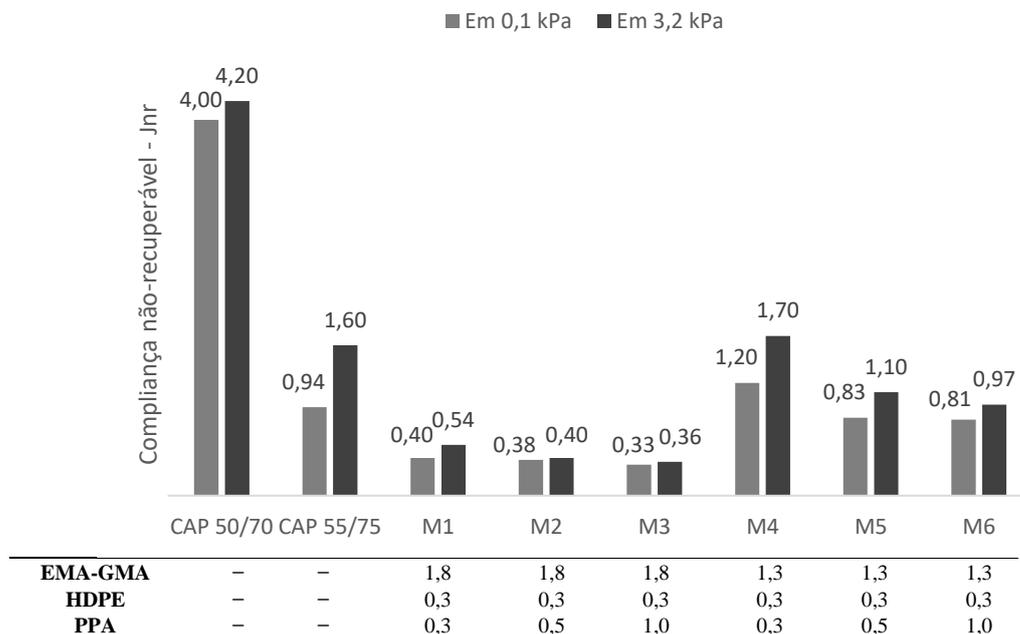
contudo o uso do PPA como um catalisador notavelmente melhorou a eficiência do EMA-GMA e o aumento do teor de PPA resultou em ligantes com maiores valores de PG.

Todavia, o aumento da rigidez não necessariamente está relacionado a melhoria do desempenho do ligante em altas temperaturas, Gama (2016) e Nuñez et al., (2014) também chegaram a essa conclusão quando compararam o comportamento de amostras por meio de ensaios de PG e MSCR.

4.2.4. Fluência e recuperação sob tensões múltiplas - MSCR

O parâmetro Jnr está relacionado com a deformação que não foi recuperada durante o ensaio, portanto quanto menor o valor do Jnr, maior a resistência à deformação permanente. Os resultados da compliança não-recuperável – Jnr estão ilustrados na Figura 26.

Figura 26 - Compliança não-recuperável à 100 e 3200 Pa.



A partir dos resultados obtidos, verificou-se que a modificação do ligante asfáltico com EMA-GMA + HDPE + PPA resultou em menores valores de Jnr em relação aos ligantes 50/70 e 55/75, o que demonstra a influência benéfica da combinação desses componentes na resistência à deformação permanente. Segundo Gama et al., (2018), todos os três modificadores atuam na redução do Jnr.

Com o aumento do teor de PPA, o Jnr, tanto em 0,1 kPa quanto em 3,2 kPa, reduziu. Este comportamento também foi notado por Shirodkar et al., (2012), Kodrat et al., (2007), Pereira e Morales (2017). Observou-se também que os ligantes modificados com 1,8% de EMA-GMA apresentaram menores valores de Jnr, tanto em 0,1 kPa quanto em 3,2 kPa, em relação aos modificados com 1,3%, evidenciando que o aumento do teor de EMA-GMA também influencia na redução dos valores de Jnr, como foi observado por Domingos e Faxina (2015) e Pereira e Morales (2017).

Pereira e Morales (2017) afirmam que, tanto o aumento do teor de PPA quanto o de EMA-GMA, diminuem os valores de Jnr, contudo a influência do EMA-GMA é mais significativa nessa diminuição. Este comportamento foi observado na Figura 26, onde o aumento do teor de EMA-GMA gerou maior influência na diminuição do Jnr do que o aumento do teor de PPA.

Apesar da utilização dos componentes isoladamente contribuir para o aumento da resistência à deformação permanente em elevadas temperaturas, a utilização do EMA-GMA + HDPE + PPA em conjunto apresenta uma contribuição ainda mais significativa. Segundo Nuñez et al., (2014), ligantes modificados com polímeros em combinação com PPA apresentam menor susceptibilidade à deformação permanente do que os modificados sem PPA. Zhang et al., (2013) defendem que o polímero reativo, o PPA e o HDPE, apesar de terem efeitos limitados quando aplicados separadamente, apresentam grande vantagem quando utilizados em conjunto.

A FHWA (2002) implementou uma caracterização a respeito do volume de tráfego que pode ser suportado pelo pavimento baseado no valor do Jnr à 3200 Pa. Essa classificação divide-se em: tráfego padrão, pesado, muito pesado e extremamente pesado. Os valores podem ser observados no Quadro 7.

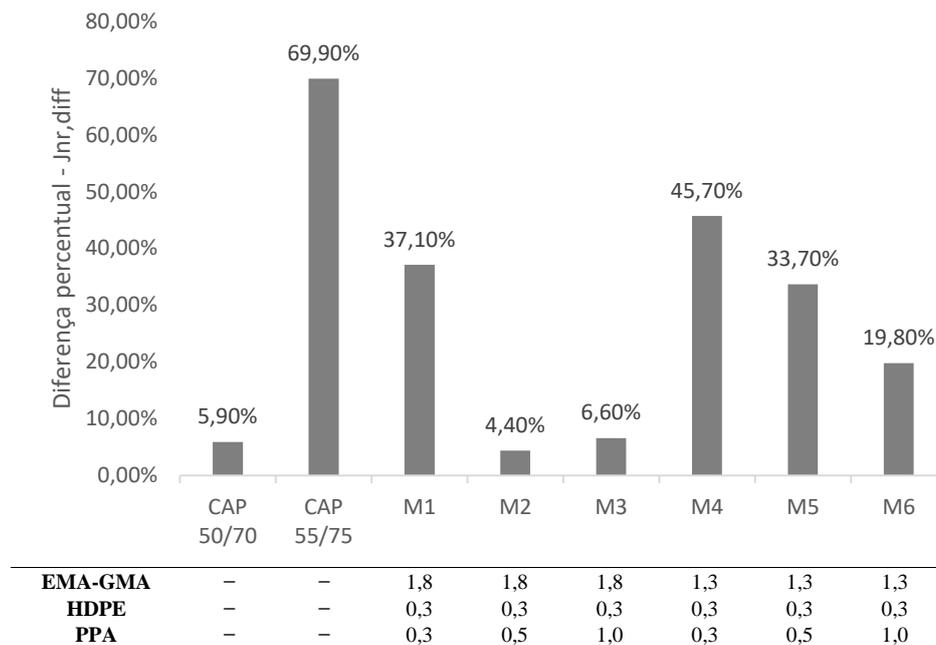
Quadro 7 - Classificação de volume de tráfego baseado no valor de Jnr a 3200Pa.

Propriedade	Máx	Tipo de tráfego	Número de passadas de um eixo padrão	Amostras
Jnr a 3200 Pa	4,0	Padrão (S)	< 10 milhões	50/70
	2,0	Pesado (H)	> 10 milhões	55/75, M4, M5
	1,0	Muito pesado (V)	> 30 milhões	M1, M6
	0,5	Extremamente pesado (E)	> 100 milhões	M2, M3

O ligante asfáltico 50/70 atende ao volume de tráfego padrão. Os ligantes 55/75, M4 e M5 atendem ao volume de tráfego pesado. Os ligantes M1 e M6 atendem ao volume de tráfego muito pesado. E os ligantes M2 e M3 atendem ao volume de tráfego extremamente pesado.

Na Figura 27 estão ilustrados os valores da diferença percentual entre o Jnr à 0,1 kPa e 3,2 kPa (Jnr,diff) que indica a sensibilidade apresentada pelo ligante asfáltico ao aumento da tensão. A especificação AASHTO MP 19:2010 estabelece que o (Jnr,diff) é obtido por meio da diferença percentual entre as complianças não recuperáveis (Jnr,diff) à 0,1 kPa e 3,2 kPa. Esse valor não pode exceder 75%, valores acima disto indicam ligantes excessivamente sensíveis à mudança de tensão e propensos ao surgimento de deformações permanentes. (NUÑEZ et al., 2014).

Figura 27 - Diferença percentual - Jnr,diff.



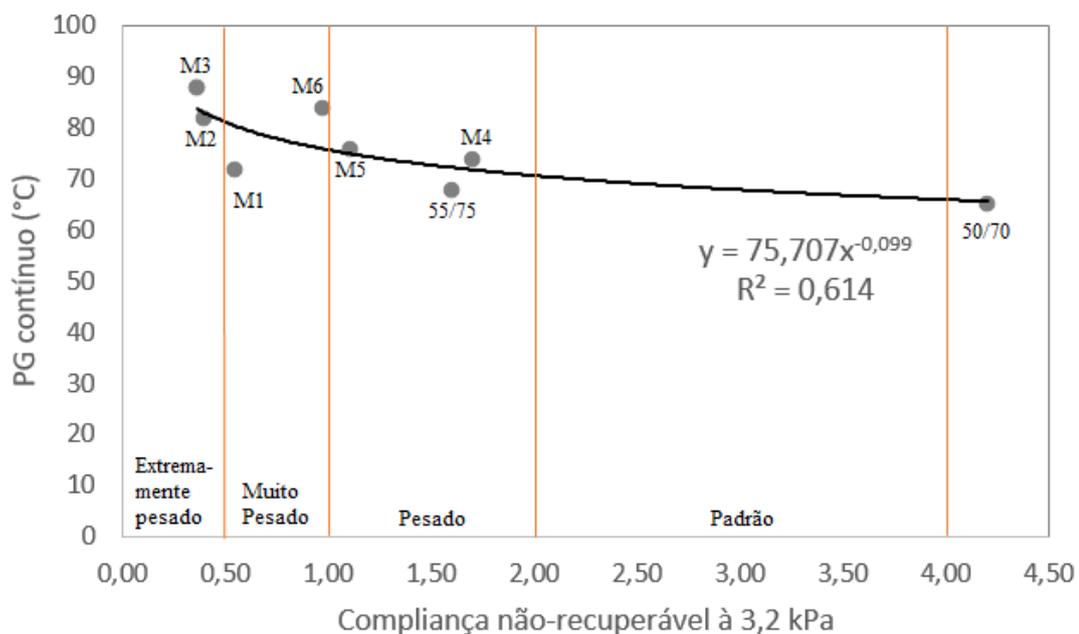
Todos os ligantes apresentaram valores de Jnr,diff menores que 75%. Os ligantes modificados com EMA-GMA + HDPE + PPA apresentaram valores maiores que o ligante de base, 50/70, com exceção apenas do M2. Contudo, os ligantes modificados com EMA-GMA + HDPE + PPA apresentaram valores menores que o ligante 55/75. Tal comportamento demonstra que, quanto à sensibilidade à mudança de tensão, a modificação proposta é benéfica em relação ao ligante 55/75. Todavia, em relação ao ligante 50/70, a modificação proposta não apresentou melhorias, exceto para um único teor. Tal fato evidencia que faz-se necessário

ajustar a quantidade dos teores de EMA-GMA, HDPE e PPA até o ponto onde a modificação seja benéfica se comparado ao ligante de base em termos de sensibilidade ao aumento de tensão.

O aumento do teor de PPA resultou, em geral, na redução do $J_{nr,diff}$. Os ligantes com 1,3% de EMA-GMA, mesmo com o aumento de PPA, apresentaram valores de $J_{nr,diff}$ bem superiores aos obtidos para o ligante de base. Os ligantes com 1,8% de EMA-GMA apresentaram valores mais próximos ao do ligante de base o que tornou-se mais expressivo com o aumento do teor de PPA, com exceção do M2 para o M3, onde foi observado um pequeno aumento desse valor. Portanto, pode-se inferir que maiores teores de EMA-GMA e PPA são os mais indicados para reduzir o $J_{nr,diff}$, contanto que os elevados teores destes componentes não levem o ligante a gelificar, pois, sendo assim, a modificação não seria benéfica quanto à sensibilidade diante de mudanças de tensões.

Uma correlação entre os valores da compliança não-recuperável à 3,2 kPa e os valores do grau de desempenho contínuo está ilustrada na Figura 28.

Figura 28 - Correlação entre PG contínuo e Compliança não-recuperável à 3,2 kPa.

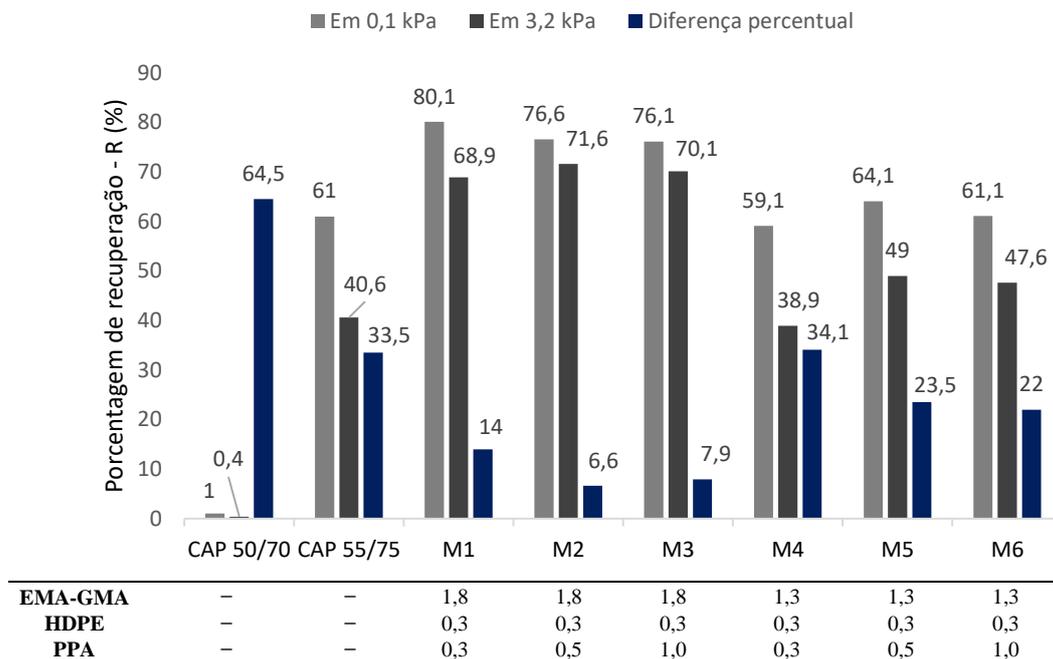


Mediante o coeficiente de correlação $R^2 = 0,614$ encontrado, verifica-se que 61,4% dos resultados podem ser correlacionados. O ligante 50/70 possui o menor PG contínuo, 65°C, e está incluso na categoria de tráfego mais leve, do mesmo modo o ligante M3 possui o maior PG contínuo, 88°C, e está incluso na categoria de tráfego mais pesada. Contudo, o M1 tem um PG contínuo de 72°C, e está incluso numa categoria mais pesada que o M5 que tem um PG contínuo

maior, 76°C. Do mesmo modo, o M2 tem um PG contínuo de 82°C e está incluso numa categoria mais pesada que o M6 que tem um PG contínuo maior, 84°C. Gama et al., (2018) efetuaram a mesma correlação e observaram o mesmo comportamento, com isso, é possível inferir que o aumento da rigidez do ligante asfáltico, evidenciado pelo aumento do PG, não necessariamente está ligado ao aumento da resistência às deformações permanentes.

Outro parâmetro utilizado na avaliação dos resultados obtidos a partir do ensaio de MSCR é a porcentagem de recuperação o qual indica a capacidade de retorno elástico que a amostra possui ao ser submetida a períodos de aplicação de tensão e relaxamento. Domingos e Faxina (2015) defendem que maiores porcentagens de recuperação indicam que o ligante asfáltico pode recuperar uma parcela maior de sua deformação total ao final de cada ciclo de carga-descarga, o que favorece a resistência do material a deformação permanente. Os valores encontrados para este parâmetro estão ilustrados na Figura 29.

Figura 29 - Porcentagem de recuperação à 100 e 3200 Pa.



Os ligantes asfálticos modificados com EMA-GMA + HDPE + PPA e 55/75 melhoraram significativamente os valores da porcentagem de recuperação em relação ao ligante de base, tanto em 100 Pa quanto em 3200 Pa, como também foi observado por Gama (2016).

A porcentagem de recuperação aumentou proporcionalmente ao aumento do teor de PPA, demonstrando a influência positiva que o PPA exerce na melhoria das propriedades

elásticas do ligante. Nuñez et al., (2014) compararam ligantes asfálticos + polímeros termoplásticos com e sem a presença de PPA, feito isto os autores perceberam que os ligantes modificados com PPA apresentaram os maiores valores de porcentagem de recuperação.

Contudo, em relação ao M3 e M6, foi possível notar uma queda nos valores da porcentagem de recuperação mesmo com o aumento do teor de PPA. Tal fato pode ser explicado devido a gelificação que ocorreu nessas amostras, onde o excesso de rigidez não exerceu influência positiva na melhoria das propriedades elásticas.

Maiores valores de porcentagem de recuperação foram observados para os ligantes modificados com 1,8% de EMA-GMA em detrimento dos ligantes modificados com 1,3%. Em relação ao 55/75, apenas os ligantes modificados com 1,8% apresentaram melhoria, os demais mantiveram-se na mesma faixa de porcentagem de recuperação.

Domingos e Faxina (2015) compararam ligantes asfálticos + PPA com e sem Elvaloy, com isso os autores afirmaram que os ligantes modificados com Elvaloy apresentaram os maiores valores de porcentagem de recuperação. Pereira e Morales (2017) também observaram que é possível aumentar a recuperação da deformação devido a adição do polímero EMA-GMA.

Pereira e Morales (2017) afirmaram que tanto o EMA-GMA quanto o PPA influenciam na resposta elástica, contudo a influência do EMA-GMA tem maior significado devido à formação de uma rede polimérica tridimensional gerada pela ligação de grupos epoxi do EMA-GMA com moléculas de asfalto do ligante.

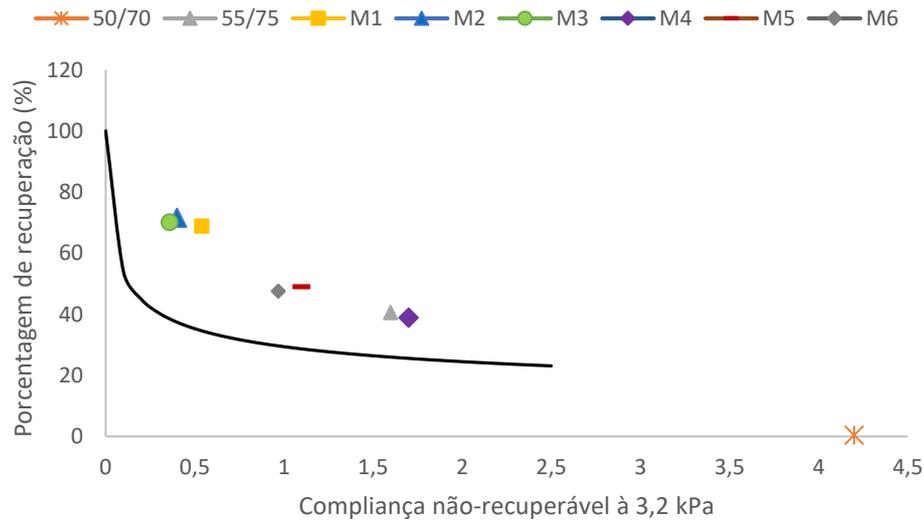
Os melhores valores de porcentagem de recuperação, no geral, foram observados para o M2. A menor diferença percentual de recuperação também foi obtida para o M2, demonstrando ser o ligante com menor sensibilidade a variação de tensão em relação a recuperação de deformações.

Comparando os dois parâmetros, *compliance* não-recuperável e porcentagem de recuperação, Singh et al., (2017), Domingos e Faxina (2015) defendem que é desejável um valor mais elevado de R% e um menor valor de Jnr para um melhor desempenho quanto à resistência à deformações permanentes.

A AASHTO TP 70:2013 sugere uma representação gráfica para examinar a resposta elástica do ligante em altas temperaturas. Este gráfico é definido pela equação $y = 29,371(x)^{-0,2633}$ e atua como um critério de análise da performance do polímero adicionado ao ligante asfáltico quanto a recuperação de deformações. Este gráfico é dado por uma curva

que também atua como referência empírica para a quantidade ideal de polímero elastomérico. Valores acima da curva indicam uma boa resposta elástica e valores abaixo, indicam falha na propriedade de resposta elástica. Para as amostras estudadas, os valores deste gráfico estão ilustrados na Figura 30.

Figura 30 - Curva de porcentagem de recuperação versus compliança não-recuperável (Jnr) a 3,2 kPa.



Todos os ligantes modificados com EMA-GMA + HDPE + PPA e o 55/75 atenderam ao critério de elasticidade proposto pela AASHTO, posicionando-se acima da curva. Apenas o 50/70 não atendeu a este critério, indicando falha no comportamento elástico.

De acordo com a análise da curva, a modificação do ligantes com EMA-GMA + HDPE + PPA em qualquer teor demonstrou-se adequada em termos de melhoria da recuperação de deformações. Todavia, as amostras com maiores teores de EMA-GMA e PPA apresentaram os melhores valores.

Sabendo que maiores valores de porcentagem de recuperação e menores valores de compliança não-recuperável são os mais adequados, a amostra M2 apresentou o melhor resultado.

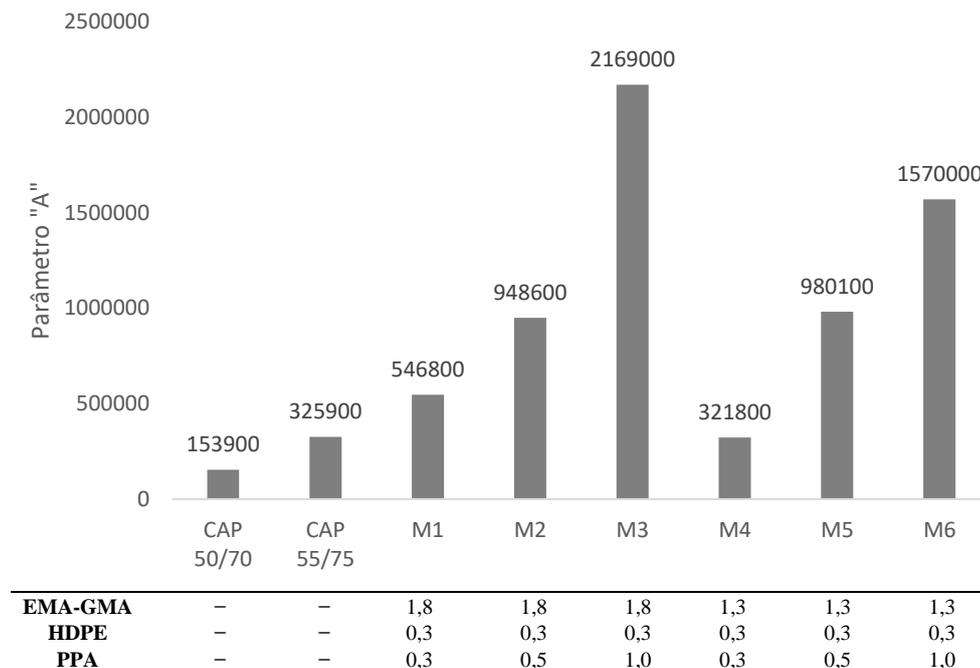
4.2.5. Varredura linear de amplitude de deformação – LAS

Os resultados do ensaio de varredura linear de amplitude de deformação foram analisados por meio de duas etapas: I) Análise do dano contínuo viscoelástico (VECD) com os

resultados experimentais dos parâmetros A e B; e II) Análise da vida de fadiga por meio do número de ciclos até a falha versus amplitude de deformação.

Na Figura 31 estão ilustrados os valores do parâmetro “A” obtidos para cada amostra ensaiada.

Figura 31 - Parâmetro "A" obtido no ensaio LAS.



A adição de EMA-GMA + HDPE + PPA ao ligante de base mostrou-se benéfica quanto ao aumento dos valores do parâmetro “A” em todos os teores, revelando que a modificação proposta confere uma melhoria na integridade do ligante asfáltico diante do acúmulo de danos. Com exceção do M3 e M6, que foram as amostras gelificadas, o melhor resultado foi obtido para o M5. Com relação ao ligante 55/75, a modificação proposta também mostrou-se benéfica, exceto para a amostra M4 que apresentou um menor valor de “A”.

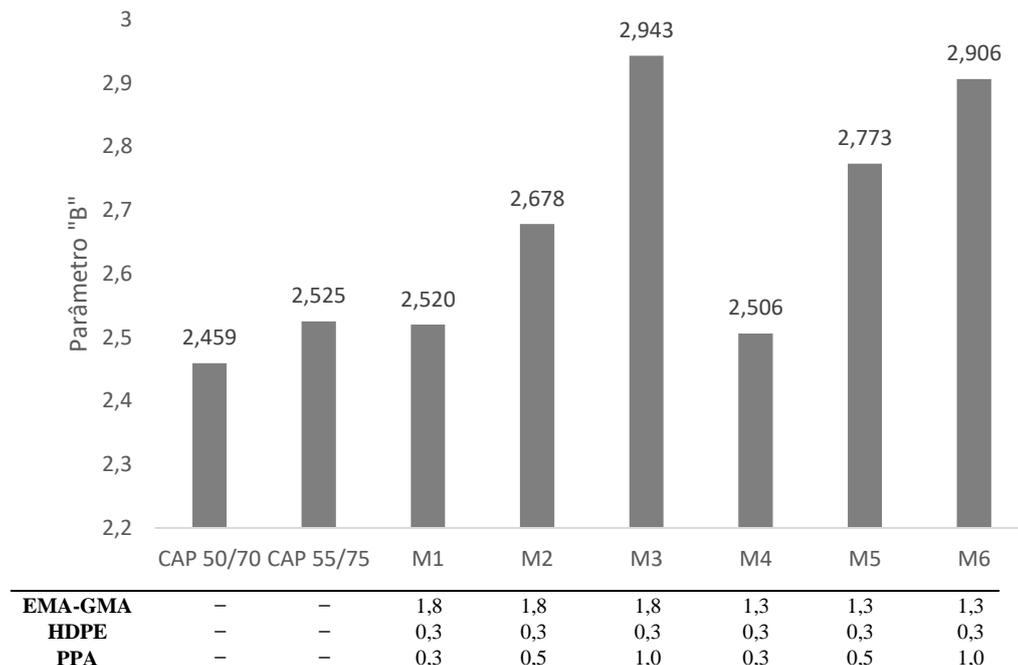
As amostras com 1,8% de EMA-GMA apresentaram, em geral, valores de “A” maiores que as amostras com 1,3%, demonstrando que o aumento do polímero reativo exerce influência positiva no ganho de resistência ao acúmulo de danos.

Com o aumento do teor de PPA também foi observado um aumento nos valores de “A”. Pamplona et al., (2014) afirmam que a adição de PPA torna o ligante asfáltico mais resistente ao acúmulo de dano por fadiga, uma vez que ocorre um aumento no parâmetro “A” que é

proporcional ao teor de PPA. Nuñez et al., (2014) também notaram que os ligantes modificados com PPA apresentavam valores maiores de “A” do que os modificados sem PPA.

Na Figura 32 estão ilustrados os valores do parâmetro “B” obtidos para cada amostra ensaiada.

Figura 32 - Resultados do parâmetro "B" obtido no ensaio LAS.



A modificação do ligante de base com EMA-GMA + HDPE + PPA aumentou os valores de “B”, indicando aumento da sensibilidade à variação do nível de deformações no ligante asfáltico. Quanto ao ligante 55/75, a modificação proposta, em geral, apresentou maiores valores de “B”, com exceção das amostras M1 e M4.

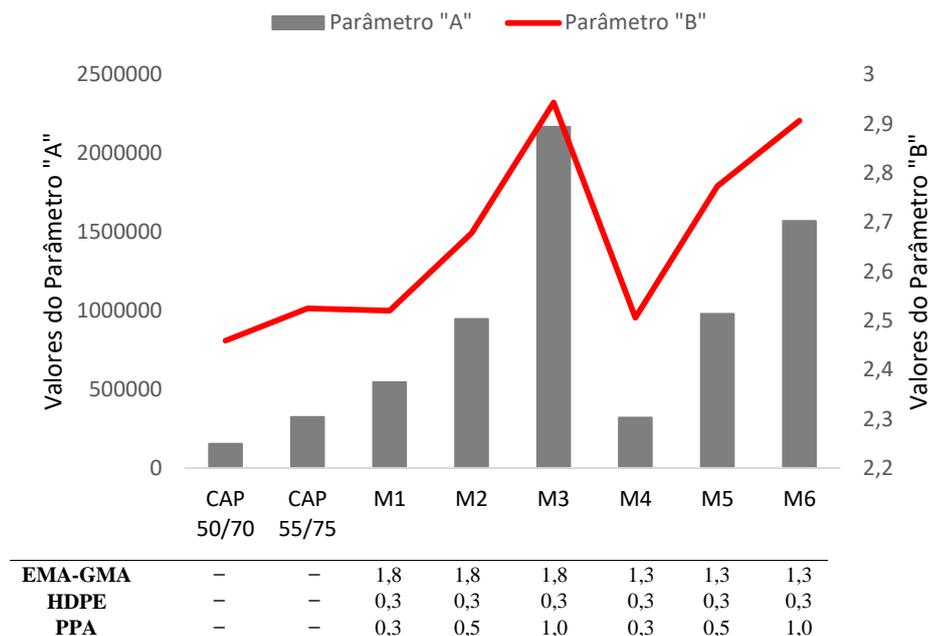
As amostras com 1,8% de EMA-GMA, em geral, exibiram maiores valores de “B” do que as amostras com 1,3%, indicando que o aumento do polímero reativo aumenta a susceptibilidade do ligante à variação do nível de deformações sob mudanças térmicas.

O aumento do teor de PPA também contribuiu para o aumento dos valores de “B”. Nos estudos de Kodrat et al., (2007) foi possível perceber que as amostras modificadas com PPA apresentaram valores absolutos de B maiores que as modificadas sem PPA. A este respeito os autores afirmaram que maiores valores absolutos de B indicam que a vida de fadiga do material decresce a uma taxa maior quando a amplitude de deformação aumenta, do mesmo modo,

menores valores absolutos de B indicam que a vida de fadiga do ligante decresce a uma taxa menor quando a amplitude de deformação aumenta.

Na Figura 33 está ilustrada uma correlação entre os resultados dos parâmetros “A” e “B” a fim de verificar a influência da modificação no comportamento desses parâmetros simultaneamente.

Figura 33 - Relação entre os valores dos parâmetros "A" e "B".



Com o aumento do teor de EMA-GMA e PPA, tanto o parâmetro “A” quanto o parâmetro “B” aumentaram, com isso conclui-se que o aumento desses componentes influenciam positivamente na melhoria da integridade do ligante diante do acúmulo de danos, todavia influenciam negativamente na melhoria da sensibilidade do ligante ao aumento da amplitude de deformações.

Por meio do princípio do dano contínuo viscoelástico (VECD), é possível criar um modelo de fadiga que permite obter informações sobre o comportamento do ligante asfáltico com relação ao dano em temperaturas intermediárias, para uma ampla faixa de deformações e de ciclos de carregamentos (Hintz, 2012). Pode-se dizer que o número de ciclos até a falha (Nf) está relacionado ao volume de tráfego suportado pelo material em função das deformações aplicadas, que são um indicador da estrutura do pavimento, ou das deformações admissíveis no pavimento. Isto representa as condições que o material pode ser submetido, segundo Nuñez et al., (2014).

Nas Figuras 34 e 35 são apresentadas as curvas que relacionam os valores de N_f com os valores de amplitude de deformação. As curvas são apresentadas tendo como referência o ligante de base e o 55/75 e foram divididas em duas categorias: 1) modificadas com EMA-GMA fixo de 1,8% e PPA em diferentes teores e 2) modificadas com EMA-GMA fixo de 1,3% e PPA em diferentes teores.

Figura 34 - Variação do número de ciclos na ruptura em função da amplitude de deformação para os ligantes asfálticos 50/70, 55/75, M1, M2 e M3.

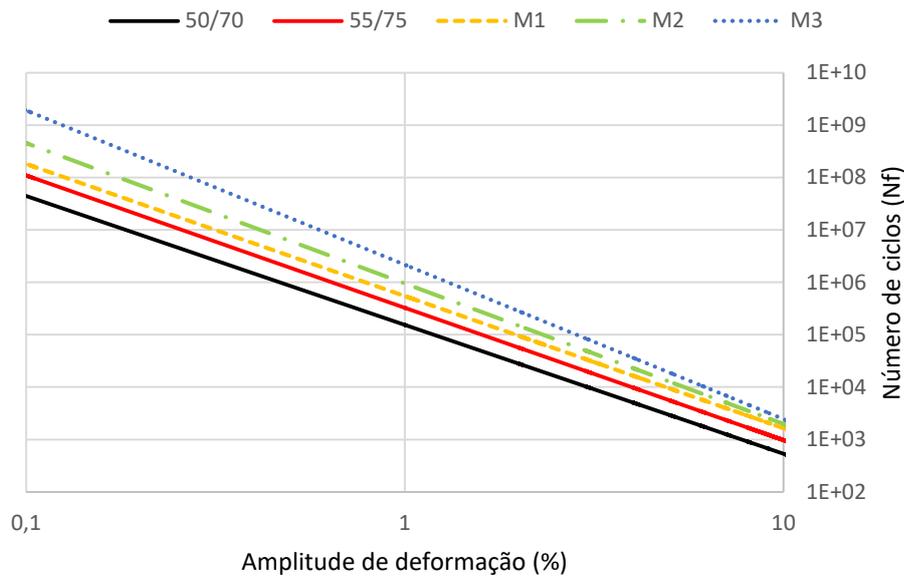
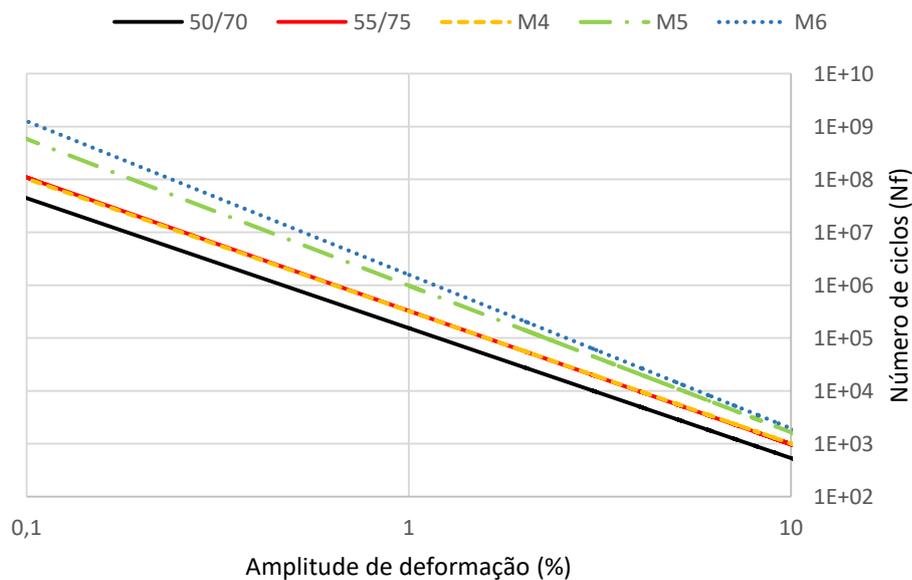


Figura 35 - Variação do número de ciclos na ruptura em função da amplitude de deformação para os ligantes asfálticos 50/70, 55/75, M4, M5 e M6.



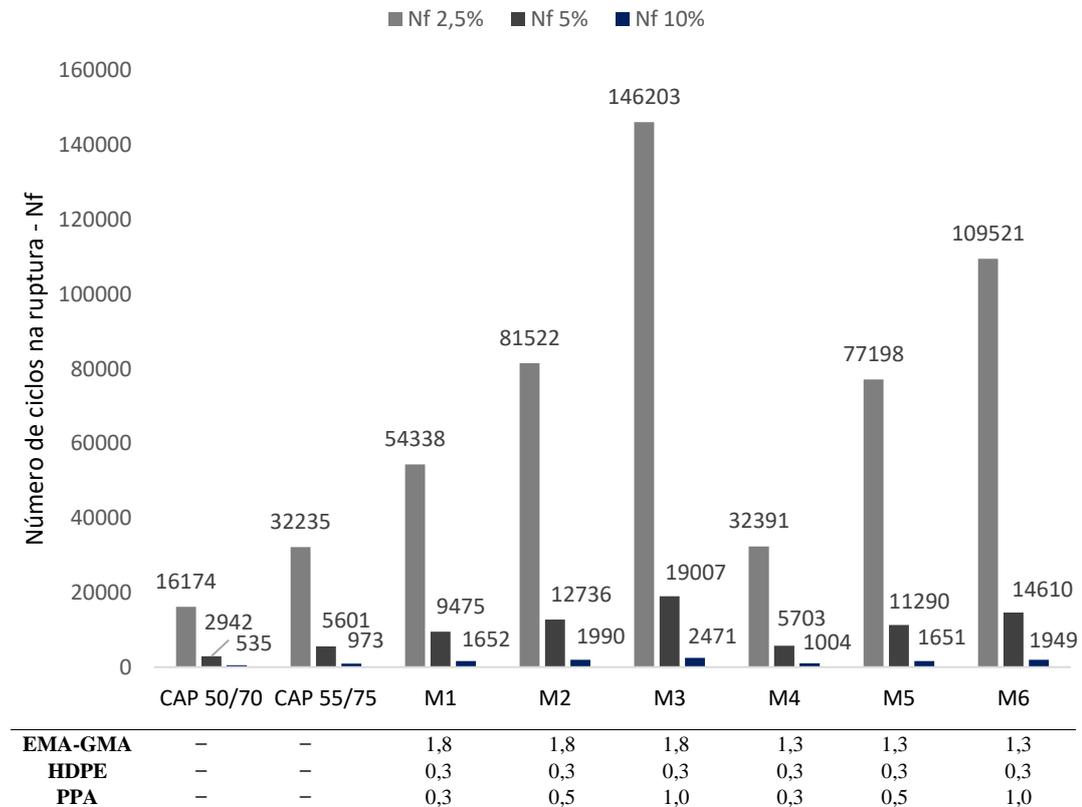
De acordo com as Figuras 34 e 35, notou-se que, tanto o M1 quanto o M4, ambos modificados com 0,3% de PPA, apresentaram curvas muito próximas a do 55/75. Quando o nível de deformação foi elevado, a diferença entre o Nf desses teores e dos ligantes de referência manteve-se constante.

Nas duas Figuras, com o aumento do teor de PPA para 0,5% e 1,0%, observou-se que em baixos níveis de deformação, os valores de Nf aumentaram em relação ao 50/70 e 55/75. Entretanto, quando elevou-se o nível de deformação, esses ligantes tenderam a diminuir a diferença entre seus Nf's e dos ligantes de referência. Portanto, nota-se que o aumento do teor de PPA contribui para o aumento da vida de fadiga em relação ao ligante de base, contudo esse aumento demonstra-se mais expressivo em baixos níveis de deformação do que em altos, como foi observado por Gama (2016) e Nuñez et al., (2014).

Comparando com as amostras modificadas com 1,3% de EMA-GAMA, as amostras modificadas com 1,8% tanto apresentaram valores maiores de Nf em relação aos ligantes 50/70 e 55/75, quanto apresentaram maiores diferenças entre seus Nf's e dos ligantes de referência. Portanto, nota-se que valores maiores de EMA-GMA apresentam melhoria mais expressiva na vida de fadiga em relação ao ligante de base e apresentam melhor influência, com relação ao PPA, na constância dessa melhoria quando eleva-se o nível de deformações, como foi observado por Gama (2016).

Como forma de estabelecer uma relação da vida de fadiga do ligante no ensaio LAS com parâmetros de campo, Teymourpour e Bahia (2014) propuseram calcular o parâmetro Nf em diferentes níveis de deformação. Os valores de Nf para as deformações de 2,5%, 5,0% e 10% estão ilustrados na Figura 36.

Em todos os níveis de deformação, a modificação do ligante de base com EMA-GMA + HDPE + PPA apresentou valores maiores de Nf em relação ao 50/70 e 55/75. Com o aumento dos teores de EMA-GMA e PPA foram obtidos os valores mais expressivos do Nf. Para 2,5% de deformação, o número de ciclos é bem mais elevado e, com exceção do M3 e M6, que foram as amostras gelificadas, o M2 apresentou a maior vida de fadiga. Com o aumento do nível para 5%, o número de ciclos suportados até a falha reduz expressivamente e, com exceção do M3 e M6, o M5 apresentou a maior vida de fadiga. Em 10% de deformação, com exceção do M3, o M2 apresentou a mais elevada resistência à fadiga.

Figura 36 - Número de ciclos na ruptura em deformações de 2,5%, 5,0% e 10%.

Por fim, a análise da resistência ao dano de ligantes asfálticos por meio do princípio do dano contínuo viscoelástico (VECD) demonstra que existe uma forte dependência entre a resistência à fadiga dos ligantes asfálticos e o nível de deformação, como foi observado por Gama (2016) e Singh et al., (2017). A adição do PPA fornece benefícios na resistência ao dano em todos os níveis de deformação, todavia as melhorias mais expressivas são observadas em pavimentos sujeitos a menores deformações (típicos de estruturas mais espessas ou semirrígidas).

4.2.6. Curva Mestra

Nas Figuras 37 e 38 estão apresentadas as curvas mestras de módulo complexo e ângulo de fase, respectivamente, para todas as amostras estudadas antes e após RTFO empregando 25°C como temperatura de referência.

Figura 37 - Curvas mestras de módulo complexo para todas as amostras antes e após RTFO.

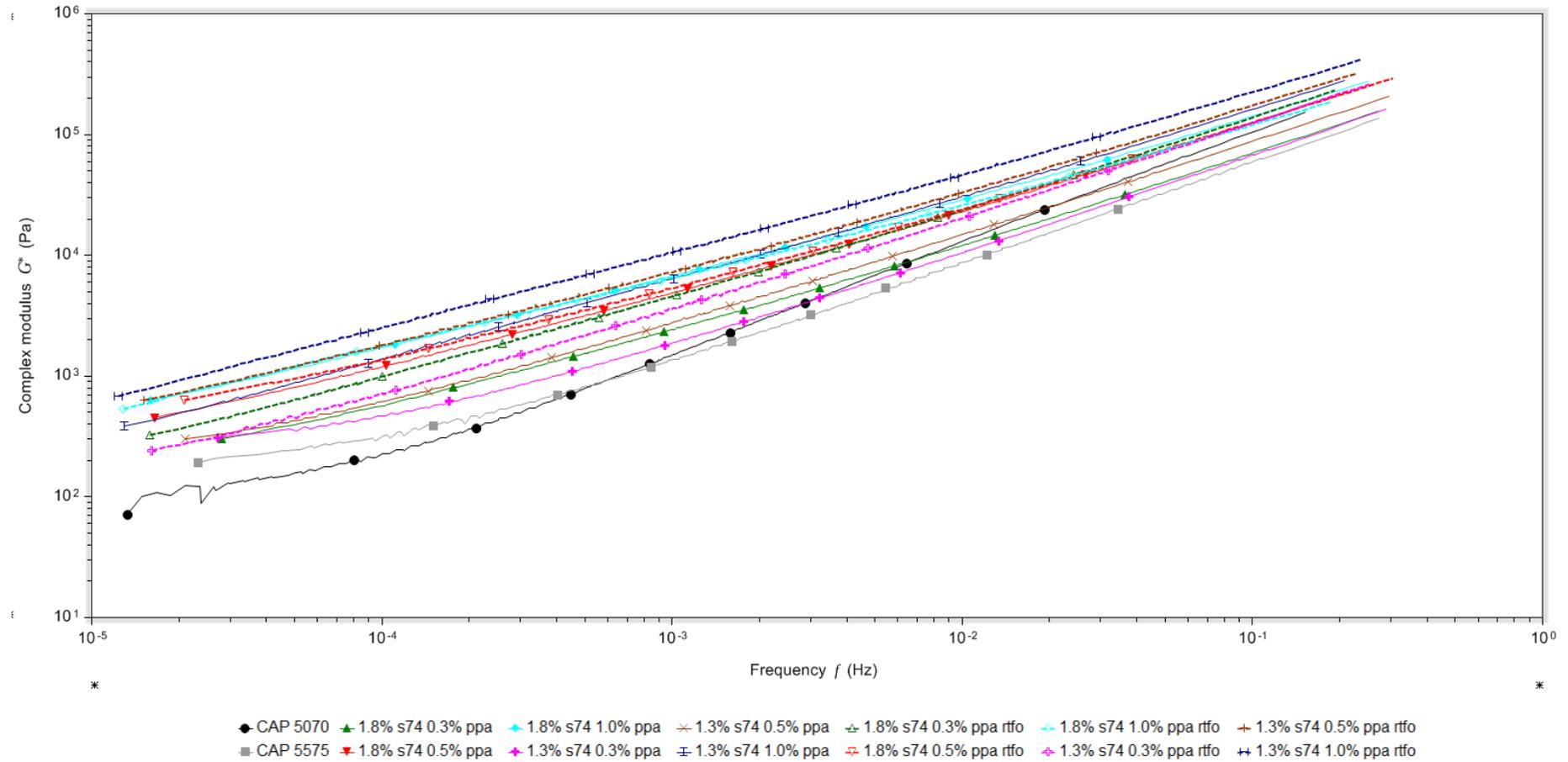
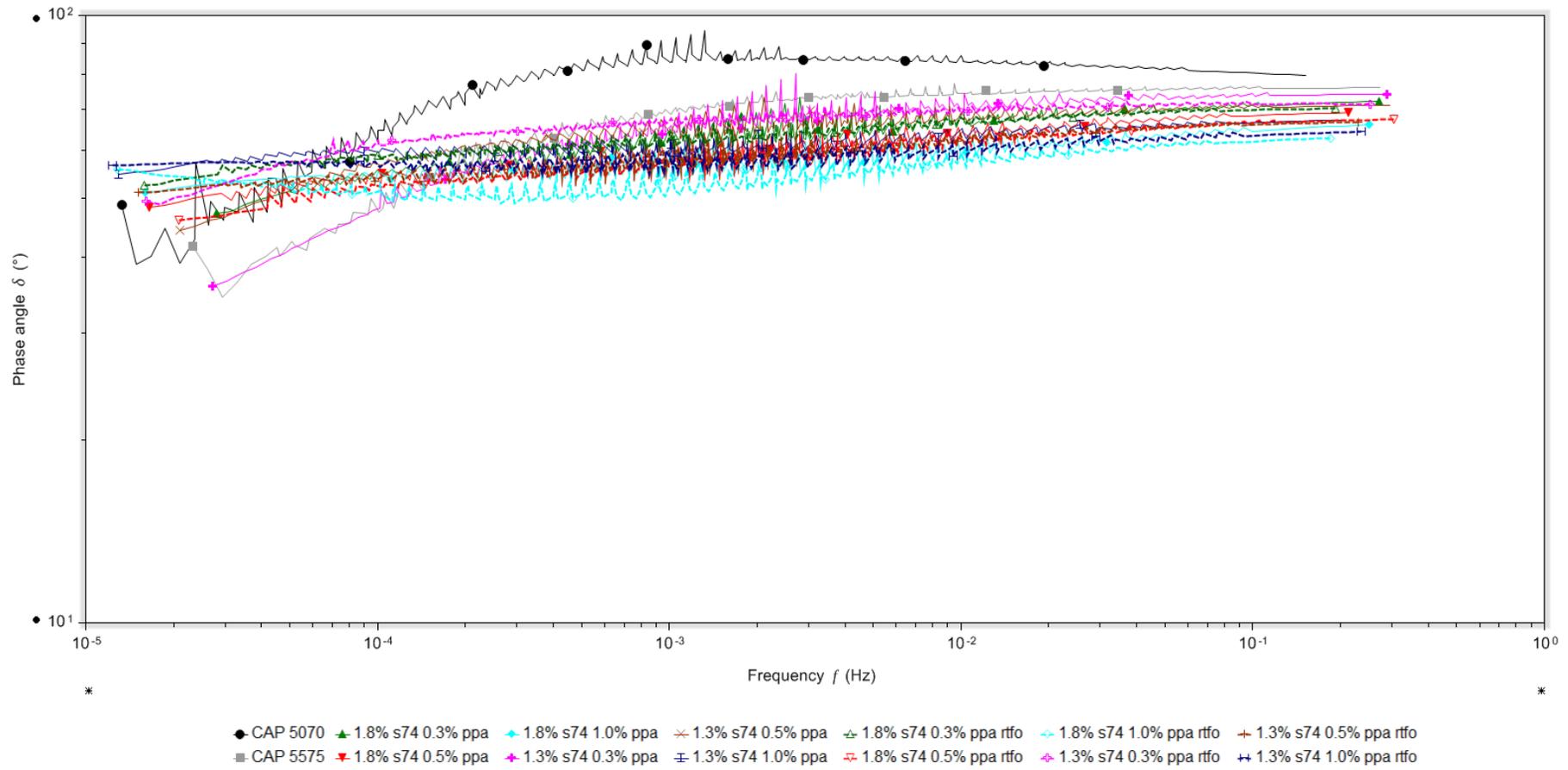


Figura 38 - Curvas mestras de ângulo de fase para todas as amostras antes e após RTFO.



Ao analisar a figura 37, Verifica-se que, entre 10^{-5} Hz e 10^{-3} Hz, os valores de G^* aumentam conforme eleva-se a rigidez do ligante, conseqüentemente, para os ligantes modificados com maiores teores de PPA e EMA-GMA, bem como para os ligantes após RTFO, obtêm-se maiores valores de G^* . Jasso et al., (2015) afirmam que em baixas frequências (temperaturas elevadas) a combinação do polímero reativo + PPA pode melhorar a resistência a deformação.

O aumento da taxa de frequência corresponde a uma redução de temperatura na qual espera-se um aumento de rigidez do ligante. A partir de 10^{-3} em diante, observa-se uma mudança de comportamento de algumas amostras, os valores de G^* do ligante de base ultrapassa os das amostras 55/75, M4, M1 e M5, demonstrando que a redução da temperatura promove uma diminuição da eficiência de alguns teores em relação ao 50/70. Sob este aspecto, é compreensível inferir que, dentro da faixa de temperaturas empregada no ensaio (46 a 82°C), as amostras com maior rigidez (M2, M3, M6 e todas após RTFO) apresentam maiores valores de G^* , portanto, melhor desempenho quanto à resistência à deformações.

Ao analisar a Figura 38, observa-se três comportamentos distintos das amostras em relação à mudança da taxa de frequência. A partir de 10^{-1} Hz em diante, a região de maior frequência e menor temperatura do gráfico, verifica-se que o ligante 55/75 e as amostras modificadas com EMA-GMA + HDPE + PPA apresentaram valores de δ menores que o ligante 50/70 e todas as amostras modificadas com os aditivos propostos apresentaram menores valores de δ em relação ao 55/75. Sabendo que, quanto menor o valor de δ , melhor a resposta elástica, neste intervalo de frequência, a modificação proposta mostrou-se benéfica. As amostras M3, M6 e M2 apresentaram os melhores valores principalmente depois do RTFO, indicando que, nessa faixa de temperatura, os ligantes modificados com maiores teores de EMA-GMA e PPA obtiveram as melhores propriedades elásticas e o envelhecimento a curto prazo influenciou positivamente nessa melhoria.

Entre 10^{-4} Hz e 10^{-1} Hz, o comportamento das amostras permanece o mesmo, entretanto o ligante 55/75 e as amostras modificadas com EMA-GMA + HDPE + PPA apresentaram valores de δ bem menores que o ligante 50/70, demonstrando que, com o aumento da temperatura, o ligante modificado apresenta grande vantagem em relação ao 50/70 na melhoria da elasticidade. Observa-se também que, nessa faixa de frequência, as curvas não demonstram um comportamento definido, apresentando ondulações que podem ser causadas por interferências na leitura dos dados ou serem indicativos de dano na amostra, uma vez que

nesta zona de frequência, os carregamentos são mais nocivos por serem aplicados mais lentamente.

Entre 10^{-5} Hz e 10^{-4} Hz, intervalo de frequência que apresenta as maiores temperaturas, observa-se uma mudança de comportamento de algumas amostras. O M3 e M6 apresentam os maiores valores de δ , portanto nota-se que, em temperaturas mais elevadas, estes ligantes começam a perder resposta elástica, sendo este mais um indício que ocorreu gelificação. As demais amostras apresentam queda nos valores de δ , indicando que, nessa faixa de temperatura, o ligante demonstra uma melhoria mais expressiva em sua resposta elástica, com destaque para o M4, 55/75, 50/70, M2 após RTFO, M5, M1 e M2 nesta ordem. Também verifica-se que, ao contrário do que foi observado nas outras faixas de temperatura, as amostras após RTFO apresentam maiores valores de δ , indicando que o envelhecimento a curto prazo não apresentará melhores resultados em relação as suas respectivas amostras antes do procedimento.

4.3. Escolha do teor ótimo

Baseando-se nos resultados dos ensaios reológicos empíricos e fundamentais, efetuou-se a escolha do teor ótimo. Nos Quadros 8, 9, 10 e 11 estão indicados os resultados provenientes dos ensaios reológicos empíricos e fundamentais. Em cada quadro também foram efetuados cálculos de diferença percentual entre os resultados dos ensaios das amostras modificadas com os aditivos propostos e os resultados dos ligantes 50/70 (Quadro 8 e 9) e 55/75 (Quadro 10 e 11) com o intuito de analisar e comparar as melhorias geradas ao ligante asfáltico e a partir de então, verificar a amostra a qual apresentou os melhores resultados a fim de indicá-la como “teor ótimo”. As amostras M3 e M6 não fizeram parte dos cálculos para investigação do teor ótimo por estarem comprovadamente gelificadas.

A partir dos Quadros 8, 9, 10 e 11 constatou-se que a amostra que apresentou os melhores resultados foi a M2, com 1,8% EMA-GMA, 0,3% HDPE e 0,5% PPA, sendo, portanto, o “teor ótimo” indicado.

Quadro 8 - Comparação dos ensaios e parâmetros reológicos empíricos com o ligante de base utilizado (50/70).

Comparação dos ensaios e parâmetros reológicos empíricos com o ligante de base utilizado (50/70)													
		M1			M2			M4			M5		
Ensaio (ou parâmetro)	Valor especificado/ Norma	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não
Penetração (mm)	45 - 70/ ANP 32-2010	47	26,56%	✓	41,5	35,16%	✗	44	31,25%	✗	40	37,50%	✗
Penetração retida (%)	60% (mín)/ ANP 32-2010	61,7	-29,16%	✓	96,38	17,32%	✓	95,45	16,51%	✓	92,5	13,85%	✓
Ponto de amolecimento (°C)	55°C (mín)/ ANP 32-2010	69	29,35%	✓	74	34,12%	✓	60	18,75%	✓	63	22,62%	✓
Variação do P.A. (°C)	(-5) a (+7)/ ANP 32-2010	4,25	32,00%	✓	1,15	81,60%	✓	4,25	32,00%	✓	6	4,00%	✓
IST	-	2,51	78,72%	✓	2,99	80,82%	✓	0,67	63,24%	✓	1,07	68,26%	✓
Recuperação elástica (%)	75% (mín)/ ANP 32-2010	86,41	97,69%	✓	87	97,70%	✓	85	97,65%	✓	85	97,65%	✓

Quadro 9 - Comparação dos ensaios e parâmetros reológicos fundamentais com o ligante de base utilizado (50/70).

Comparação dos ensaios e parâmetros reológicos fundamentais com o ligante de base utilizado (50/70)													
		M1			M2			M4			M5		
Ensaio (ou parâmetro)	Valor especificado/Norma	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não
Viscosidade rotacional a 135°C (cP)	3000 cP/ANP 32-2010	2450	82,86%	✓	2850	85,26%	✓	1181	64,44%	✓	1550	72,90%	✓
Viscosidade rotacional a 150°C (cP)	2000 cP/ANP 32-2010	1017,5	79,46%	✓	1174	82,20%	✓	532,5	60,75%	✓	680	69,26%	✓
Viscosidade rotacional a 177°C (cP)	1000 cP/ANP 32-2010	292,5	73,68%	✓	324,75	76,29%	✓	168,75	54,37%	✓	207	62,80%	✓
Perda de massa após RTFO (%)	1% (máx)/ANP 32-2010	0,03	81,25%	✓	0,03	81,25%	✓	0,05	74,43%	✓	0,06	65,34%	✓
PG (°C)	-	70	8,57%	-	82	21,95%	-	70	8,57%	-	76	15,79%	-
PG contínuo (°C)	-	72	9,72%	-	82	20,73%	-	74	12,16%	-	76	14,47%	-
R% em 0,1kPa (MSCR) (%)	-	80,1	98,75%	-	76,6	98,69%	-	59,1	98,31%	-	64,1	98,44%	-
R% em 3,2 kPa (MSCR) (%)	-	68,9	99,42%	-	71,6	99,44%	-	38,9	98,97%	-	49	99,18%	-
Dif. percentual (R%) (%)	-	14	78,29%	-	6,6	89,77%	-	34,1	47,13%	-	23,5	63,57%	-
Jnr em 0,1 kPa (MSCR)	-	0,4	90,00%	-	0,38	90,50%	-	1,2	70,00%	-	0,83	79,25%	-
Jnr em 3,2 kPa (MSCR)	-	0,54	87,14%	-	0,4	90,48%	-	1,7	59,52%	-	1,1	73,81%	-
Dif. percentual (Jnr) (%)	75%/AASHTO MP19	37,1	-84,10%	✓	4,4	25,42%	✓	45,70	-87,09%	✓	33,7	-82,49%	✓
Parâmetro "A" (LAS)	-	546800	71,85%	-	948600	83,78%	-	321800	52,18%	-	980100	84,30%	-
Parâmetro "B" (LAS)	-	2,52	-2,42%	-	2,678	-8,18%	-	2,506	-1,88%	-	2,773	-11,32%	-
Nf em 2,5%(LAS)	-	54338	70,23%	-	81522	80,16%	-	32391	50,07%	-	77198	79,05%	-
Nf em 5%(LAS)	-	9475	68,95%	-	12736	76,90%	-	5703	48,41%	-	11290	73,94%	-
Nf em 10%(LAS)	-	1652	67,62%	-	1990	73,12%	-	1004	46,71%	-	1651	67,60%	-
G* (Curva mestra) (Pa)	-	Gráfico	Gráfico	-	Gráfico	Gráfico	-	Gráfico	Gráfico	-	Gráfico	Gráfico	-
δ (Curva mestra) °	-	Gráfico	Gráfico	-	Gráfico	Gráfico	-	Gráfico	Gráfico	-	Gráfico	Gráfico	-

Quadro 10 - Comparação dos ensaios e parâmetros reológicos empíricos com o ligante asfáltico 55/75.

Comparação dos ensaios e parâmetros reológicos empíricos com o ligante asfáltico 55/75													
		M1			M2			M4			M5		
Ensaio (ou parâmetro)	Valor especificado/ Norma	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não
Penetração (mm)	45 - 70/ ANP 32-2010	47	8,74%	✓	41,5	19,42%	✗	44	14,56%	✗	40	22,33%	✗
Penetração retida (%)	60% (mín)/ ANP 32-2010	61,7	8,74%	✓	96,38	41,58%	✓	95,45	41,01%	✓	92,5	39,12%	✓
Ponto de amolecimento (°C)	55°C (mín)/ ANP 32-2010	69	15,07%	✓	74	20,81%	✓	60	2,33%	✓	63	6,98%	✓
Variação do P.A. (°C)	(-5) a (+7)/ ANP 32-2010	4,25	13,27%	✓	1,15	76,53%	✓	4,25	13,27%	✓	6	-22,45%	✓
IST	–	2,51	66,93%	✓	2,99	72,24%	✓	0,67	-23,88%	✓	1,07	22,43%	✓
Recuperação elástica (%)	75% (mín)/ ANP 32-2010	86,41	6,26%	✓	87	6,90%	✓	85	4,71%	✓	85	4,71%	✓
Porcentagem de recuperação original (%)	80% (mín)/ ANP 32-2010	98,95	0,81%	✓	96,84	-1,35%	✓	97,35	-0,82%	✓	99,11	0,97%	✓
Estabilidade à estocagem (°C)	5°C (máx)/ ANP 32-2010	2	50,00%	✓	0	100,00%	✓	2	50,00%	✓	0,85	78,75%	✓

Quadro 11 - Comparação dos ensaios e parâmetros reológicos fundamentais com o ligante asfáltico 55/75.

Comparação dos ensaios e parâmetros reológicos fundamentais com o ligante asfáltico 55/75													
Ensaio (ou parâmetro)	Valor especificado/Norma	M1			M2			M4			M5		
		Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não
Viscosidade rotacional a 135°C (cP)	3000 cP/ANP 32-2010	2450	65,97%	✓	2850	70,75%	✓	1181	29,40%	✓	1550	46,21%	✓
Viscosidade rotacional a 150°C (cP)	2000 cP/ANP 32-2010	1017,5	60,64%	✓	1174	65,89%	✓	532,5	24,79%	✓	680	41,10%	✓
Viscosidade rotacional a 177°C (cP)	1000 cP/ANP 32-2010	292,5	48,72%	✓	324,75	53,81%	✓	168,75	11,11%	✓	207	27,54%	✓
Perda de massa após RTFO (%)	1% (máx)/ANP 32-2010	0,03	82,63%	✓	0,03	82,63%	✓	0,05	76,32%	✓	0,06	67,89%	✓
PG (°C)	-	70	8,57%	-	82	21,95%	-	70	8,57%	-	76	15,79%	-
PG contínuo (°C)	-	72	5,56%	-	82	17,07%	-	74	8,11%	-	76	10,53%	-
R% em 0,1kPa (MSCR) (%)	-	80,1	23,85%	-	76,6	20,37%	-	59,1	-3,21%	-	64,1	4,84%	-
R% em 3,2 kPa (MSCR) (%)	-	68,9	41,07%	-	71,6	43,30%	-	38,9	-4,37%	-	49	17,14%	-
Dif. percentual (R) (%)	-	14	58,21%	-	6,6	80,30%	-	34,1	-1,79%	-	23,5	29,85%	-
Jnr em 0,1 kPa (MSCR)	-	0,4	57,45%	-	0,38	59,57%	-	1,2	-27,66%	-	0,83	11,70%	-
Jnr em 3,2 kPa (MSCR)	-	0,54	66,25%	-	0,4	75,00%	-	1,7	-6,25%	-	1,1	31,25%	-
Dif. percentual (Jnr) (%)	75%/AASHTO MP19	37,1	46,92%	✓	4,4	93,71%	✓	45,70	34,62%	✓	33,7	51,79%	✓
Parâmetro "A" (LAS)	-	546800	40,40%	-	948600	65,64%	-	321800	-1,27%	-	980100	66,75%	-
Parâmetro "B" (LAS)	-	2,52	0,20%	-	2,678	-5,71%	-	2,506	0,76%	-	2,773	-8,94%	-
Nf em 2,5%(LAS)	-	54338	40,68%	-	81522	60,46%	-	32391	0,48%	-	77198	58,24%	-
Nf em 5%(LAS)	-	9475	40,89%	-	12736	56,02%	-	5703	1,79%	-	11290	50,39%	-
Nf em 10%(LAS)	-	1652	41,10%	-	1990	51,11%	-	1004	3,09%	-	1651	41,07%	-
G* (Curva mestra) (Pa)	-	No gráfico	No gráfico	-	No gráfico	No gráfico	-	No gráfico	No gráfico	-	No gráfico	No gráfico	-
δ (Curva mestra) °	-	No gráfico	No gráfico	-	No gráfico	No gráfico	-	No gráfico	No gráfico	-	No gráfico	No gráfico	-

4.4. Comparação entre os ligantes 50/70, 55/75 e M2 em relação a rigidez e elasticidade

Para verificar a influência benéfica exercida pelo ligante modificado com 1,8% EMA-GMA + 0,3% HDPE + 0,5% PPA (teor ótimo) em relação ao ligante de base e ao ligante 55/75, os valores de Frequência – F, G^* e δ foram estudados em gráficos 3D criados pelo software STATISTICA para análise do desempenho dos ligantes em relação a rigidez e elasticidade. A Figura 39 ilustra os resultados do CAP 50/70, a Figura 40, do ligante 55/75 e a Figura 41, do ligante modificado com o teor ótimo indicado (M2).

Figura 39 - Gráfico de G^* X δ X F do CAP 50/70.

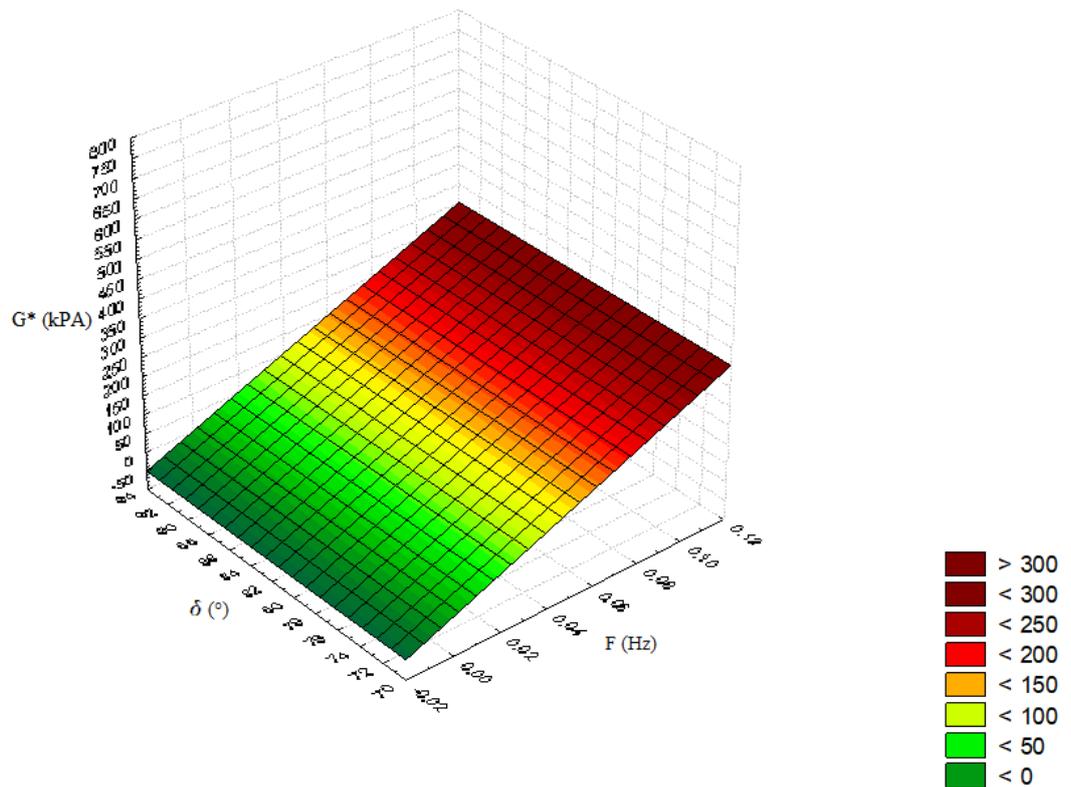


Figura 40 - Gráfico de G^* X δ X F do ligante 55/75.

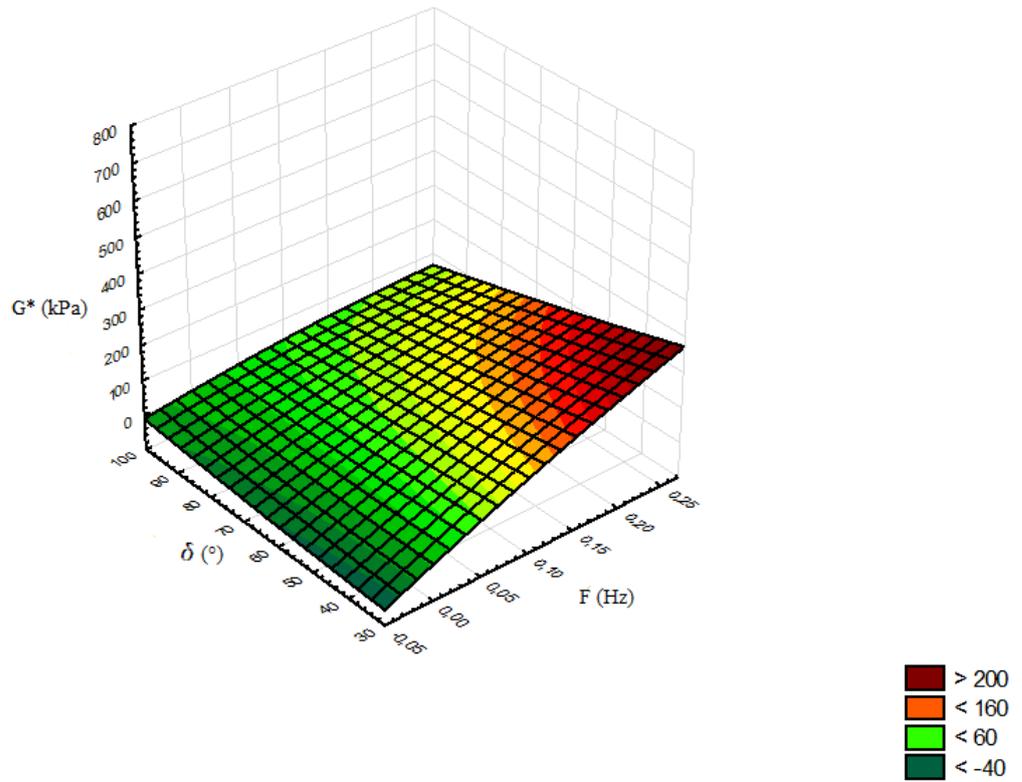
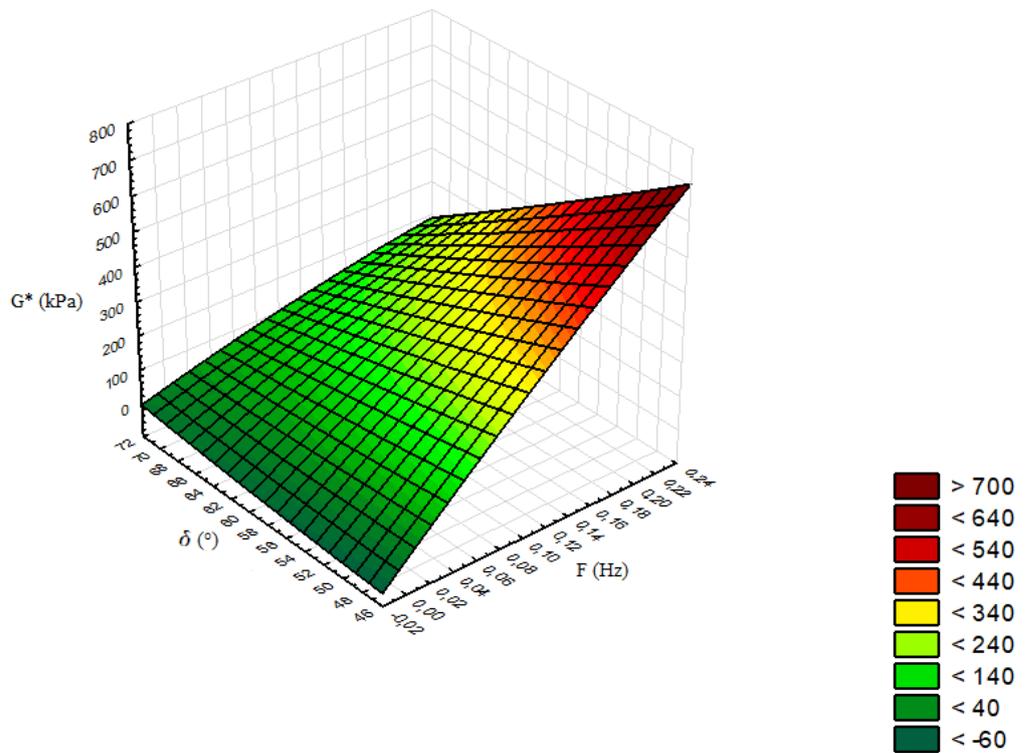


Figura 41 - Gráfico de G^* X δ X F do ligante M2.



De acordo com os resultados obtidos para o CAP 50/70, ao analisar o comportamento do $G^* \times F$, observa-se que, para valores elevados de δ (menor elasticidade), o G^* aumenta proporcionalmente ao aumento de F , entretanto, para menores valores de δ (maior elasticidade), o G^* diminui com o aumento de F . Analisando o comportamento de $G^* \times \delta$, em frequências menores (temperaturas mais elevadas), o δ apresenta pouca variação em relação ao aumento do G^* , contudo em frequências maiores (temperaturas mais baixas), o δ aumenta proporcionalmente ao aumento de G^* . Esse comportamento indica que, com a redução da temperatura, o ligante apresenta aumento de rigidez, todavia perde elasticidade. No gráfico, a região de cor vermelha representa o máximo desempenho em relação a rigidez e mínimo, em relação a elasticidade.

O ligante 55/75 e o M2 apresentaram aspectos semelhantes. Ao analisar o comportamento do $G^* \times F$, observa-se que, para valores elevados de δ (menor elasticidade), o G^* aumenta proporcionalmente ao aumento de F , para menores valores de x (maior elasticidade), o aumento de G^* com o aumento de F é mais expressivo. Analisando o comportamento do $G^* \times \delta$, em frequências menores (temperaturas mais elevadas), o δ apresenta pouca variação em relação ao aumento de G^* , contudo em frequências maiores (temperaturas mais baixas), o δ diminui com o aumento de G^* . Esse comportamento indica que, com a redução da temperatura, tanto a rigidez quanto a elasticidade do ligante apresentam melhorias. No gráfico, a região de cor vermelha representa o máximo desempenho do ligante em relação a rigidez e elasticidade.

Tanto o ligante 55/75 quanto o M2 apresentaram melhorias na rigidez e elasticidade com o aumento da temperatura em relação ao ligante de base. Entretanto, o M2 apresentou melhorias mais expressivas do G^* e do δ para uma mesma frequência, com valores que praticamente representavam o dobro dos valores do 55/75, demonstrando ser um asfalto de alto desempenho.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A **rigidez** do ligante asfáltico aumentou a medida que os teores de EMA-GMA e PPA aumentaram. Contudo, o PPA demonstrou ter maior influência no aumento da rigidez do que o EMA-GMA. Esse aumento de rigidez é benéfico por proporcionar maior resistência à deformações permanentes a altas temperaturas típicas de regiões de clima tropical.

Com o aumento do teor de PPA, a **elasticidade** do ligante asfáltico aumentou consideravelmente. Esse aumento de elasticidade é decorrente da reação química que ocorre entre o ligante e a combinação entre EMA-GMA, HDPE e PPA. Nesse contexto, o PPA atua como catalisador, acelerando e potencializando os efeitos dessa reação. Portanto, maiores teores de EMA-GMA e PPA proporcionam um ligante com melhor desempenho quanto a elasticidade, influenciando assim na melhoria da resistência à deformações permanentes.

Teores demasiadamente elevados de EMA-GMA e PPA podem levar a uma rigidez excessiva resultando num ligante gelificado. As amostras M3 e M6, ambas com 1,0% de PPA, tidas como gelificadas, não apresentaram acréscimo na resposta elástica em relação as outras e, a temperaturas mais elevadas, começaram a perder elasticidade. Também apresentaram viscosidades maiores que as especificadas o que pode ocasionar um revestimento não uniforme do agregado durante a construção de revestimentos asfálticos.

Para apresentar uma elevada **resistência a deformações permanentes**, o ligante asfáltico deve apresentar uma combinação de rigidez e elasticidade. Nesse contexto, observou-se que é necessário encontrar teores de EMA-GMA e PPA os quais forneçam o desempenho máximo em relação a essas propriedades sem gerar gelificação ao ligante asfáltico.

O uso isolado do PPA não influencia na melhoria da **resistência ao envelhecimento** do ligante asfáltico, podendo até influenciar negativamente. Todavia, o uso do PPA como catalisador em combinação com o EMA-GMA e o HDPE apresentou melhoria dessa propriedade em relação ao ligante de base e ao 55/75 devido a reação química que ocorre entre o ligante e os aditivos.

O aumento do teor de PPA contribui para o aumento da **vida de fadiga** em relação ao ligante de base e ao 55/75, contudo este aumento demonstra-se mais expressivo em baixos níveis de deformação do que em altos, tendo em vista que o aumento do teor de PPA também aumenta o parâmetro “B” o qual indica a sensibilidade do ligante asfáltico à variação de amplitude de deformação.

O M2, com 1,8% EMA-GMA + 0,3% HDPE + 0,5% PPA, foi indicado como teor ótimo, visto que demonstrou ser um asfalto de alto desempenho por apresentar valores elevados de rigidez e elasticidade, influenciando numa elevada resistência à deformações permanentes, sem levar o ligante a gelificar. Também apresentou os melhores resultados em relação a susceptibilidade térmica, estabilidade à estocagem e o melhor comportamento quanto a estabilidade ao envelhecimento, podendo ser uma excelente alternativa para substituição de ligantes modificados com SBS.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São feitas as seguintes sugestões para o aprofundamento do estudo realizado nesta pesquisa:

- Identificar as proporções das frações SARA dos ligantes antes e após modificação por meio de cromatografia de camada fina e estudar a influência de cada fração na melhoria das propriedades reológicas;
- Analisar os processos de reação dos ligantes modificados com EMA-GMA + HDPE + PPA por meio de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR;
- Efetuar análises termogravimétricas dos ligantes antes e após modificação;
- Realizar o envelhecimento à longo prazo dos ligantes antes e após modificação por meio do equipamento PAV para verificar sua influência nas propriedades reológicas;
- Executar o ensaio de MSCR com dois pares diferentes de tempos de fluência e recuperação nos ligantes asfálticos antes e após modificação – tempo de fluência de 1 s e recuperação de 9 s (1/9 s), e tempo de fluência de 2 s e recuperação de 18 s (2/18 s) – para analisar o impacto da mudança nos tempos de carga e descarga nas propriedades reológicas;
- Realizar o ensaio de curva mestra para os ligantes antes e após a modificação utilizando diferentes temperaturas de referência;
- Executar a construção de um trecho experimental utilizando o ligante asfáltico modificado com o teor ótimo indicado, 1,8% EMA-GMA + 0,3% HDPE + 0,5% PPA, para análise do desempenho em campo.

REFERÊNCIAS

AASHTO TP 101:2012 Standard method of test for estimating fatigue resistance of asphalt binders using the linear amplitude sweep. Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, DC. 2012.

AASHTO MP 19:2010 Standard specification for performance- graded asphalt binder using multiple stress creep recovery (MSCR) test. Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, DC. 2012.

AASHTO TP 70:2013 Standart method of test for Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) test of asphalt binder using a Dynamic Shear Rheometer (DSR). Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, DC. 2013.

AASHTO M 320:2017 Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder. Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, DC. 2017.

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

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

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

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE PETRÓLEO – ANP. N°32. Especificações dos cimentos asfálticos de petróleo modificados por polímero SBS. 2010.

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

ASTM D3381 / D3381M-13, Standard Specification for Viscosity-Graded Asphalt Cement for Use in Pavement Construction, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

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

ASTM D946/D946M-15 Standart Specification for Penetration-Graded Asphalt Binder for Use in Pavement Construction, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM D6816-11(2016), Standard Practice for Determining Low-Temperature Performance Grade (PG) of Asphalt Binders, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

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

ASTM D2493 / D2493M-16, Standard Practice for Viscosity-Temperature Chart for Asphalt Binders, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM D7643-16 Standard Practice for Determining the Continuous Grading Temperatures and Continuous Grades for PG Graded Asphalt Binders, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

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

BAHIA, H. U. Characterization of modified asphalt binders in superpave mix design. NCHRP Report 459. **Transportation Research Board**, Washington, D.C. 2001.

BERNUCCI L. B., MOTTA, L. M. G., CERATTI J. A. P., SOARES J. B. **Pavimentação Asfáltica: formação básica para engenheiros**. 3 ed. Rio de Janeiro: ABEDA, 2010.

BRINGEL, R.M. **Estudo químico e reológico de ligantes asfálticos modificados por polímeros e aditivos**. Dissertação (Mestrado). Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2007.

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

CARDONE, F.; FERROTI, G.; FRIGIO, F.; CANESTRARI, F. Influence of polymer modification on asphalt binder dynamic and steady flow viscosities. **Constructions and Building Materials**, v. 71, p. 435-443. 2014.

DEHOUCHE, N.; KACI, M.; MOKHTAR, K.A. Influence of termo-oxidative aging on chemical composition and physical properties of polymer modified bitumens. **Construction and Building Materials**, v. 26, p. 350-356. 2012.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM DNER-ME 384/99. Estabilidade ao armazenamento de asfalto polímero. Rio de Janeiro, 1999.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM DNER-ES 385/99. Pavimentação – concreto asfáltico com asfalto polímero. Rio de Janeiro, 1999.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES DNIT – EM 095/2006. Cimentos asfálticos de petróleo – Especificação de material. Rio de Janeiro, 2006.

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

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

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

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES DNIT – EM 129/2010. Cimento asfáltico de petróleo modificado por polímero elastomérico – Especificação de material. Rio de Janeiro, 2010.

DOMINGOS, M. D. I.; PAMPLONA, T. F.; FAXINA, A. L.; GIGANTE, A. C. Viscosidade Rotacional de Ligantes Asfálticos Modificados de Mesmo Grau de Desempenho. **Revista Transportes**, v. 20, p. 15-22. 2012.

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

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

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

FU, H.; XIE, L.; DOU, D.; LI, L.; YU, M.; YAO, S. Storage stability and compatibility of asphalt binder modified by SBS graft copolymer. **Construction and Building Materials**, v. 21, p. 1528-1533. 2007.

GAMA, D. A. **Avaliação do potencial do uso do etileno acetato de vinila (eva) descartado pela indústria calçadista em misturas asfálticas**. Dissertação (Mestrado). Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2013.

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

GAMA, D. A. **Efeito da Adição de Polímeros Reativo, Não-Reativo e Ácido Polifosfórico e Suas Combinações nas Propriedades de Ligantes Asfálticos**. Tese (Doutorado). Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2016.

GAMA, D. A.; YAN, Y.; RODRIGUES, J.K.G.; ROQUE, R. Optimizing the use of reactive terpolymer, polyphosphoric acid and high-density polyethylene to achieve asphalt binders with superior performance. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 522-529. 2018.

GE, D.; YAN, K.; YOU, L.; WANG, Z. Modification mechanism of asphalt modified with sasobit and polyphosphoric acid (PPA). **Construction and Building Materials**, v. 143, p. 419-428. 2017.

HINTZ, C. **Understanding mechanics leading to asphalt binder Fatigue**. Dissertation (Doctorate degree). University of Wisconsin-Madison, 2012.

JAROSZEK, H. Polyphosphoric acid (PPA) in road asphalts modification. **Science Technique**, v. 66, n. 12, p. 1340-1345. 2012.

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

JAVID, M.A. Effect of polymer modification on rheological properties of asphalt. **Journal of Civil Engineering Research**, v. 6, n. 3, p. 55-60. 2016.

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

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

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

KANABAR, N. **Comparison of ethylene terpolymer, styrene butadiene, and polyphosphoric acid type modifiers for asphalt cement**. Dissertation (Master's degree). Kingston: Queens University, 2010.

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

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

KEYF, S. The modification of bitumen with styrene-butadiene-styrene, ethylene vinyl acetate and varying de amount of reactive ethylene terpolymer. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 50, n. 3, p. 241-255. 2018.

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

MARINHO, P.G.T. **Avaliação reológica de ligantes asfálticos modificados com nanopartículas de dióxido de titânio**. Dissertação (Mestrado). Campina Grande: UFCG, 2017.

MASCE, P.E.; SAEED, M.; AHMED, P.E.; MASCE, A. Performance evaluation of Elvaloy as a fuel-resistant polymer in asphaltic concrete airfield pavements. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 10. 2017.

MELLO, M.S. **Avaliação das propriedades reológica e mecânica de ligantes e misturas asfálticas irradiadas**. Tese (Doutorado). Rio de Janeiro: UFRJ, 2014.

MUNERA, J.C.; OSSA, E.A. Polymer modified bitumen: Optimization and selection. **Materials and Design**, v. 62, p. 91-97. 2014.

NAVARRO, F.J.; PARTAL, P.; GARCÍA-MORALES, M.; MARTÍN-ALFONSO, M.J.; MARTÍNEZ-BOZA, F.; GALLEGOS, C.; BORDADO, J.C.M.; DIOGO, A.C. Bitumen modification with reactive and non-reactive (virgin and recycled) polymers: A comparative analysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, p. 458-464. 2009.

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

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

PEREIRA, G.S.; MORALES, A.R. Modification of thermal and rheological behavior of asphalt binder by the addition of an ethylene-methyl acrylate-glycidyl metacrylate terpolymer and polyphosphoric acid. **Polímeros**, v. 27, n. 4, p. 298-308. 2017.

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

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

ROSSI, C.O.; SPADAFORA, A.; TELTAYEV, B.; IZMAILOVA, G.; AMERBAYEV, Y.; BORTOLOTTI, V. Polymer modified bitumen: Rheological properties and structural characterization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 480, p. 390-397. 2015.

SENGOZ, B.; TOPAL, A.; ISIKYAKAR, G. Morphology and image analysis of polymer modified bitumens. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 1986-1992. 2009.

SHIRODKAR, P.; MEHTA, Y.; NOLAN, A.; DAHM, K.; DUSSEAU, R.; MCCARTHY, L. Characterization of creep and recovery curve of polymer modified binder. **Construction and Building Materials**, v. 34, p. 504-511. 2012.

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

SINGH, D.; ASHISH, P.K.; KATAWARE, A.; HABAL, A. Evaluating performance of PPA-and-Elvaloy-modified binder containing WMA additives and lime using MSCR and LAS tests. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 8. 2017.

SINGH, D.; HABAL, A.; ASHISH, P.K.; KATAWARE, A. Evaluating suitability of energy efficient and anti-stripping additives for polymer and polyphosphoric acid modified asphalt binder using surface free energy approach. **Construction and Building Materials**, v. 158, p. 949-960. 2018.

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

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

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

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

YAN, K.; HE, W.; CHEN, M.; LIU, W. Laboratory investigation of waste tire rubber and amorphous poly alpha olefin modified asphalt. **Construction and Building Materials**, v. 129, p. 256-265. 2016.

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

ZHANG, F.; YU, J.; HAN, J. Effects of thermal oxidative ageing on dynamic viscosity, TG/DTG, DTA and FTIR of SBS/sulfur-modified asphalts. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 129-137. 2011.

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

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

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