ADALBERTO LEANDRO FAXINA

Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha

Tese apresentada ao Departamento de Transportes da
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de Doutor em
Engenharia Civil.

Área de concentração: Infra-estrutura de Transportes

Orientador: Prof. Assoc. Manoel Henrique Alba Sória

v.1

São Carlos
2006

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

F286e 2v	<p data-bbox="333 1451 1158 1585">Faxina, Adalberto Leandro Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto- borracha / Adalberto Leandro Faxina; orientador Manoel Henrique Alba Sória. -- São Carlos, 2006.</p> <p data-bbox="333 1641 1158 1720">Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Engenharia de Transportes -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.</p> <p data-bbox="333 1776 1158 1881">1. Ligantes asfálticos modificados. 2. Asfalto- borracha. 3. Propriedades reológicas. 4. Envelhecimento. 5. Experimentos com misturas. 6. Superfície de resposta. I. Título.</p>
-------------	---

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **ADALBERTO LEANDRO FAXINA**

Tese defendida e julgada em 15-12-2006 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Associado **MANOEL HENRIQUE ALBA SÓRIA (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP) APROVADO

Prof. Dr. **GLAUCO TÚLIO PESSA FABBRI**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP) APROVADO

Prof.^a Associada **LIEDI LEGI BARIANI BERNUCCI**
(Escola Politécnica/USP) aprovado

Dr.^a **LENI FIGUEIREDO MATHIAS LEITE**
(PETROBRAS/Rio de Janeiro) aprovado

Prof.^a Dr.^a **MÁRCIA ELISA SOARES ECHEVESTE**
(Universidade Federal do Rio Grande do Sul/UFRGS) APPROVADO

b/ Prof. Associado **EIJI KAWAMOTO**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
em Engenharia de Transportes

Prof.^a. Titular **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela misericórdia, o amor, o conhecimento, a força espiritual e a motivação que tem me concedido nos últimos anos.

Ao Prof. Manoel Henrique Alba Sória, pela orientação, apoio, incentivo, amizade e confiança em mim depositada ao longo do desenvolvimento da tese, sem os quais certamente esse trabalho não teria se concretizado.

Aos meus pais, Antonio Renê Faxina e Geny Aparecida Camilli Faxina, pelo apoio constante e incentivo.

Aos diretores, professores e alunos da Brahma Kumaris World Spiritual University, pelos ensinamentos sublimes que até hoje têm me proporcionado tantos benefícios pessoais e pela oportunidade que têm me dado de criar uma visão mais positiva da vida e de compartilhá-la com o mundo.

À Enga. Beatrix de Villa Nery Martgnoni, pela idéia que gerou essa tese.

À Enga. Leni Figueiredo Mathias Leite, pela co-orientação formidável, pelas oportunidades criadas no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras em relação à preparação de amostras e realização de ensaios, pelas coautorias nos artigos, e também pela amizade, disponibilidade, paciência e incentivo constantes.

À Estatística Creuza Sayuri Tahara, pela orientação na área de estatística, pelo acompanhamento, apoio e incentivo constantes, e também pela amizade e companheirismo em todos os momentos da tese.

Ao Prof. Glauco Túlio Pessa Fabbri pela amizade, incentivo e apoio constantes.

À SIX-Petrobras, em nome do Eng. Luiz Novick, pelo fornecimento do resíduo de óleo de xisto e pelo empréstimo do misturador de alto cisalhamento.

À Reduc-Petrobras, pelo fornecimento do CAP 30/45.

À Artgoma S.A., em nome do Sr. Cláudio Grell, pelo fornecimento do pó de pneu.

Ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. M. de Mello (Cenpes-Petrobras), em nome das Engas. Vânia Periquito Vidal Miguel e Leni Figueiredo Mathias Leite, pela disponibilização de equipamentos para a preparação das amostras e para a realização de ensaios.

Ao Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros (NRPP) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (Ufscar), em nome da Prof. Rosário E. S. Bretas, pela disponibilização de equipamentos de laboratório.

À Fapesp, pela concessão da bolsa de doutorado.

Aos colegas do Cenpes, Luis Alberto Hermann do Nascimento e Cristina Pontes Bittencourt, pelas oportunidades criadas e o apoio e amizade constantes, Adriana Tinoco Martins, Mariana Guarany's Macedo Viana e Luiz Rosa Silva Filho, pelo apoio e treinamento na preparação de amostras e realização de ensaios, e também pela amizade e companheirismo constantes, à Áurea Canuto da Silva, pela amizade e apoio constantes, e ao Sérgio do Nascimento pelo apoio nas atividades de laboratório e também pelo companheirismo e amizade.

Aos professores do Departamento de Transportes da EESC-USP, pelas oportunidades, pela amizade, consideração e apoio constantes.

Aos colegas de pós-graduação Marilda Serra Ávalos, Suely Barrozo, João Motta, Ary Ferreira, Benedito Coutinho Neto, Ana Paula Furlan, Ana Paula Larocca, Fabiana Arruda, Lílían Thais de Gouveia, Adriana Goulart, Antonio Carlos Dinato, Cira Pitombo, Marcus Vinícius Seráphico, Mateus Araújo e Silva, Bruno Bertocini, Karênina Teixeira, Wesley Novais, Mário Garrido, Cida Cristina de Souza Moraes, Rogério Lemos Ribeiro, Francis Kakuda, Helio Marcos Viana, Marcelo Takeda, Adson Viana e Marta Pereira da Luz, pelo tanto de coisas boas que compartilharam comigo nesses últimos anos.

Aos funcionários do Departamento de Transportes da EESC-USP: às secretárias da pós-graduação, Heloísa Morgado Belo e Elizabeth Ortega, às secretárias da graduação, Sueli L. Chinaglia, Antonia Magaly M. César, Lílían Rossi e mais recentemente Alexandre R. de Oliveira, ao técnico em informática Antonio Carlos Mariano e ao desenhista Vicente Daló, aos técnicos de laboratório, Antonio Carlos Gigante, João Pereira Filho, Paulo Toyama e Paulo Sérgio Batista pela amizade e bom humor.

Ao Sr. Vicente R. Daló, pelo esmero e capricho na confecção das ilustrações da tese.

À Profa. Mariana Cúri, pelo apoio na modelagem estatística.

À Elena Luzia Palloni Gonçalves, pelo assessoria na formatação da tese e na revisão das referências bibliográficas.

As the mind, the world.

BapDada

RESUMO

FAXINA, A. L. **Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha**. 2006. 648 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

Ligante asfáltico e borracha moída de pneus são materiais, na maioria das vezes, de difícil compatibilização, exigindo a adição de produtos químicos que facilitem a dispersão e a incorporação da borracha, como, por exemplo, os óleos extensores. A presente pesquisa tem por objetivo verificar a hipótese de que o resíduo de óleo de xisto, por se tratar de um óleo aromático, presta-se bem como óleo extensor de borracha, permitindo, inclusive, a adição de teores de borracha maiores que os normalmente incorporados aos ligantes asfálticos na ausência de óleos extensores. A tentativa de verificação de tais hipóteses foi efetuada por meio de uma programação laboratorial dividida em duas etapas. A primeira englobou uma investigação sobre o efeito da borracha moída e do resíduo de óleo de xisto sobre características físicas de 27 ligantes asfálticos, a fim de modelar diversas propriedades reológicas desses materiais, tendo como variáveis previsoras as porcentagens de componentes e as variáveis de processo. Na segunda etapa, foram estudados 8 ligantes asfálticos, a fim de obter dados para a validação dos modelos definidos na primeira etapa e também para a modelagem de propriedades não contempladas na primeira fase. Em ambas as fases, o planejamento dos experimentos foi efetuado empregando a técnica estatística de experimentos com misturas. A caracterização física dos ligantes asfálticos foi efetuada por meio de ensaios tradicionais (ponto de amolecimento, penetração e resiliência) e da especificação Superpave (viscosidade aparente, balanço de massa, cisalhamento dinâmico e fluência na flexão), em ligantes virgens e submetidos às práticas de envelhecimento a curto e longo prazos indicadas pela especificação Superpave (RTFOT e PAV). Ensaio de estabilidade à estocagem também foram realizados. Há evidências de que o resíduo de óleo de xisto pode ser empregado como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha, porém a seleção das concentrações adequadas dos componentes (asfalto, borracha e resíduo de óleo de xisto) depende do monitoramento de propriedades reológicas nas temperaturas de ocorrência dos principais defeitos do pavimento na região de implantação da rodovia.

Palavras-chave: resíduo de óleo de xisto, ligantes asfálticos modificados, asfalto-borracha, propriedades reológicas, envelhecimento, experimentos com misturas, superfície de resposta

ABSTRACT

FAXINA, A. L. **Study of the technical viability of using shale-oil residue as extender oil in asphalt-rubber binders.** 2006. 648 f. Thesis (Doctoral) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

Asphalt binder and crumb rubber from discarded tires are materials that, most of time, are not compatible, requiring the addition of chemical products to facilitate the dispersion and incorporation of rubber particles as, for example, the extender oils. This research aims at evaluating the hypothesis that the shale-oil residue, once it is an aromatic oil, may be used as an extender oil for asphalt-rubber binders, allowing the incorporation of crumb-rubber proportions even higher than those usually added to asphalt binders without extender oils. The effort to verify these hypotheses was made by means of a laboratorial program divided in two steps. In the first step an investigation was carried out to assess the effects of crumb rubber and shale-oil residue on physical characteristics of twenty seven asphalt binders, in order to model rheological properties of these materials, using the component proportions and the process variables as predictor variables. In the second step, eight asphalt binders were studied, to obtain data to validate the original models and to model some properties that were not monitored in the first step. In both steps, the experiment was designed using the statistical technique of experiments with mixtures. The physical characterization of the asphalt binders was performed using traditional tests (softening point, penetration and resilience) and those of Superpave specification (apparent viscosity, mass loss, dynamic shear and flexural creep), with materials in three conditions: virgin, short-term aged (RTFOT) and long-term aged (PAV). Storage stability tests were also performed. There are evidences that the shale-oil residue can be used as an extender oil in asphalt-rubber binders, but the selection of the adequate concentrations of the components (asphalt, rubber and oil) depends on the measurement of rheological properties in the temperatures at which the main pavements distresses occurs in the place the road will be constructed.

Key-words: shale-oil residue, modified asphalt-binders, asphalt-rubber, rheological properties, aging, experiments with mixtures, response surface

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	Comportamento do mesmo material sob diferentes tempos de ensaio e de observação (a) elástico e (b) viscoso.....	55
Figura 2.2	Comportamento ideal dos materiais (a) elástico, (b) viscoso e (c) viscoelástico, no ensaio de fluência.....	55
Figura 2.3	Caracterização reológica em regime oscilatório de cisalhamento, empregando geometria de placas paralelas.....	63
Figura 2.4	Parâmetros reológicos obtidos em regime oscilatório de cisalhamento.....	64
Figura 2.5	Representação vetorial das relações entre G^* , G' , G'' e δ	66
Figura 2.6	Limites de tensão na região de viscoelasticidade linear em função de G^* para os ligantes asfálticos não-modificados do SHRP. [Adaptado de Anderson et al. (1994)].....	67
Figura 2.7	Comportamento reológico típico de ligantes asfálticos: (a) curvas-mestre (frequência) e (b) curvas isócronas (temperatura). [Adaptado de Bahia e Anderson (1995)].....	69
Figura 2.8	Curvas de fluxo, apresentando os diferentes comportamentos tensão-deformação de fluidos.....	75
Figura 2.9	Relações típicas entre viscosidade, taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento para um líquido não-newtoniano pseudoplástico. [Fonte: Barnes et al. (1989)].....	76
Figura 2.10	Curvas de deflexão na fluência na flexão para o ligante asfáltico AAM-1 do SHRP na condição virgem, para tempo de imersão de 2 h. [Adaptado de Bahia et al. (1992)].....	82
Figura 2.11	Curvas de rigidez em fluência na flexão para o ligante asfáltico AAM-1 do SHRP na condição virgem, para tempo de imersão de 2 h. [Adaptado de Bahia et al. (1992)].....	82
Figura 2.12	Curvas-mestre para os ligantes asfálticos do SHRP, na condição virgem, para tempo de imersão de 2 h. [Adaptado de Bahia et al. (1992)].....	83
Figura 2.13	Fatores de deslocamento para a temperatura dos ligantes asfálticos do SHRP, na condição virgem, para tempo de imersão de 2 h. [Adaptado de Bahia et al. (1992)].....	84
Figura 2.14	Curvas-mestre dos ligantes asfálticos do SHRP, na temperatura de referência de -15°C e para tempo de imersão de 2 h. [Adaptado de Bahia et al. (1992)].....	85

Figura 2.15	Influência do envelhecimento sobre a curva-mestre de fluência para o ligante asfáltico AAC-1 do SHRP. [Adaptado de Bahia et al. (1992)].....	86
Figura 2.16	Influência do envelhecimento sobre as funções de deslocamento da temperatura para o ligante asfáltico AAC-1 do SHRP. [Adaptado de Bahia et al. (1992)].....	86
Figura 2.17	Variação do índice de envelhecimento com o tempo de carregamento, para temperatura de referência de -15°C e tempo de imersão de 2 h. [Adaptado de Bahia et al. (1992)].....	87
Figura 2.18	Influência do endurecimento físico nas curvas-mestre do ligante asfáltico AAF-1 do SHRP, para temperatura de referência de -15°C. [Adaptado de Bahia et al. (1992)].....	88
Figura 2.19	Variações da taxa de cisalhamento e cálculo da viscosidade no ensaio de fluência. [Fonte: Anderson et al. (1991)].....	91
Figura 2.20	Variação do índice reológico (R) com o envelhecimento em laboratório, para ligantes asfálticos do SHRP. [Adaptado de Anderson et al. (1991)].....	97
Figura 2.21	Valores de PI, PVN e VTS para os ligantes asfálticos do SHRP. [Adaptado de Anderson et al. (1991)].....	98
Figura 2.22	Relação entre a dependência da temperatura e o desempenho de pavimentos. [Fonte: Anderson e Kennedy (1993)].....	98
Figura 2.23	Curvas isócronas da rigidez, medida e estimada pelo nomograma de van der Poel (1954), asfaltos AAG-1 (topo) e AAK-1 (base) do SHRP. [Adaptado de Anderson et al. (1991)].....	102
Figura 2.24	Alterações nas curvas-mestre para o ligante asfáltico AAD-1 do SHRP, em função do nível de envelhecimento. [Adaptado de Anderson et al. (1991)].....	103
Figura 2.25	Curva-mestre de rigidez e parâmetros do ensaio de flexão em viga. [Fonte: Anderson e Kennedy (1993)].....	115
Figura 2.26	Efeito dos modificadores sobre a deformação na ruptura com base em ensaios de tração direta. [Fonte: Anderson e Kennedy (1993)].....	116
Figura 2.27	Efeito do envelhecimento sobre a curva-mestre de um ligante asfáltico. [Fonte: Anderson e Kennedy (1993)].....	117
Figura 2.28	Curvas-mestre de um ligante asfáltico na condição virgem, envelhecido no PAV e recuperado de uma seção, quatro anos após a construção. [Adaptado de Anderson e Kennedy (1993)].....	118
Figura 2.29	Comportamento reológico típico de ligantes asfálticos virgens e envelhecidos em campo quanto aos principais defeitos dos pavimentos. [Fonte: Bahia e Anderson (1995)].....	119
Figura 2.30	Valores de G^* e δ para temperaturas de 72 a 82°C. [Adaptado de Bahia e Anderson (1995)].....	123

Figura 2.31	Valores de viscosidade e $G^*/\sin\delta$, a 60°C. [Adaptado de Bahia e Anderson (1995)].....	123
Figura 2.32	Relação entre G^* e δ , a 25°C, para ligantes asfálticos envelhecidos no PAV. [Adaptado de Bahia e Anderson (1995)].....	125
Figura 2.33	Relação entre valores de penetração de ligantes asfálticos não envelhecidos e valores de $G^*\sin\delta$ (a) antes e (b) após PAV, à 25°C. [Adaptado de Bahia e Anderson (1995)].....	126
Figura 2.34	Relação entre rigidez e taxa de relaxação, a 60 s, para ligantes asfálticos envelhecidos no PAV. [Adaptado de Bahia e Anderson (1995)].....	128
Figura 2.35	Relações entre valores de rigidez e taxa de relaxação, a 60 s, -10°C, e de penetração, a 4°C. [Adaptado de Bahia e Anderson, 1995].....	129
Figura 2.36	Relações entre a deformação na ruptura medida a -10°C e 1mm/min e a penetração a 4°C. [Adaptado de Bahia e Anderson (1995)].....	130
Figura 2.37	G^* versus número de ciclos, com o procedimento para determinar N_f . [Adaptado de Shenoy (2002)].....	136
Figura 3.1	Efeito dos componentes solúveis e não-solúveis da borracha sobre as funções viscoelásticas dos ligantes asfálticos, a -10 e 75°C. [Adaptado de Navarro et al. (2002)].....	150
Figura 3.2	Fenômenos verificados no desenvolvimento da interação asfalto-borracha. [Adaptado de Abdelrahman (1996)].....	162
Figura 3.3	Monitoramento da viscosidade durante o desenvolvimento da interação asfalto-borracha. [Adaptado de Abdelrahman (1996)].....	162
Figura 3.4	Aumento percentual com o tempo de cura da massa das partículas de borracha em diferentes concentrações de ligante asfáltico modificado com SBS, a 155°C. [Adaptado de Airey et al. (2002)].....	165
Figura 3.5	Absorção de ligante asfáltico modificado com SBS, a 155°C, em função do tempo, para diferentes concentrações de borracha. [Adaptado de Airey et al. (2002)].....	166
Figura 3.6	Relação entre o aumento percentual em massa das partículas de borracha curadas a diferentes concentrações de ligante asfáltico modificado com SBS, a 155°C, e o percentual de ligante asfáltico absorvido. [Adaptado de Airey et al. (2002)].....	167
Figura 3.7	Curvas-mestre de G^* do ligante asfáltico residual, modificado com polímero SBS, na temperatura de referência de 35°C. [Adaptado de Airey et al. (2002)].....	167
Figura 3.8	Curvas-mestre de δ do ligante asfáltico residual, modificado com polímero SBS, na temperatura de referência de 35°C. [Adaptado de Airey et al. (2002)].....	168
Figura 3.9	Características do envelhecimento RTFOT de asfaltos-borracha com borracha fina. [Fonte: McGennis (1995)].....	170
Figura 4.1	Simplex formado pelos três componentes e espaço amostral com restrições.....	176
Figura 4.2	Espaço amostral com restrições e misturas escolhidas.....	177

Figura 4.3	Projeto final da primeira fase do experimento, com detalhamento das misturas escolhidas e das submetidas às variáveis de processo.....	179
Figura 4.4	Simplex formado pelos três componentes e espaço amostral com restrições, para a segunda fase do experimento.....	180
Figura 4.5	Projeto final das misturas da segunda fase do experimento.....	180
Figura 4.6	Curva granulométrica da borracha.....	183
Figura 4.7	Misturador de alto cisalhamento da marca Silverson, modelo L4RT, empregado na confecção das misturas “asfalto-borracha” e “asfalto-borracha-óleo”.....	185
Figura 4.8	Misturador de baixo cisalhamento da marca Labortechnik, modelo RW20, empregado na confecção das misturas “asfalto-óleo” e detalhe da haste.....	186
Figura 4.9	Estufa de filme fino rotativo marca Despatch, modelo RTFOT.....	186
Figura 4.10	Estufa de filme fino rotativo (RTFOT) marca James Cox e Sons, modelo CS 325-A e detalhamento do carrossel, do posicionamento dos frascos e do jato de ar.....	187
Figura 4.11	Estufa de vaso pressurizado (PAV) marca Prentex, modelo 9300 e detalhamento do vaso de pressão, do raque e dos pratos.....	188
Figura 4.12	Viscosímetro Brookfield (a) modelo DV II e Thermosel e (b) modelo DV III Ultra.....	188
Figura 4.13	Equipamentos para ensaio de ponto de amolecimento (a) marca ISL modelo RB 36 e (b) marca Herzog, modelo HRB 75.....	189
Figura 4.14	Equipamento para ensaios de penetração e de resiliência, marca Humboldt, e dispositivos para ensaios de penetração (agulha) e de resiliência (haste com esfera na ponta).....	190
Figura 4.15	Reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), marca TA Instruments, modelo CSA 100 e detalhamento do banho e da geometria de placas paralelas.....	191
Figura 4.16	Reômetro de flexão em viga, marca Cannon, modelos Thermoelectric Bending-beam Rheometer e Bending Beam Rheometer e dispositivos para calibração.....	192
Figura 5.1.	Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da mistura 100-0-0/x-x.....	212
Figura 5.2.	Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da mistura 80-11-9 para cada combinação das variáveis de processo.....	212
Figura 5.3.	Viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento da mistura 78-22-0 para as variáveis de processo	213
Figura 5.4.	Viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento da mistura 71-11-18 para as variáveis de processo.....	213
Figura 5.5.	Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da mistura 69-22-9 para cada combinação das variáveis de processo.....	214

Figura 5.6.	Viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento da mistura 60-22-18 para as combinações das variáveis de processo.....	214
Figura 5.7.	Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da mistura 89-11-0 para cada combinação das variáveis de processo.....	215
Figura 5.8.	Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da mistura 91-0-9/135-20....	216
Figura 5.9.	Coeficiente “n” da lei das potências para as três temperaturas de ensaio.....	217
Figura 5.10.	Comparativo da viscosidade a $6,8\text{ s}^{-1}$ nas três temperaturas de ensaio.....	217
Figura 5.11.	Varredura de frequência da amostra 89-11-0/170-90.....	222
Figura 5.12.	Viscosidade aparente das amostras da segunda fase do experimento, a $6,8\text{ s}^{-1}$ e $150^{\circ}\text{C}.$	225
Figura 6.1.	Comparativo das temperaturas de usinagem pelos três critérios adotados.....	291
Figura 6.2.	Comparativo das temperaturas de compactação pelos três critérios adotados.....	291
Figura 7.1.	Representação esquemática do efeito de algumas restrições de especificações de ligantes asfálticos sobre a seleção de composições asfalto-borracha-óleo adequadas..	298
Figura D.1	Gráfico de efeitos de componentes para o ponto de amolecimento de amostras virgens, conforme modelo B.1, segundo combinações das variáveis de processo.....	395
Figura D.2	Gráfico de efeitos de componentes para o ponto de amolecimento das amostras RTFOT, conforme modelo B.2, segundo combinações das variáveis de processo.....	396
Figura D.3	Gráfico de efeitos de componentes para o ponto de amolecimento amostras PAV, conforme modelo B.3, segundo combinações das variáveis de processo.....	397
Figura D.4	Gráfico de efeitos de componentes para diferença entre PA RTFOT e virgem, conforme modelo B.4, segundo combinações das variáveis de processo.....	398
Figura D.5	Gráfico de efeitos dos componentes para diferença entre PA (RTFOT+PAV) e RTFOT, conforme modelo B.5, segundo as combinações das variáveis de processo.....	399
Figura D.6	Gráfico de efeitos dos componentes para diferença entre PA (RTFOT+PAV) e virgem, conforme modelo B.6, segundo as combinações das variáveis de processo.....	400
Figura D.7	Gráfico de efeitos dos componentes para a penetração virgem, conforme modelo B.7, segundo as combinações das variáveis de processo.....	401
Figura D.8	Gráfico de efeitos dos componentes para a penetração RTFOT, conforme modelo B.8, segundo as combinações das variáveis de processo.....	402
Figura D.9	Gráfico de efeitos dos componentes para a penetração RTFOT+PAV, conforme modelo B.9, segundo as combinações das variáveis de processo.....	403
Figura D.10	Gráfico de efeitos dos componentes para a penetração RTFOT/virgem, conforme modelo B.10, segundo as combinações das variáveis de processo.....	404
Figura D.11	Gráfico de efeitos dos componentes para penetração (RTFOT+PAV)/virgem, conforme modelo B.11, segundo combinações das variáveis de processo.....	405

Figura D.12	Gráfico de efeitos dos componentes para penetração (RTFOT+PAV)/RTFOT, conforme modelo B.12, segundo combinações das variáveis de processo.....	406
Figura D.13	Gráfico de efeitos dos componentes para o balanço de massa, conforme modelo B.13, segundo as combinações das variáveis de processo.....	407
Figura D.14	Gráfico de efeitos de componentes para a resiliência de misturas virgens, conforme modelo B.14, segundo as combinações das variáveis de processo.....	408
Figura D.15	Gráfico de efeitos de componentes para a rigidez a temperaturas baixas, conforme modelo B.15, segundo as combinações das variáveis de processo.....	409
Figura D.16	Gráfico de efeitos dos componentes para a taxa de relaxação, conforme modelo B.16, segundo as combinações das variáveis de processo.....	410
Figura D.17	Gráfico de efeitos dos componentes para G^* virgem a 52°C, conforme modelo B.17, segundo as combinações das variáveis de processo.....	411
Figura D.18	Gráfico de efeitos de componentes para G^* virgem a 58°C, conforme modelo B.18, segundo combinações das variáveis de processo.....	412
Figura D.19	Gráfico de efeitos de componentes para G^* virgem a 64°C, conforme modelo B.19, segundo combinações das variáveis de processo.....	413
Figura D.20	Gráfico de efeitos de componentes para G^* virgem a 70°C, conforme modelo B.20, segundo combinações das variáveis de processo.....	414
Figura D.21	Gráfico de efeitos de componentes para G^* virgem a 76°C, conforme modelo B.21, segundo combinações das variáveis de processo.....	415
Figura D.22	Gráfico de efeitos de componentes para G^* virgem a 82°C, conforme modelo B.22, segundo combinações das variáveis de processo.....	416
Figura D.23	Gráfico de efeitos de componentes para G^* virgem a 88°C, conforme modelo B.23, segundo combinações das variáveis de processo.....	417
Figura D.24	Gráfico de efeitos dos componentes para δ virgem a 52°C, conforme modelo B.24, segundo as combinações das variáveis de processo.....	418
Figura D.25	Gráfico de efeitos de componentes para δ virgem a 58°C, conforme modelo B.25, segundo combinações das variáveis de processo.....	419
Figura D.26	Gráfico de efeitos de componentes para δ virgem a 64°C, conforme modelo B.26, segundo combinações das variáveis de processo.....	420
Figura D.27	Gráfico de efeitos de componentes para δ virgem a 70°C, conforme modelo B.27, segundo combinações das variáveis de processo.....	421
Figura D.28	Gráfico de efeitos de componentes para δ virgem a 76°C, conforme modelo B.28, segundo combinações das variáveis de processo.....	422
Figura D.29	Gráfico de efeitos de componentes para δ virgem a 82°C, conforme modelo B.29, segundo combinações das variáveis de processo.....	423

Figura D.30	Gráfico de efeitos de componentes para δ virgem a 88°C, conforme modelo B.30, segundo combinações das variáveis de processo.....	424
Figura D.31	Gráfico de efeitos dos componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ virgem a 52°C, conforme modelo B.31, segundo as combinações das variáveis de processo.....	425
Figura D.32	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ virgem a 58°C, conforme modelo B.32, segundo combinações das variáveis de processo.....	426
Figura D.33	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ virgem a 64°C, conforme modelo B.33, segundo combinações das variáveis de processo.....	427
Figura D.34	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ virgem a 70°C, conforme modelo B.34, segundo combinações das variáveis de processo.....	428
Figura D.35	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen } \delta$ virgem a 76°C, conforme modelo B.35, segundo combinações das variáveis de processo.....	429
Figura D.36	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ virgem a 82°C, conforme modelo B.36, segundo combinações das variáveis de processo.....	430
Figura D.37	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ virgem a 88°C, conforme modelo B.37, segundo combinações das variáveis de processo.....	431
Figura D.38	Gráfico de efeitos dos componentes para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta\text{tg}\delta))$ virgem a 52°C, conforme modelo B.38, segundo combinações das variáveis de processo.....	432
Figura D.39	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta\text{tg}\delta))$ virgem a 58°C, conforme modelo B.39, segundo combinações das variáveis de processo.....	433
Figura D.40	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta\text{tg}\delta))$ virgem a 64°C, conforme modelo B.40, segundo combinações das variáveis de processo.....	434
Figura D.41	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta\text{tg}\delta))$ virgem a 70°C, conforme modelo B.41, segundo combinações das variáveis de processo.....	435
Figura D.42	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta\text{tg}\delta))$ virgem a 76°C, conforme modelo B.42, segundo combinações das variáveis de processo.....	436
Figura D.43	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta\text{tg}\delta))$ virgem a 82°C, conforme modelo B.43, segundo combinações das variáveis de processo.....	437
Figura D.44	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta\text{tg}\delta))$ virgem a 88°C, conforme modelo B.44, segundo combinações das variáveis de processo.....	438
Figura D.45	Gráfico de efeitos dos componentes para G^* RTFOT a 52°C, conforme modelo B.45, segundo as combinações das variáveis de processo.....	439
Figura D.46	Gráfico de efeitos dos componentes para G^* RTFOT a 58°C, conforme modelo B.46, segundo as combinações das variáveis de processo.....	440
Figura D.47	Gráfico de efeitos de componentes para G^* RTFOT a 64°C, conforme modelo B.47, segundo combinações das variáveis de processo.....	441

Figura D.48	Gráfico de efeitos de componentes para G^* RTFOT a 70°C, conforme modelo B.48, segundo combinações das variáveis de processo.....	442
Figura D.49	Gráfico de efeitos de componentes para G^* RTFOT a 76°C, conforme modelo B.49, segundo combinações das variáveis de processo.....	443
Figura D.50	Gráfico de efeitos de componentes para G^* RTFOT a 82°C, conforme modelo B.50, segundo combinações das variáveis de processo.....	444
Figura D.51	Gráfico de efeitos de componentes para G^* RTFOT a 88°C, conforme modelo B.51, segundo combinações das variáveis de processo.....	445
Figura D.52	Gráfico de efeitos dos componentes para δ RTFOT a 52°C, conforme modelo B.52, segundo as combinações das variáveis de processo.....	446
Figura D.53	Gráfico de efeitos de componentes para δ RTFOT a 58°C, conforme modelo B.53, segundo combinações das variáveis de processo.....	447
Figura D.54	Gráfico de efeitos de componentes para δ RTFOT a 64°C, conforme modelo B.54, segundo combinações das variáveis de processo.....	448
Figura D.55	Gráfico de efeitos de componentes para δ RTFOT a 70°C, conforme modelo B.55, segundo combinações das variáveis de processo.....	449
Figura D.56	Gráfico de efeitos de componentes para δ RTFOT a 76°C, conforme modelo B.56, segundo combinações das variáveis de processo.....	450
Figura D.57	Gráfico de efeitos de componentes para δ RTFOT a 82°C, conforme modelo B.57, segundo combinações das variáveis de processo.....	451
Figura D.58	Gráfico de efeitos de componentes para δ RTFOT a 88°C, conforme modelo B.58, segundo combinações das variáveis de processo.....	452
Figura D.59	Gráfico de efeitos dos componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT a 52°C, conforme modelo B.59, segundo as combinações das variáveis de processo.....	453
Figura D.60	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT a 58°C, conforme modelo B.60, segundo combinações das variáveis de processo.....	454
Figura D.61	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT a 64°C, conforme modelo B.61, segundo combinações das variáveis de processo.....	455
Figura D.62	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT a 70°C, conforme modelo B.62, segundo combinações das variáveis de processo.....	456
Figura D.63	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT a 76°C, conforme modelo B.63, segundo combinações das variáveis de processo.....	457
Figura D.64	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT a 82°C, conforme modelo B.64, segundo combinações das variáveis de processo.....	458
Figura D.65	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT a 88°C, conforme modelo B.65, segundo combinações das variáveis de processo.....	459

Figura D.66	Gráfico de efeitos dos componentes para $G^*/(1-1/(\sin\delta tg\delta))$ RTFOT a 52°C, conforme modelo B.66, segundo combinações das variáveis de processo.....	460
Figura D.67	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\sin\delta tg\delta))$ RTFOT a 58°C, conforme modelo B.67, segundo combinações das variáveis de processo.....	461
Figura D.68	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\sin\delta tg\delta))$ RTFOT a 64°C, conforme modelo B.68, segundo combinações das variáveis de processo.....	462
Figura D.69	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\sin\delta tg\delta))$ RTFOT a 70°C, conforme modelo B.69, segundo combinações das variáveis de processo.....	463
Figura D.70	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\sin\delta tg\delta))$ RTFOT a 76°C, conforme modelo B.70, segundo combinações das variáveis de processo.....	464
Figura D.71	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\sin\delta tg\delta))$ RTFOT a 82°C, conforme modelo B.71, segundo combinações das variáveis de processo.....	465
Figura D.72	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\sin\delta tg\delta))$ RTFOT a 88°C, conforme modelo B.72, segundo combinações das variáveis de processo.....	466
Figura D.73	Gráfico de efeitos dos componentes para G^* RTFOT/virgem a 52°C, conforme modelo B.73, segundo as combinações das variáveis de processo.....	467
Figura D.74	Gráfico de efeitos dos componentes para G^* RTFOT/virgem a 58°C, conforme modelo B.74, segundo as combinações das variáveis de processo.....	468
Figura D.75	Gráfico de efeitos de componentes para G^* RTFOT/virgem a 64°C, conforme modelo B.75, segundo combinações das variáveis de processo.....	469
Figura D.76	Gráfico de efeitos de componentes para G^* RTFOT/virgem a 70°C, conforme modelo B.76, segundo combinações das variáveis de processo.....	470
Figura D.77	Gráfico de efeitos de componentes para G^* RTFOT/virgem a 76°C, conforme modelo B.77, segundo combinações das variáveis de processo.....	471
Figura D.78	Gráfico de efeitos de componentes para G^* RTFOT/virgem a 82°C, conforme modelo B.78, segundo combinações das variáveis de processo.....	472
Figura D.79	Gráfico de efeitos de componentes para G^* RTFOT/virgem a 88°C, conforme modelo B.79, segundo combinações das variáveis de processo.....	473
Figura D.80	Gráfico de efeitos dos componentes para δ RTFOT/virgem a 52°C, conforme modelo B.80, segundo as combinações das variáveis de processo.....	474
Figura D.81	Gráfico de efeitos de componentes para δ RTFOT/virgem a 58°C, conforme modelo B.81, segundo combinações das variáveis de processo.....	475
Figura D.82	Gráfico de efeitos de componentes para δ RTFOT/virgem a 64°C, conforme modelo B.82, segundo combinações das variáveis de processo.....	476
Figura D.83	Gráfico de efeitos de componentes para δ RTFOT/virgem a 70°C, conforme modelo B.83, segundo combinações das variáveis de processo.....	477

Figura D.84	Gráfico de efeitos de componentes para δ RTFOT/virgem a 76°C, conforme modelo B.84, segundo combinações das variáveis de processo.....	478
Figura D.85	Gráfico de efeitos de componentes para δ RTFOT/virgem a 82°C, conforme modelo B.85, segundo combinações das variáveis de processo.....	479
Figura D.86	Gráfico de efeitos de componentes para δ RTFOT/virgem a 88°C, conforme modelo B.86, segundo combinações das variáveis de processo.....	480
Figura D.87	Gráfico de efeitos dos componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT/virgem a 52°C, conforme modelo B.87, segundo combinações das variáveis de processo.....	481
Figura D.88	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT/virgem a 58°C, conforme modelo B.88, segundo combinações das variáveis de processo.....	482
Figura D.89	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT/virgem a 64°C, conforme modelo B.89, segundo combinações das variáveis de processo.....	483
Figura D.90	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT/virgem a 70°C, conforme modelo B.90, segundo combinações das variáveis de processo.....	484
Figura D.91	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen } \delta$ RTFOT/virgem a 76°C, conforme modelo B.91, segundo combinações das variáveis de processo.....	485
Figura D.92	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT/virgem a 82°C, conforme modelo B.92, segundo combinações das variáveis de processo.....	486
Figura D.93	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT/virgem a 88°C, conforme modelo B.93, segundo combinações das variáveis de processo.....	487
Figura D.94	Gráfico de efeitos dos componentes para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta\text{tg}\delta))$ RTFOT/virgem a 52°C (modelo B.94) segundo combinações das variáveis de processo.....	488
Figura D.95	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta\text{tg}\delta))$ RTFOT/virgem a 58°C (modelo B.95) segundo combinações das variáveis de processo.....	489
Figura D.96	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta\text{tg}\delta))$ RTFOT/virgem a 64°C (modelo B.96) segundo combinações das variáveis de processo.....	490
Figura D.97	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta\text{tg}\delta))$ RTFOT/virgem a 70°C (modelo B.97) segundo combinações das variáveis de processo.....	491
Figura D.98	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta\text{tg}\delta))$ RTFOT/virgem a 76°C (modelo B.98), segundo combinações das variáveis de processo.....	492
Figura D.99	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta\text{tg}\delta))$ RTFOT/virgem a 82°C (modelo B.99) segundo combinações das variáveis de processo.....	493
Figura D.100	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta\text{tg}\delta))$ RTFOT/virgem a 88°C (modelo B.100) segundo combinações das variáveis de processo.....	494
Figura D.101	Gráfico de efeitos de componentes para T_{espec} TA Superpave virgem, conforme modelo B.101, segundo combinações das variáveis de processo.....	495

Figura D.102	Gráfico de efeitos de componentes para T_{espec} TA Superpave RTFOT, conforme modelo B.102, segundo combinações das variáveis de processo.....	496
Figura D.103	Gráfico de efeitos de componentes para T_{espec} TA Shenoy (2001) virgem, conforme modelo B.103, segundo combinações das variáveis de processo.....	497
Figura D.104	Gráfico de efeitos de componentes para T_{espec} TA Shenoy (2001) RTFOT, conforme modelo B.104, segundo combinações das variáveis de processo.....	498
Figura D.105	Gráfico de efeitos de componentes para T_{espec} TA PG Superpave, conforme modelo B.105, segundo combinações das variáveis de processo.....	499
Figura D.106	Gráfico de efeitos de componentes para T_{espec} TA PG Shenoy (2001), conforme modelo B.106, segundo combinações das variáveis de processo.....	500
Figura D.107	Gráfico de efeitos de componentes para T_{espec} TB S(60), conforme modelo B.107, segundo combinações das variáveis de processo.....	501
Figura D.108	Gráfico de efeitos de componentes para T_{espec} TB m(60), conforme modelo B.108, segundo combinações das variáveis de processo.....	502
Figura D.109	Gráfico de efeitos de componentes para T_{espec} TB PG, conforme modelo B.109, segundo combinações das variáveis de processo.....	503
Figura D.110	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*(88^{\circ}\text{C})/G^*(52^{\circ}\text{C})$ virgem, conforme modelo B.110, segundo combinações das variáveis de processo.....	504
Figura D.111	Gráfico de efeitos de componentes para $[(\delta_{88}+\delta_{52})/90]-[(\delta_{88}-\delta_{52})/36]$ virgem, conforme modelo B.111, segundo combinações das variáveis de processo.....	505
Figura D.112	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta(88^{\circ}\text{C})/G^*/\text{sen}\delta(52^{\circ}\text{C})$ virgem (modelo B.112), segundo combinações das variáveis de processo.....	506
Figura D.113	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta\text{tg}\delta))$ (88°C/52°C) virgem (modelo B.113), segundo combinações das variáveis de processo.....	507
Figura D.114	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*(88^{\circ}\text{C})/G^*(52^{\circ}\text{C})$ RTFOT, conforme modelo B.114, segundo combinações das variáveis de processo.....	508
Figura D.115	Gráfico de efeitos de componentes para $[(\delta_{88}+\delta_{52})/90]-[(\delta_{88}-\delta_{52})/36]$ RTFOT, conforme modelo B.115, segundo combinações das variáveis de processo.....	509
Figura D.116	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/\text{sen}\delta(88^{\circ}\text{C})/G^*/\text{sen}\delta(52^{\circ}\text{C})$ RTFOT (modelo B.116), segundo combinações das variáveis de processo.....	510
Figura D.117	Gráfico de efeitos de componentes para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta\text{tg}\delta))$ (88°C/52°C) RTFOT (modelo B.117), segundo combinações das variáveis de processo.....	511
Figura D.118	Efeitos dos componentes para viscosidade virgem a 150°C (mPa.s), modelo B.118.....	512
Figura D.119	Efeitos dos componentes para estabilidade à estocagem (diferença entre pontos de amolecimento fundo e topo, °C) de amostras virgens, segundo modelo B.119.....	512

Figura D.120	Efeitos dos componentes para G^* a 31°C (MPa), segundo modelo B.120.....	512
Figura D.121	Efeitos dos componentes para G^* a 28°C (MPa), segundo modelo B.121.....	513
Figura D.122	Efeitos dos componentes para G^* a 25°C (MPa), segundo modelo B.122.....	513
Figura D.123	Efeitos dos componentes para G^* a 22°C (MPa), segundo modelo B.123.....	513
Figura D.124	Efeitos dos componentes para G^* a 19°C (MPa), segundo modelo B.124.....	514
Figura D.125	Efeitos dos componentes para G^* a 16°C (MPa), segundo modelo B.125.....	514
Figura D.126	Efeitos dos componentes para G^* a 13°C (MPa), segundo modelo B.126.....	514
Figura D.127	Efeitos dos componentes para G^* a 10°C (MPa), segundo modelo B.127.....	515
Figura D.128	Efeitos dos componentes para δ a 31°C (graus), segundo modelo B.128.....	515
Figura D.129	Efeitos dos componentes para δ a 28°C (graus), segundo modelo B.129.....	515
Figura D.130	Efeitos dos componentes para δ a 25°C (graus), segundo modelo B.130.....	516
Figura D.131	Efeitos dos componentes para δ a 22°C (graus), segundo modelo B.131.....	516
Figura D.132	Efeitos dos componentes para δ a 19°C (graus), segundo modelo B.132.....	516
Figura D.133	Efeitos dos componentes para δ a 16°C (graus), segundo modelo B.133.....	517
Figura D.134	Efeitos dos componentes para δ a 13°C (graus), segundo modelo B.134.....	517
Figura D.135	Efeitos dos componentes para δ a 10°C (graus), segundo modelo B.135.....	517
Figura D.136	Efeitos dos componentes para $G^*\text{sen}\delta$ a 31°C (MPa), segundo modelo B.136.....	518
Figura D.137	Efeitos dos componentes para $G^*\text{sen}\delta$ a 28°C (MPa), segundo modelo B.137.....	518
Figura D.138	Efeitos dos componentes para $G^*\text{sen}\delta$ a 25°C (MPa), segundo modelo B.138.....	518
Figura D.139	Efeitos dos componentes para $G^*\text{sen}\delta$ a 22°C (MPa), segundo modelo B.139.....	519
Figura D.140	Efeitos dos componentes para $G^*\text{sen}\delta$ a 19°C (MPa), segundo modelo B.140.....	519
Figura D.141	Efeitos dos componentes para $G^*\text{sen}\delta$ a 16°C (MPa), segundo modelo B.141.....	519
Figura D.142	Efeitos dos componentes para $G^*\text{sen}\delta$ a 13°C (MPa), segundo modelo B.142.....	520
Figura D.143	Efeitos dos componentes para $G^*\text{sen}\delta$ a 10°C (MPa), segundo modelo B.143.....	520
Figura D.144	Efeitos dos componentes para T_{fadiga} (°C), segundo modelo B.144.....	320
Figura E.1	Superfícies de resposta para o ponto de amolecimento de amostras virgens, conforme modelo B.1, segundo combinações das variáveis de processo.....	523
Figura E.2	Superfícies de resposta para o ponto de amolecimento das amostras RTFOT, conforme modelo B.2, segundo combinações das variáveis de processo.....	524
Figura E.3	Superfícies de resposta para o ponto de amolecimento amostras PAV, conforme modelo B.3, segundo combinações das variáveis de processo.....	525
Figura E.4	Superfícies de resposta para diferença entre PA RTFOT e virgem, conforme modelo B.4, segundo combinações das variáveis de processo.....	526

Figura E.5	Superfícies de resposta para diferença entre PA (RTFOT+PAV) e RTFOT, conforme modelo B.5, segundo as combinações das variáveis de processo.....	527
Figura E.6	Superfícies de resposta para diferença entre PA (RTFOT+PAV) e virgem, conforme modelo B.6, segundo as combinações das variáveis de processo.....	528
Figura E.7	Superfícies de resposta para a penetração virgem, conforme modelo B.7, segundo as combinações das variáveis de processo.....	529
Figura E.8	Superfícies de resposta para a penetração RTFOT, conforme modelo B.8, segundo as combinações das variáveis de processo.....	530
Figura E.9	Superfícies de resposta para a penetração RTFOT+PAV, conforme modelo B.9, segundo as combinações das variáveis de processo.....	531
Figura E.10	Superfícies de resposta para a penetração RTFOT/virgem, conforme modelo B.10, segundo as combinações das variáveis de processo.....	532
Figura E.11	Superfícies de resposta para penetração (RTFOT+PAV)/virgem, conforme modelo B.11, segundo combinações das variáveis de processo.....	533
Figura E.12	Superfícies de resposta para penetração (RTFOT+PAV)/RTFOT, conforme modelo B.12, segundo combinações das variáveis de processo.....	534
Figura E.13	Superfícies de resposta para o balanço de massa, conforme modelo B.13, segundo as combinações das variáveis de processo.....	535
Figura E.14	Superfícies de resposta para a resiliência de misturas virgens, conforme modelo B.14, segundo as combinações das variáveis de processo.....	536
Figura E.15	Superfícies de resposta para a rigidez a temperaturas baixas, conforme modelo B.15, segundo as combinações das variáveis de processo.....	537
Figura E.16	Superfícies de resposta para a taxa de relaxação, conforme modelo B.16, segundo as combinações das variáveis de processo.....	538
Figura E.17	Superfícies de resposta para G^* virgem a 52°C, conforme modelo B.17, segundo as combinações das variáveis de processo.....	539
Figura E.18	Superfícies de resposta para G^* virgem a 58°C, conforme modelo B.18, segundo combinações das variáveis de processo.....	540
Figura E.19	Superfícies de resposta para G^* virgem a 64°C, conforme modelo B.19, segundo combinações das variáveis de processo.....	541
Figura E.20	Superfícies de resposta para G^* virgem a 70°C, conforme modelo B.20, segundo combinações das variáveis de processo.....	542
Figura E.21	Superfícies de resposta para G^* virgem a 76°C, conforme modelo B.21, segundo combinações das variáveis de processo.....	543
Figura E.22	Superfícies de resposta para G^* virgem a 82°C, conforme modelo B.22, segundo combinações das variáveis de processo.....	544

Figura E.23	Superfícies de resposta para G^* virgem a 88°C, conforme modelo B.23, segundo combinações das variáveis de processo.....	545
Figura E.24	Superfícies de resposta para δ virgem a 52°C, conforme modelo B.24, segundo as combinações das variáveis de processo.....	546
Figura E.25	Superfícies de resposta para δ virgem a 58°C, conforme modelo B.25, segundo combinações das variáveis de processo.....	547
Figura E.26	Superfícies de resposta para δ virgem a 64°C, conforme modelo B.26, segundo combinações das variáveis de processo.....	548
Figura E.27	Superfícies de resposta para δ virgem a 70°C, conforme modelo B.27, segundo combinações das variáveis de processo.....	549
Figura E.28	Superfícies de resposta para δ virgem a 76°C, conforme modelo B.28, segundo combinações das variáveis de processo.....	550
Figura E.29	Superfícies de resposta para δ virgem a 82°C, conforme modelo B.29, segundo combinações das variáveis de processo.....	551
Figura E.30	Superfícies de resposta para δ virgem a 88°C, conforme modelo B.30, segundo combinações das variáveis de processo.....	552
Figura E.31	Superfícies de resposta para $G^*/\text{sen}\delta$ virgem a 52°C, conforme modelo B.31, segundo as combinações das variáveis de processo.....	553
Figura E.32	Superfícies de resposta para $G^*/\text{sen}\delta$ virgem a 58°C, conforme modelo B.32, segundo combinações das variáveis de processo.....	554
Figura E.33	Superfícies de resposta para $G^*/\text{sen}\delta$ virgem a 64°C, conforme modelo B.33, segundo combinações das variáveis de processo.....	555
Figura E.34	Superfícies de resposta para $G^*/\text{sen}\delta$ virgem a 70°C, conforme modelo B.34, segundo combinações das variáveis de processo.....	556
Figura E.35	Superfícies de resposta para $G^*/\text{sen}\delta$ virgem a 76°C, conforme modelo B.35, segundo combinações das variáveis de processo.....	557
Figura E.36	Superfícies de resposta para $G^*/\text{sen}\delta$ virgem a 82°C, conforme modelo B.36, segundo combinações das variáveis de processo.....	558
Figura E.37	Superfícies de resposta para $G^*/\text{sen}\delta$ virgem a 88°C, conforme modelo B.37, segundo combinações das variáveis de processo.....	559
Figura E.38	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta \text{tg}\delta))$ virgem a 52°C, conforme modelo B.38, segundo combinações das variáveis de processo.....	560
Figura E.39	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta \text{tg}\delta))$ virgem a 58°C, conforme modelo B.39, segundo combinações das variáveis de processo.....	561
Figura E.40	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta \text{tg}\delta))$ virgem a 64°C, conforme modelo B.40, segundo combinações das variáveis de processo.....	562

Figura E.41	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta tg\delta))$ virgem a 70°C, conforme modelo B.41, segundo combinações das variáveis de processo.....	563
Figura E.42	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta tg\delta))$ virgem a 76°C, conforme modelo B.42, segundo combinações das variáveis de processo.....	564
Figura E.43	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta tg\delta))$ virgem a 82°C, conforme modelo B.43, segundo combinações das variáveis de processo.....	565
Figura E.44	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta tg\delta))$ virgem a 88°C, conforme modelo B.44, segundo combinações das variáveis de processo.....	566
Figura E.45	Superfícies de resposta para G^* RTFOT a 52°C, conforme modelo B.45, segundo as combinações das variáveis de processo.....	567
Figura E.46	Superfícies de resposta para G^* RTFOT a 58°C, conforme modelo B.46, segundo as combinações das variáveis de processo.....	568
Figura E.47	Superfícies de resposta para G^* RTFOT a 64°C, conforme modelo B.47, segundo combinações das variáveis de processo.....	569
Figura E.48	Superfícies de resposta para G^* RTFOT a 70°C, conforme modelo B.48, segundo combinações das variáveis de processo.....	570
Figura E.49	Superfícies de resposta para G^* RTFOT a 76°C, conforme modelo B.49, segundo combinações das variáveis de processo.....	571
Figura E.50	Superfícies de resposta para G^* RTFOT a 82°C, conforme modelo B.50, segundo combinações das variáveis de processo.....	572
Figura E.51	Superfícies de resposta para G^* RTFOT a 88°C, conforme modelo B.51, segundo combinações das variáveis de processo.....	573
Figura E.52	Superfícies de resposta para δ RTFOT a 52°C, conforme modelo B.52, segundo as combinações das variáveis de processo.....	574
Figura E.53	Superfícies de resposta para δ RTFOT a 58°C, conforme modelo B.53, segundo combinações das variáveis de processo.....	575
Figura E.54	Superfícies de resposta para δ RTFOT a 64°C, conforme modelo B.54, segundo combinações das variáveis de processo.....	576
Figura E.55	Superfícies de resposta para δ RTFOT a 70°C, conforme modelo B.55, segundo combinações das variáveis de processo.....	577
Figura E.56	Superfícies de resposta para δ RTFOT a 76°C, conforme modelo B.56, segundo combinações das variáveis de processo.....	578
Figura E.57	Superfícies de resposta para δ RTFOT a 82°C, conforme modelo B.57, segundo combinações das variáveis de processo.....	579
Figura E.58	Superfícies de resposta para δ RTFOT a 88°C, conforme modelo B.58, segundo combinações das variáveis de processo.....	580

Figura E.59	Superfícies de resposta para $G^*/\sin\delta$ RTFOT a 52°C, conforme modelo B.59, segundo as combinações das variáveis de processo.....	581
Figura E.60	Superfícies de resposta para $G^*/\sin\delta$ RTFOT a 58°C, conforme modelo B.60, segundo combinações das variáveis de processo.....	582
Figura E.61	Superfícies de resposta para $G^*/\sin\delta$ RTFOT a 64°C, conforme modelo B.61, segundo combinações das variáveis de processo.....	583
Figura E.62	Superfícies de resposta para $G^*/\sin\delta$ RTFOT a 70°C, conforme modelo B.62, segundo combinações das variáveis de processo.....	584
Figura E.63	Superfícies de resposta para $G^*/\sin\delta$ RTFOT a 76°C, conforme modelo B.63, segundo combinações das variáveis de processo.....	585
Figura E.64	Superfícies de resposta para $G^*/\sin\delta$ RTFOT a 82°C, conforme modelo B.64, segundo combinações das variáveis de processo.....	586
Figura E.65	Superfícies de resposta para $G^*/\sin\delta$ RTFOT a 88°C, conforme modelo B.65, segundo combinações das variáveis de processo.....	587
Figura E.66	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT a 52°C, conforme modelo B.66, segundo combinações das variáveis de processo.....	588
Figura E.67	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT a 58°C, conforme modelo B.67, segundo combinações das variáveis de processo.....	589
Figura E.68	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT a 64°C, conforme modelo B.68, segundo combinações das variáveis de processo.....	590
Figura E.69	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT a 70°C, conforme modelo B.69, segundo combinações das variáveis de processo.....	591
Figura E.70	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT a 76°C, conforme modelo B.70, segundo combinações das variáveis de processo.....	592
Figura E.71	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT a 82°C, conforme modelo B.71, segundo combinações das variáveis de processo.....	593
Figura E.72	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT a 88°C, conforme modelo B.72, segundo combinações das variáveis de processo.....	594
Figura E.73	Superfícies de resposta para G^* RTFOT/virgem a 52°C, conforme modelo B.73, segundo as combinações das variáveis de processo.....	595
Figura E.74	Superfícies de resposta para G^* RTFOT/virgem a 58°C, conforme modelo B.74, segundo as combinações das variáveis de processo.....	596
Figura E.75	Superfícies de resposta para G^* RTFOT/virgem a 64°C, conforme modelo B.75, segundo combinações das variáveis de processo.....	597
Figura E.76	Superfícies de resposta para G^* RTFOT/virgem a 70°C, conforme modelo B.76, segundo combinações das variáveis de processo.....	598

Figura E.77	Superfícies de resposta para G^* RTFOT/virgem a 76°C, conforme modelo B.77, segundo combinações das variáveis de processo.....	599
Figura E.78	Superfícies de resposta para G^* RTFOT/virgem a 82°C, conforme modelo B.78, segundo combinações das variáveis de processo.....	600
Figura E.79	Superfícies de resposta para G^* RTFOT/virgem a 88°C, conforme modelo B.79, segundo combinações das variáveis de processo.....	601
Figura E.80	Superfícies de resposta para δ RTFOT/virgem a 52°C, conforme modelo B.80, segundo as combinações das variáveis de processo.....	602
Figura E.81	Superfícies de resposta para δ RTFOT/virgem a 58°C, conforme modelo B.81, segundo combinações das variáveis de processo.....	603
Figura E.82	Superfícies de resposta para δ RTFOT/virgem a 64°C, conforme modelo B.82, segundo combinações das variáveis de processo.....	604
Figura E.83	Superfícies de resposta para δ RTFOT/virgem a 70°C, conforme modelo B.83, segundo combinações das variáveis de processo.....	605
Figura E.84	Superfícies de resposta para δ RTFOT/virgem a 76°C, conforme modelo B.84, segundo combinações das variáveis de processo.....	606
Figura E.85	Superfícies de resposta para δ RTFOT/virgem a 82°C, conforme modelo B.85, segundo combinações das variáveis de processo.....	607
Figura E.86	Superfícies de resposta para δ RTFOT/virgem a 88°C, conforme modelo B.86, segundo combinações das variáveis de processo.....	608
Figura E.87	Superfícies de resposta para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT/virgem a 52°C, conforme modelo B.87, segundo combinações das variáveis de processo.....	609
Figura E.88	Superfícies de resposta para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT/virgem a 58°C, conforme modelo B.88, segundo combinações das variáveis de processo.....	610
Figura E.89	Superfícies de resposta para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT/virgem a 64°C, conforme modelo B.89, segundo combinações das variáveis de processo.....	611
Figura E.90	Superfícies de resposta para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT/virgem a 70°C, conforme modelo B.90, segundo combinações das variáveis de processo.....	612
Figura E.91	Superfícies de resposta para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT/virgem a 76°C, conforme modelo B.91, segundo combinações das variáveis de processo.....	613
Figura E.92	Superfícies de resposta para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT/virgem a 82°C, conforme modelo B.92, segundo combinações das variáveis de processo.....	614
Figura E.93	Superfícies de resposta para $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT/virgem a 88°C, conforme modelo B.93, segundo combinações das variáveis de processo.....	615
Figura E.94	Superfícies de resposta para $G^*/(1/(1/\text{sen}\delta\text{tg}\delta))$ RTFOT/virgem a 52°C (modelo B.94) segundo combinações das variáveis de processo.....	616

Figura E.95	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT/virgem a 58°C (modelo B.95) segundo combinações das variáveis de processo.....	617
Figura E.96	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT/virgem a 64°C (modelo B.96) segundo combinações das variáveis de processo.....	618
Figura E.97	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT/virgem a 70°C (modelo B.97) segundo combinações das variáveis de processo.....	619
Figura E.98	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT/virgem a 76°C (modelo B.98), segundo combinações das variáveis de processo.....	620
Figura E.99	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT/virgem a 82°C (modelo B.99) segundo combinações das variáveis de processo.....	621
Figura E.100	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT/virgem a 88°C (modelo B.100) segundo combinações das variáveis de processo.....	622
Figura E.101	Superfícies de resposta para T_{espec} TA Superpave virgem, conforme modelo B.101, segundo combinações das variáveis de processo.....	623
Figura E.102	Superfícies de resposta para T_{espec} TA Superpave RTFOT, conforme modelo B.102, segundo combinações das variáveis de processo.....	624
Figura E.103	Superfícies de resposta para T_{espec} TA Shenoy (2001) virgem, conforme modelo B.103, segundo combinações das variáveis de processo.....	625
Figura E.104	Superfícies de resposta para T_{espec} TA Shenoy (2001) RTFOT, conforme modelo B.104, segundo combinações das variáveis de processo.....	626
Figura E.105	Superfícies de resposta para T_{espec} TA PG Superpave, conforme modelo B.105, segundo combinações das variáveis de processo.....	627
Figura E.106	Superfícies de resposta para T_{espec} TA PG Shenoy (2001), conforme modelo B.106, segundo combinações das variáveis de processo.....	628
Figura E.107	Superfícies de resposta para T_{espec} TB S(60), conforme modelo B.107, segundo combinações das variáveis de processo.....	629
Figura E.108	Superfícies de resposta para T_{espec} TB m(60), conforme modelo B.108, segundo combinações das variáveis de processo.....	630
Figura E.109	Superfícies de resposta para T_{espec} TB PG, conforme modelo B.109, segundo combinações das variáveis de processo.....	631
Figura E.110	Superfícies de resposta para $G^*(88^\circ\text{C})/G^*(52^\circ\text{C})$ virgem, conforme modelo B.110, segundo combinações das variáveis de processo.....	632
Figura E.111	Superfícies de resposta para $[(\delta_{88}+\delta_{52})/90]-[(\delta_{88}-\delta_{52})/36]$ virgem, conforme modelo B.111, segundo combinações das variáveis de processo.....	633
Figura E.112	Superfícies de resposta para $G^*/\sin\delta(88^\circ\text{C})/G^*/\sin\delta(52^\circ\text{C})$ virgem (modelo B.112), segundo combinações das variáveis de processo.....	634

Figura E.113	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ (88°C/52°C) virgem (modelo B.113), segundo combinações das variáveis de processo.....	635
Figura E.114	Superfícies de resposta para $G^*(88^\circ\text{C})/G^*(52^\circ\text{C})$ RTFOT, conforme modelo B.114, segundo combinações das variáveis de processo.....	636
Figura E.115	Superfícies de resposta para $[(\delta_{88}+\delta_{52})/90]-[(\delta_{88}-\delta_{52})/36]$ RTFOT, conforme modelo B.115, segundo combinações das variáveis de processo.....	637
Figura E.116	Superfícies de resposta para $G^*/\sin\delta(88^\circ\text{C})/G^*/\sin\delta(52^\circ\text{C})$ RTFOT (modelo B.116), segundo combinações das variáveis de processo.....	638
Figura E.117	Superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ (88°C/52°C) RTFOT (modelo B.117), segundo combinações das variáveis de processo.....	639
Figura E.118	Superfície de resposta para viscosidade virgem a 150°C (mPa.s), modelo B.118.....	640
Figura E.119	Superfície de resposta para estabilidade à estocagem (diferença entre pontos de amolecimento fundo e topo, °C) de amostras virgens, segundo modelo B.119.....	640
Figura E.120	Superfície de resposta para G^* a 31°C (MPa), segundo modelo B.120.....	640
Figura E.121	Superfície de resposta para G^* a 28°C (MPa), segundo modelo B.121.....	641
Figura E.122	Superfície de resposta para G^* a 25°C (MPa), segundo modelo B.122.....	641
Figura E.123	Superfície de resposta para G^* a 22°C (MPa), segundo modelo B.123.....	641
Figura E.124	Superfície de resposta para G^* a 19°C (MPa), segundo modelo B.124.....	642
Figura E.125	Superfície de resposta para G^* a 16°C (MPa), segundo modelo B.125.....	642
Figura E.126	Superfície de resposta para G^* a 13°C (MPa), segundo modelo B.126.....	642
Figura E.127	Superfície de resposta para G^* a 10°C (MPa), segundo modelo B.127.....	643
Figura E.128	Superfície de resposta para δ a 31°C (graus), segundo modelo B.128.....	643
Figura E.129	Superfície de resposta para δ a 28°C (graus), segundo modelo B.129.....	643
Figura E.130	Superfície de resposta para δ a 25°C (graus), segundo modelo B.130.....	644
Figura E.131	Superfície de resposta para δ a 22°C (graus), segundo modelo B.131.....	644
Figura E.132	Superfície de resposta para δ a 19°C (graus), segundo modelo B.132.....	644
Figura E.133	Superfície de resposta para δ a 16°C (graus), segundo modelo B.133.....	645
Figura E.134	Superfície de resposta para δ a 13°C (graus), segundo modelo B.134.....	645
Figura E.135	Superfície de resposta para δ a 10°C (graus), segundo modelo B.135.....	645
Figura E.136	Superfície de resposta para $G^*\sin\delta$ a 31°C (MPa), segundo modelo B.136.....	646
Figura E.137	Superfície de resposta para $G^*\sin\delta$ a 28°C (MPa), segundo modelo B.137.....	646
Figura E.138	Superfície de resposta para $G^*\sin\delta$ a 25°C (MPa), segundo modelo B.138.....	646
Figura E.139	Superfície de resposta para $G^*\sin\delta$ a 22°C (MPa), segundo modelo B.139.....	647
Figura E.140	Superfície de resposta para $G^*\sin\delta$ a 19°C (MPa), segundo modelo B.140.....	647

Figura E.141	Superfície de resposta para $G^*\text{sen}\delta$ a 16°C (MPa), segundo modelo B.141.....	647
Figura E.142	Superfície de resposta para $G^*\text{sen}\delta$ a 13°C (MPa), segundo modelo B.142.....	648
Figura E.143	Superfície de resposta para $G^*\text{sen}\delta$ a 10°C (MPa), segundo modelo B.143.....	648
Figura E.144	Superfície de resposta para T_{fadiga} (°C), segundo modelo B.144.....	648

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Tempo para estabilização da taxa de cisalhamento do ligante asfáltico AAB-1 do SHRP. [Fonte: Anderson et al. (1991)].....	91
Tabela 4.1	Porcentagem dos componentes e variáveis de processo das misturas da primeira fase do experimento.....	178
Tabela 4.2	Propriedades físicas, temperaturas e métodos de ensaio, para os ligantes asfálticos avaliados na primeira fase do experimento.....	179
Tabela 4.3	Porcentagem dos componentes das misturas da segunda fase do experimento.....	181
Tabela 4.4	Propriedades físicas, temperaturas e métodos de ensaio, para os ligantes asfálticos avaliados na segunda fase do experimento.....	181
Tabela 4.5	Composição granulométrica da borracha.....	182
Tabela 4.6	Resultados de caracterização física do CAP 40.....	183
Tabela 4.7	Caracterização do agente rejuvenescedor de xisto AR-5. [Fonte: SIX-Petrobras].....	184
Tabela 4.8	Valores de deformação a ser aplicada no ensaio de cisalhamento em regime oscilatório.	202
Tabela 4.9	Valores de tensão a ser aplicada no ensaio de cisalhamento em regime oscilatório.....	202
Tabela 5.1	Viscosidade a taxas baixas.....	222
Tabela 5.2	Temperaturas de usinagem e de compactação em função da viscosidade a taxas baixas.....	223
Tabela 6.1	Termos presentes em cada modelo.....	233
Tabela 6.2	Efeitos dos componentes sobre as propriedades avaliadas na primeira fase do experimento.....	239
Tabela 6.3	Validação dos modelos obtidos na primeira fase do experimento: associação entre valores medidos e previstos.....	249
Tabela 6.4	Efeitos dos componentes sobre as propriedades avaliadas na segunda fase do experimento.....	249

Tabela 6.5	Variação média de G^* virgem para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (1,1) das variáveis de processo.....	255
Tabela 6.6	Variação média de G^* RTFOT para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (1,1) das variáveis de processo.....	256
Tabela 6.7	Variação média de δ virgem para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (1,1) das variáveis de processo.....	258
Tabela 6.8	Variação média de δ RTFOT para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (1,1) das variáveis de processo.....	259
Tabela 6.9	Variação média de $G^*/\text{sen}\delta$ virgem para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (1,1) das variáveis de processo.....	260
Tabela 6.10	Variação média de $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (1,1) das variáveis de processo.....	261
Tabela 6.11	Variação média de $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta \text{tg}\delta))$ virgem para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na condição (1,1) das variáveis de processo.....	263
Tabela 6.12	Variação média de $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta \text{tg}\delta))$ RTFOT para 1% de aumento nas de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na condição (1,1) das variáveis de processo.....	264
Tabela 6.13	Variação média de G^* para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (-1,-1) das variáveis de processo.....	266
Tabela 6.14	Variação média de δ para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (-1,-1) das variáveis de processo.....	268
Tabela 6.15	Variação média de $G^*\text{sen}\delta$ para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (-1,-1) das variáveis de processo.....	269
Tabela 6.16	Variação média de G^* RTFOT/virgem para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (1,1) das variáveis de processo.....	275
Tabela 6.17	Variação média de $G^*/\text{sen}\delta$ RTFOT/virgem para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na condição (1,1) das variáveis de processo.....	277
Tabela 6.18	Variação média de $G^*/(1-1/(\text{sen}\delta \text{tg}\delta))$ RTFOT/virgem para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (1,1) das variáveis de processo.....	279
Tabela 6.19	Temperaturas de usinagem e de compactação em função da viscosidade a baixas taxas.....	290

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AASHTO	American Association of State Highway and Transportation Officials
AC	asphalt cement
ANIP	Associação Nacional das Indústrias de Pneumáticos
AR	aged residue
AR-5	agente rejuvenescedor, resíduo de óleo de xisto
ASTM	American Society of Testing and Materials
BBR	bending beam rheometer
BTDC	bitumen test data chart
CAP	cimento asfáltico de petróleo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DNIT	Departamento Nacional de Infra-estrutura de Transportes
DSR	dynamic shear rheometer
FHWA	Federal Highway Administration
FIV	fator de inflação da variância
FMD	flow measurement device
IP	índice de penetração
IST	índice de suscetibilidade térmica
ISTEA	Intermodal Surface Transportation Efficiency Act
MFI	melt flow index
MRV	material's volumetric-flow rate
PAV	pressure aging vessel
PG	performance grade
PRESS	prediction error sum of squares (soma de quadrados dos resíduos da previsão)
PVN	pen-vis number
RTFOT	rolling thin film oven test

SBS	polímero (styrene-butadyene-styrene)
SHRP	Strategic Highway Research Program
SIX	Unidade de Negócios da Industrialização do Xisto (Petrobras)
SSE	square sum of error (soma de quadrados dos resíduos)
SSR	square sum of regression (soma de quadrados da regressão)
SST	total square sum (soma de quadrados totais)
TFOT	thin film oven test
VB	viscosidade a baixas taxas
VGC	viscosity-gravity constant
VIF	variance inflation factor
VT	viscosity-temperature susceptibility

LISTA DE SÍMBOLOS

α	nível de significância
β	estimativa do coeficiente do modelo de regressão
γ	distorção ou deformação transversal, deformação aplicada
$\dot{\gamma}$	velocidade de distorção, velocidade de deformação transversal, taxa de cisalhamento
$\% \gamma_{\text{per}}$	deformação permanente ao final de um ciclo de carregamento
$\% \gamma_{\text{máx}}$	deformação permanente máxima
δ	ângulo de fase
ε	deformação específica
η	viscosidade newtoniana
η^*	viscosidade complexa
θ	deflexão angular
λ	tempo de relaxação
ξ	deflexão no meio do vão da viga
σ, σ_0	tensão normal
τ	tensão de cisalhamento
φ	ângulo
ω	frequência de carregamento
A	área, parâmetro de regressão, massa no ensaio de teor de umidade
a	fator de deslocamento horizontal (shift factor), parâmetro de regressão
b	base da viga no BBR, parâmetro de regressão
B	parâmetro de regressão, massa no ensaio de teor de umidade
c	grau de fluxo complexo, parâmetro de regressão
C	parâmetro de regressão, massa no ensaio de teor de umidade
d	deflexão
D(t)	compliância na fluência extensional ou flexural
De	número de Deborah
e	erro
E	módulo de elasticidade estático, módulo de deformação longitudinal
F	leitura no ensaio de resiliência
f(δ)	função viscoelástica
G	densidade
G*	módulo complexo, módulo em regime oscilatório de cisalhamento
G*/sen δ	parâmetro Superpave para deformação permanente
G _i *	módulo complexo inicial no ensaio de varredura de tempo

G_s^*	módulo complexo inicial no ensaio de varredura de deformação
$G_{sen\delta}^*$	parâmetro Superpave para fadiga
G'	módulo de armazenamento em regime oscilatório
G''	módulo de dissipação em regime oscilatório
G_i''	módulo de dissipação inicial no ensaio de varredura de tempo
G_s''	módulo de dissipação inicial no ensaio de varredura de tempo
G_{mb}	densidade aparente
G_v	componente viscoso do módulo complexo
h	distância entre placas, altura da viga no BBR, leverage value
H_0, H_1	hipóteses nula e alternativa, respectivamente
I	momento de inércia
IP	índice de penetração
IST	índice de suscetibilidade térmica
k	constante empírica
k_s	consistência no modelo de Sisko
L	vão da viga
m	constante, número de variáveis de processo
$m(t)$	taxa de relaxação no BBR
n	número de observações
N_f	número de ciclos até a ruptura por fadiga
P	carga aplicada, leitura no ensaio de resiliência
p	estatística, número de misturas
PVN	pen-vis number
R	parâmetro da curva-mestre, índice reológico, resistência à deformação permanente
r	raio da amostra
$R-Sq$ (adj)	coeficiente de determinação ajustado
$R-Sq$ (pred)	coeficiente de determinação para previsão
$R-Sq$	coeficiente de determinação
S	módulo de rigidez, variância
$S(t)$	rigidez à fluência no BBR
$S_v(t)$	componente viscoso da rigidez
T	temperatura, tempo de duração do experimento reológico, torque
T_{IS}	temperatura de especificação para fadiga
t	tempo, tempo de aplicação de carga, estatística t de Student
t_0	tempo da aplicação da carga
t_c	tempo de crossover (tempo ou frequência em que $G' = G''$)
t_i	tempo de remoção da carga
V	viscosidade Saybolt Furol
W_c	trabalho dissipado por ciclo de carregamento
x, y, z	massas no ensaio de teor de umidade
X_0, Y_0	parâmetros de regressão
x_1, x_2, x_3	teores de ligante asfáltico, borracha moída e resíduo de óleo de xisto, respectivamente
$1/J''$	compliância de dissipação em cisalhamento

SUMÁRIO

Volume 1

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	43
1.1. ESTABELECIMENTO DO PROBLEMA.....	44
1.2. A SOLUÇÃO PROPOSTA: USO DO ÓLEO DE XISTO COMO ÓLEO EXTENSOR.....	45
1.3. O REAPROVEITAMENTO DE PNEUS INSERVÍVEIS EM PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA.....	45
1.4. MEIO AMBIENTE E LEGISLAÇÃO.....	47
1.5. OS OBJETIVOS DA TESE.....	48
1.6. O PROGRAMA LABORATORIAL DA TESE.....	48
1.7. A ESTRUTURA DO RELATÓRIO FINAL DA TESE.....	49
 CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS DE REOLOGIA DE LIGANTES ASFÁLTICOS	 51
2.1. INTRODUÇÃO.....	51
2.2. FUNDAMENTOS ACERCA DOS COMPORTAMENTOS ELÁSTICO, VISCOELÁSTICO E VISCOSO.....	53
2.3. PARÂMETROS REOLÓGICOS APLICADOS NA PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA.....	60
2.3.1. Introdução.....	60
2.3.2. Caracterização reológica dos ligantes asfálticos nos regimes permanente e oscilatório.....	61
2.3.3. Caracterização viscoelástica dos ligantes asfálticos em regime oscilatório.....	62
2.3.4. Rigidez dos ligantes asfálticos.....	70
2.3.5. Consistência dos ligantes asfálticos.....	72
2.3.6. Comportamento reológico dos ligantes asfálticos a baixas temperaturas.....	77
2.4. MÉTODOS TRADICIONAIS DE CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE LIGANTES ASFÁLTICOS.....	89
2.4.1. Limitações dos ensaios empíricos.....	89
2.4.2. Medidas isoladas.....	90
2.4.3. Parâmetros de suscetibilidade.....	94
2.4.4. Nomogramas e suas inconveniências.....	101
2.4.5. Índices de envelhecimento.....	101
2.5. ESPECIFICAÇÕES PARA LIGANTES ASFÁLTICOS BASEADAS EM PROPRIEDADES REOLÓGICAS....	103
2.5.1. Limitações das especificações baseadas em propriedades reológicas empíricas.	103

2.5.2. Especificação Superpave.....	104
2.6. RELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS LIGANTES ASFÁLTICOS E O DESEMPENHO DE PAVIMENTOS.....	118
2.6.1. Reologia do ligante asfáltico e defeitos do pavimento.....	118
2.6.2. Contribuição do ligante asfáltico à resistência à deformação permanente.....	121
2.6.3. Contribuição do ligante asfáltico à resistência à fadiga devida ao tráfego.....	124
2.6.4. Contribuição do ligante asfáltico à resistência à formação de trincas por origem térmica	126
2.6.5. Propriedades dos ligantes asfálticos na ruptura.....	129
2.7. REFINAMENTOS DOS PARÂMETROS SUPERPAVE PARA DEFORMAÇÃO PERMANENTE E FADIGA..	130
2.7.1. Limitações dos parâmetros de deformação permanente e de fadiga.....	130
2.7.2. Refinamentos propostos.....	132
2.8. DETERMINAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE USINAGEM E DE COMPACTAÇÃO DE MISTURAS ASFÁLTICAS CONSIDERANDO O COMPORTAMENTO NÃO-NEWTONIANO DOS LIGANTES ASFÁLTICOS.....	137
2.8.1. Introdução.....	137
2.8.2. O comportamento pseudoplástico dos ligantes asfálticos modificados.....	138
2.8.3. Temperaturas de usinagem e de compactação para ligantes asfálticos modificados.....	140
CAPÍTULO 3. INTERAÇÕES ASFALTO-BORRACHA.....	143
3.1. INTRODUÇÃO.....	143
3.2. MECANISMOS DE INTERAÇÃO ASFALTO-BORRACHA.....	145
3.3. VARIÁVEIS INTERVENIENTES NA INTERAÇÃO ASFALTO-BORRACHA.....	151
3.3.1. Variáveis relativas aos materiais.....	152
3.3.2. Variáveis de processamento.....	161
3.4. OS ENSAIOS DA ESPECIFICAÇÃO SUPERPAVE NA CARACTERIZAÇÃO DO ASFALTO-BORRACHA..	167
CAPÍTULO 4. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS EMPREGADOS.....	173
4.1. DELINEAMENTO DO EXPERIMENTO.....	173
4.2. MATERIAIS UTILIZADOS.....	182
4.3. EQUIPAMENTOS.....	185
4.4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	192
4.4.1. Preparação dos ligantes asfálticos	192
4.4.2. Envelhecimento dos ligantes asfálticos a curto prazo em estufa de filme fino rotativo (RTFOT).....	193
4.4.3. Envelhecimento dos ligantes asfálticos a longo prazo em estufa de vaso pressurizado (PAV).....	194
4.4.4. Ensaio de viscosidade aparente.....	196
4.4.5. Ensaio de ponto de amolecimento pelo método anel e bola.....	198

4.4.6. Ensaio de resiliência.....	199
4.4.7. Ensaio de penetração.....	199
4.4.8. Ensaio de balanço de massa após envelhecimento a curto prazo.....	200
4.4.9. Ensaio de cisalhamento em regime oscilatório.....	200
4.4.10. Ensaio de fluência na flexão.....	203
4.4.11. Ensaio de varredura de frequência para determinação da viscosidade a baixas taxas.....	205
4.4.12. Ensaio de estabilidade à estocagem.....	206
4.4.13. Ensaio de caracterização da borracha.....	206
CAPÍTULO 5. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	209
5.1. PROCESSAMENTO DAS MISTURAS.....	209
5.1. RESULTADOS DA PRIMEIRA FASE DO EXPERIMENTO.....	211
5.2.1. Ensaio de viscosidade aparente (ASTM D4402-02).....	211
5.2.2. Ensaio de ponto de amolecimento (ASTM D36-95).....	218
5.2.3. Ensaio de penetração (ASTM D5-05a).....	218
5.2.4. Ensaio de balanço de massa (ASTM D2872-97).....	219
5.2.5. Ensaio de resiliência (ASTM D2872-97).....	219
5.2.6. Ensaio de fluência na flexão (ASTM D6648-01).....	219
5.2.7. Ensaio de cisalhamento em regime oscilatório (ASTM D7175-05).....	219
5.2.8. Ensaio de varredura de frequência para determinação da viscosidade a baixas taxas.....	222
5.3. RESULTADOS DA SEGUNDA FASE DO EXPERIMENTO.....	224
5.3.1. Ensaio de viscosidade aparente (ASTM D4402-02).....	224
5.3.2. Ensaio de ponto de amolecimento (ASTM D36-95).....	225
5.3.3. Ensaio de penetração (ASTM D5-05a).....	225
5.3.4. Ensaio de balanço de massa (ASTM D2872-97).....	226
5.3.5. Ensaio de resiliência (ASTM D2872-97).....	226
5.3.6. Ensaio de fluência na flexão (ASTM D6648-01).....	226
5.3.7. Ensaio de estabilidade à estocagem (ASTM D5892-00).....	227
5.3.8. Ensaio de cisalhamento em regime oscilatório (ASTM D7175-05).....	227
CAPÍTULO 6. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS.....	229
6.1. HIPÓTESES E PROCEDIMENTOS EMPREGADOS NA ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	229
6.1.1. Hipóteses adotadas na análise.....	230
6.1.2. Procedimentos de análise.....	231
6.2. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DA PRIMEIRA FASE DO EXPERIMENTO.....	237
6.2.1. Modelos.....	237
6.2.2. Gráficos de efeitos de componentes da primeira fase do experimento.....	238

6.2.3. Superfícies de resposta (gráficos de contorno) da primeira fase do experimento.....	238
6.2.4. Variáveis de processo.....	238
6.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DA SEGUNDA FASE DO EXPERIMENTO.....	248
6.3.1. Validação dos modelos obtidos na primeira fase do experimento.....	248
6.3.2. Modelos adicionais.....	248
6.3.2. Gráficos de efeitos de componentes da segunda fase do experimento.....	248
6.2.3. Superfícies de resposta (gráficos de contorno) da segunda fase do experimento.....	250
6.4. COMENTÁRIOS SOBRE AS PROPRIEDADES MODELADAS.....	250
6.5. CONCLUSÕES OBTIDAS DA ANÁLISE DE EFEITOS DOS COMPONENTES.....	282
6.6. CONCLUSÕES OBTIDAS DA ANÁLISE DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA.....	285
6.7. COMENTÁRIOS SOBRE AS PROPRIEDADES NÃO-MODELADAS.....	288
6.7.1. Viscosidade aparente.....	288
6.7.2. Temperaturas de usinagem e compactação pelo método da viscosidade a baixas taxas.....	289
CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES	293
7.1. INTRODUÇÃO.....	293
7.2. CONSIDERAÇÕES FINAIS DA PESQUISA.....	294
7.3. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	301
REREFÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	303

Volume 2

APÊNDICE A (ELETRÔNICO): RESULTADOS OBTIDOS (GRÁFICOS E TABELAS)	CD
APÊNDICE B (IMPRESSO): MODELOS DE REGRESSÃO	309
APÊNDICE C (ELETRÔNICO): GRÁFICOS DA ANÁLISE DE RESÍDUOS	CD
APÊNDICE D (IMPRESSO): GRÁFICOS DE EFEITOS DOS COMPONENTES	393
APÊNDICE E (IMPRESSO): SUPERFÍCIES DE RESPOSTA	521

ADALBERTO LEANDRO FAXINA

Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha

Tese apresentada ao Departamento de Transportes da
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de Doutor em
Engenharia Civil.

Área de concentração: Infra-estrutura de Transportes

Orientador: Prof. Assoc. Manoel Henrique Alba Sória

v.2

São Carlos
2006

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

F286e 2v	<p>Faxina, Adalberto Leandro</p> <p>Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha / Adalberto Leandro Faxina; orientador Manoel Henrique Alba Sória. -- São Carlos, 2006.</p> <p>Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Engenharia de Transportes -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.</p> <p>1. Ligantes asfálticos modificados. 2. Asfalto-borracha. 3. Propriedades reológicas. 4. Envelhecimento. 5. Experimentos com misturas. 6. Superfície de resposta.</p> <p>I. Título.</p>
-------------	--

SUMÁRIO

Volume 1

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	43
1.1. ESTABELECIMENTO DO PROBLEMA.....	44
1.2. A SOLUÇÃO PROPOSTA: USO DO ÓLEO DE XISTO COMO ÓLEO EXTENSOR.....	45
1.3. O REAPROVEITAMENTO DE PNEUS INSERVÍVEIS EM PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA.....	45
1.4. MEIO AMBIENTE E LEGISLAÇÃO.....	47
1.5. OS OBJETIVOS DA TESE.....	48
1.6. O PROGRAMA LABORATORIAL DA TESE.....	48
1.7. A ESTRUTURA DO RELATÓRIO FINAL DA TESE.....	49
 CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS DE REOLOGIA DE LIGANTES ASFÁLTICOS	 51
2.1. INTRODUÇÃO.....	51
2.2. FUNDAMENTOS ACERCA DOS COMPORTAMENTOS ELÁSTICO, VISCOELÁSTICO E VISCOSO.....	53
2.3. PARÂMETROS REOLÓGICOS APLICADOS NA PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA.....	60
2.3.1. Introdução.....	60
2.3.2. Caracterização reológica dos ligantes asfálticos nos regimes permanente e oscilatório.....	61
2.3.3. Caracterização viscoelástica dos ligantes asfálticos em regime oscilatório.....	62
2.3.4. Rigidez dos ligantes asfálticos.....	70
2.3.5. Consistência dos ligantes asfálticos.....	72
2.3.6. Comportamento reológico dos ligantes asfálticos a baixas temperaturas.....	77
2.4. MÉTODOS TRADICIONAIS DE CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE LIGANTES ASFÁLTICOS.....	89
2.4.1. Limitações dos ensaios empíricos.....	89
2.4.2. Medidas isoladas.....	90
2.4.3. Parâmetros de suscetibilidade.....	94
2.4.4. Nomogramas e suas inconveniências.....	101
2.4.5. Índices de envelhecimento.....	101
2.5. ESPECIFICAÇÕES PARA LIGANTES ASFÁLTICOS BASEADAS EM PROPRIEDADES REOLÓGICAS....	103
2.5.1. Limitações das especificações baseadas em propriedades reológicas empíricas.	103

2.5.2. Especificação Superpave.....	104
2.6. RELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS LIGANTES ASFÁLTICOS E O DESEMPENHO DE PAVIMENTOS.....	118
2.6.1. Reologia do ligante asfáltico e defeitos do pavimento.....	118
2.6.2. Contribuição do ligante asfáltico à resistência à deformação permanente.....	121
2.6.3. Contribuição do ligante asfáltico à resistência à fadiga devida ao tráfego.....	124
2.6.4. Contribuição do ligante asfáltico à resistência à formação de trincas por origem térmica.....	126
2.6.5. Propriedades dos ligantes asfálticos na ruptura.....	129
2.7. REFINAMENTOS DOS PARÂMETROS SUPERPAVE PARA DEFORMAÇÃO PERMANENTE E FADIGA..	130
2.7.1. Limitações dos parâmetros de deformação permanente e de fadiga.....	130
2.7.2. Refinamentos propostos.....	132
2.8. DETERMINAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE USINAGEM E DE COMPACTAÇÃO DE MISTURAS ASFÁLTICAS CONSIDERANDO O COMPORTAMENTO NÃO-NEWTONIANO DOS LIGANTES ASFÁLTICOS.....	137
2.8.1. Introdução.....	137
2.8.2. O comportamento pseudoplástico dos ligantes asfálticos modificados.....	138
2.8.3. Temperaturas de usinagem e de compactação para ligantes asfálticos modificados.....	140
CAPÍTULO 3. INTERAÇÕES ASFALTO-BORRACHA.....	143
3.1. INTRODUÇÃO.....	143
3.2. MECANISMOS DE INTERAÇÃO ASFALTO-BORRACHA.....	145
3.3. VARIÁVEIS INTERVENIENTES NA INTERAÇÃO ASFALTO-BORRACHA.....	151
3.3.1. Variáveis relativas aos materiais.....	152
3.3.2. Variáveis de processamento.....	161
3.4. OS ENSAIOS DA ESPECIFICAÇÃO SUPERPAVE NA CARACTERIZAÇÃO DO ASFALTO-BORRACHA..	167
CAPÍTULO 4. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS EMPREGADOS.....	173
4.1. DELINEAMENTO DO EXPERIMENTO.....	173
4.2. MATERIAIS UTILIZADOS.....	182
4.3. EQUIPAMENTOS.....	185
4.4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	192
4.4.1. Preparação dos ligantes asfálticos	192
4.4.2. Envelhecimento dos ligantes asfálticos a curto prazo em estufa de filme fino rotativo (RTFOT).....	193
4.4.3. Envelhecimento dos ligantes asfálticos a longo prazo em estufa de vaso pressurizado (PAV).....	194
4.4.4. Ensaio de viscosidade aparente.....	196
4.4.5. Ensaio de ponto de amolecimento pelo método anel e bola.....	198

4.4.6. Ensaio de resiliência.....	199
4.4.7. Ensaio de penetração.....	199
4.4.8. Ensaio de balanço de massa após envelhecimento a curto prazo.....	200
4.4.9. Ensaio de cisalhamento em regime oscilatório.....	200
4.4.10. Ensaio de fluência na flexão.....	203
4.4.11. Ensaio de varredura de frequência para determinação da viscosidade a baixas taxas.....	205
4.4.12. Ensaio de estabilidade à estocagem.....	206
4.4.13. Ensaio de caracterização da borracha.....	206
CAPÍTULO 5. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	209
5.1. PROCESSAMENTO DAS MISTURAS.....	209
5.1. RESULTADOS DA PRIMEIRA FASE DO EXPERIMENTO.....	211
5.2.1. Ensaio de viscosidade aparente (ASTM D4402-02).....	211
5.2.2. Ensaio de ponto de amolecimento (ASTM D36-95).....	218
5.2.3. Ensaio de penetração (ASTM D5-05a).....	218
5.2.4. Ensaio de balanço de massa (ASTM D2872-97).....	219
5.2.5. Ensaio de resiliência (ASTM D2872-97).....	219
5.2.6. Ensaio de fluência na flexão (ASTM D6648-01).....	219
5.2.7. Ensaio de cisalhamento em regime oscilatório (ASTM D7175-05).....	219
5.2.8. Ensaio de varredura de frequência para determinação da viscosidade a baixas taxas.....	222
5.3. RESULTADOS DA SEGUNDA FASE DO EXPERIMENTO.....	224
5.3.1. Ensaio de viscosidade aparente (ASTM D4402-02).....	224
5.3.2. Ensaio de ponto de amolecimento (ASTM D36-95).....	225
5.3.3. Ensaio de penetração (ASTM D5-05a).....	225
5.3.4. Ensaio de balanço de massa (ASTM D2872-97).....	226
5.3.5. Ensaio de resiliência (ASTM D2872-97).....	226
5.3.6. Ensaio de fluência na flexão (ASTM D6648-01).....	226
5.3.7. Ensaio de estabilidade à estocagem (ASTM D5892-00).....	227
5.3.8. Ensaio de cisalhamento em regime oscilatório (ASTM D7175-05).....	227
CAPÍTULO 6. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS.....	229
6.1. HIPÓTESES E PROCEDIMENTOS EMPREGADOS NA ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	229
6.1.1. Hipóteses adotadas na análise.....	230
6.1.2. Procedimentos de análise.....	231
6.2. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DA PRIMEIRA FASE DO EXPERIMENTO.....	237
6.2.1. Modelos.....	237
6.2.2. Gráficos de efeitos de componentes da primeira fase do experimento.....	238

6.2.3. Superfícies de resposta (gráficos de contorno) da primeira fase do experimento.....	238
6.2.4. Variáveis de processo.....	238
6.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DA SEGUNDA FASE DO EXPERIMENTO.....	248
6.3.1. Validação dos modelos obtidos na primeira fase do experimento.....	248
6.3.2. Modelos adicionais.....	248
6.3.2. Gráficos de efeitos de componentes da segunda fase do experimento.....	248
6.2.3. Superfícies de resposta (gráficos de contorno) da segunda fase do experimento.....	250
6.4. COMENTÁRIOS SOBRE AS PROPRIEDADES MODELADAS.....	250
6.5. CONCLUSÕES OBTIDAS DA ANÁLISE DE EFEITOS DOS COMPONENTES.....	282
6.6. CONCLUSÕES OBTIDAS DA ANÁLISE DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA.....	285
6.7. COMENTÁRIOS SOBRE AS PROPRIEDADES NÃO-MODELADAS.....	288
6.7.1. Viscosidade aparente.....	288
6.7.2. Temperaturas de usinagem e compactação pelo método da viscosidade a baixas taxas.....	289
CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES	293
7.1. INTRODUÇÃO.....	293
7.2. CONSIDERAÇÕES FINAIS DA PESQUISA.....	294
7.3. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	301
REREFÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	303

Volume 2

APÊNDICE A (ELETRÔNICO): RESULTADOS OBTIDOS (GRÁFICOS E TABELAS)	CD
APÊNDICE B (IMPRESSO): MODELOS DE REGRESSÃO	309
APÊNDICE C (ELETRÔNICO): GRÁFICOS DA ANÁLISE DE RESÍDUOS	CD
APÊNDICE D (IMPRESSO): GRÁFICOS DE EFEITOS DOS COMPONENTES	393
APÊNDICE E (IMPRESSO): SUPERFÍCIES DE RESPOSTA	521

A pavimentação asfáltica e os materiais nela empregados são assuntos que já há muito tempo figuram no rol das áreas da engenharia civil mais intrigantes a engenheiros e pesquisadores. A grande variedade dos materiais de pavimentação e a própria variabilidade a eles inerente, associadas às diversas condições de carregamentos e configurações de eixos de veículos, além das diferentes condições climáticas às quais esses materiais são submetidos, representam peças de um quebra-cabeça muitas vezes difícil de ser arranjado apropriadamente. O conhecimento amplo e preciso das propriedades desses materiais, isolados ou combinados das mais diversas formas nas misturas asfálticas, é uma ferramenta potencial para facilitar a reunião adequada dessas peças.

Na tentativa de incrementar a qualidade das soluções encontradas para o quebra-cabeça, novos materiais têm sido incorporados aos ligantes asfálticos, dentre os quais destacam-se os polímeros e a borracha de pneus. Por ser um produto de elevado apelo ecológico e capaz de melhorar propriedades mecânicas das misturas asfálticas, o asfalto-borracha se mostra como alternativa promissora no cenário da engenharia de pavimentação, como já constatado por meio de um pequeno número de experiências aqui no Brasil e extensivamente em outros países.

Conhecer o asfalto-borracha, de forma ampla e precisa, não parece ser uma pretensão cabível para uma única tese de doutorado, porém, avançar o tanto quanto possível, no que se concebe como exeqüível dentro do escopo de uma pesquisa desta natureza, é o objetivo primeiro deste trabalho. Para tanto, pretende-se promover uma detalhada caracterização física do ligante asfáltico modificado com borracha e resíduo de óleo de xisto. Acredita-se que a compatibilização da borracha de pneu com o ligante asfáltico seja facilitada pela adição de teores adequados de resíduo de óleo de xisto. Eis a hipótese que se quer verificar.

1.1. Estabelecimento do problema

A disposição inadequada de pneus descartados no meio ambiente é um problema que vem adquirindo vulto e despertando a atenção dos órgãos de defesa do meio ambiente e dos governos em âmbito mundial. Só nos Estados Unidos, aproximadamente 285 milhões de pneus são descartados anualmente e o passivo ambiental está entre 2 e 3 bilhões de unidades (BROWN et al., 1997; ROBERTS et al., 1998). Destes 285 milhões, 55 milhões são recauchutados e 42 milhões são queimados para produção de energia e empregados em misturas asfálticas. Os 188 milhões restantes são dispostos no meio ambiente (ROBERTS et al., 1998).

No Brasil, o passivo ambiental de pneus descartados está na ordem dos 900 milhões de unidades, ao qual devem-se somar os pneus ainda em uso pelos mais de 18 milhões de veículos que trafegam no país (SCHARF, 1999; ROCHA FILHO, 2001). Segundo Oda (2000), a Associação Nacional de Indústrias de Pneumáticos (ANIP) estima que 50% dos pneus produzidos anualmente são descartados e dispostos em locais e condições inadequados. Segundo Tommazini (2000), a produção anual de pneumáticos no Brasil chega a 27 milhões de unidades.

Quando abandonados em locais indevidos, os pneus descartados servem para procriação de mosquitos e outros vetores de doenças e representam risco constante de incêndio, que contamina o ar com fumaça tóxica e também o solo e a água. Quando lançados em aterros sanitários, diminuem a vida útil destes, pois dificultam a sua compactação. A trituração, que resolveria o problema da compactação, é um processo com custos elevados.

A incorporação de borracha de pneus descartados às misturas asfálticas é uma alternativa promissora para a minimização dos problemas ambientais gerados pela disposição imprópria destes resíduos sólidos. Tal tecnologia se tornou objeto de estudos em muitos países no mundo e um extenso acervo de experiências de campo sustenta a conveniência de sua aplicação. No Brasil, o número de aplicações do ligante asfalto-borracha em pista tem aumentado: até 2006, foram registrados em torno de 2.000 km de rodovias com ligante asfalto-borracha. A perspectiva de crescimento dessa demanda reforça a necessidade e a importância do desenvolvimento de pesquisas para aprofundar o conhecimento desta tecnologia, considerando-se as características dos materiais de pavimentação disponíveis em nosso país.

O fenômeno da incorporação da borracha de pneus moída ao ligante asfáltico envolve o consumo de óleos aromáticos nele presentes. Durante a preparação do asfalto-borracha, a borracha moída é misturada ao ligante asfáltico, sob temperaturas elevadas e alto cisalhamento, condição esta que favorece a incorporação de óleos do ligante asfáltico, resultando em um inchamento superficial das partículas de borracha. À medida que este inchamento ocorre, a distância entre partículas diminui, provocando aumento da viscosidade do produto final. Na produção do asfalto-borracha, a compatibilidade entre a borracha e o ligante asfáltico representa o ponto crucial.

1.2. A solução proposta: uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor

A adição de óleo extensor pode corrigir a composição química do ligante asfáltico, por meio da reconstituição das suas frações leves, facilitando a incorporação da borracha moída e levando a viscosidade do asfalto-borracha aos níveis aceitáveis para o uso em serviços de pavimentação. Geralmente, óleos aromáticos ou naftênicos costumam ser empregados neste processo. Podem ser adicionados em proporções que variam de 5 a 20% do percentual de ligante asfáltico, dependendo de fatores como a viscosidade do ligante asfáltico e a porcentagem de borracha.

O resíduo de óleo de xisto AR-5, desenvolvido e produzido pela Petrobras de São Mateus do Sul, PR, é proposto nesta tese como alternativa para facilitar o fenômeno de incorporação das partículas de borracha de pneu ao ligante asfáltico. Corresponde a uma fração pesada do óleo de xisto, obtida industrialmente, por meio de fracionamento a vácuo do óleo bruto de xisto. É rico em maltenos e com baixo teor de asfaltenos e, devido à ocorrência de até 36% em peso de carbonos aromáticos, presta-se bem, segundo o produtor, como óleo extensor de borracha.

Acredita-se que a presença do óleo de xisto, além de possibilitar uma melhor incorporação da borracha ao ligante asfáltico, possa também permitir a adição de borracha moída em teores acima dos normalmente empregados na produção do ligante asfalto-borracha. Tal suposição motiva a realização desta pesquisa, pois, uma vez confirmada esta tese, seria viável tecnicamente a incorporação de níveis mais elevados de borracha ao ligante asfáltico, permitindo o reaproveitamento de uma quantidade maior de pneus descartados. Do ponto de vista ambiental, a verificação desta tese representaria uma contribuição significativa para a diminuição do número de pneus descartados dispostos inadequadamente no meio ambiente.

1.3. O reaproveitamento de pneus inservíveis em pavimentação asfáltica

As tentativas do uso de pneus descartados em obras rodoviárias não são recentes. Pneus têm sido usados, há décadas, no controle de erosão e na estabilização de taludes de rodovias. O emprego de borracha de pneus em misturas asfálticas mostra-se promissor, conforme pode ser constatado por experiências realizadas em vários países ao longo das últimas décadas, especialmente nos Estados Unidos. No Brasil, este tema começou a ser pesquisado por algumas universidades e centros de pesquisa no início da década de 1990.

As primeiras experiências da incorporação da borracha moída às misturas asfálticas foram feitas nos Estados Unidos, na década de 1960. Inicialmente, o ligante asfalto-borracha foi desenvolvido para ser usado em atividades de manutenção e reabilitação de pavimentos, sendo aplicado na execução de remendos e também como selante de trincas e juntas. Em seguida, passou a ser utilizado em tratamentos superficiais, na transição entre o pavimento existente e a camada de reforço e em revestimento de concreto asfáltico usinado a quente.

De modo geral, é possível incorporar a borracha de 2 a 6 pneus em uma tonelada de concreto asfáltico. Para reciclar anualmente 10 milhões de pneus descartados, seria necessário produzir de 2 a 5 milhões de toneladas de concreto asfáltico empregando borracha moída (HEITZMAN, 1992a). Um pneu de automóvel pesando aproximadamente 9 kg fornece de 4,5 a 5,5 kg de borracha.

A incorporação de borracha de pneu às misturas asfálticas pode ser efetuada por meio do processo seco, no qual a borracha é triturada e adicionada à mistura como agregado, ou pelo processo úmido, no qual a borracha é moída e incorporada ao ligante asfáltico, antes da mistura com os agregados. Para ambos os processos, adaptações nos procedimentos de preparação em usina, lançamento e compactação são necessárias, a fim de se obter camadas asfálticas com boas características mecânicas.

A adição de borracha aos ligantes asfálticos proporciona, de forma geral, um aumento significativo do módulo complexo (G^*) e redução do ângulo de fase (δ). Estes efeitos são favoráveis à resistência à deformação permanente, uma vez que indicam alta resistência à deformação e alta elasticidade. O aumento da elasticidade também é favorável ao aumento da resistência à fadiga. Os asfaltos-borracha geralmente apresentam valores de rigidez à fluência ($S[t]$) sob baixas temperaturas menores que os verificados para a maioria dos ligantes asfálticos não-modificados. O efeito da borracha sobre a taxa de relaxação $m([t])$ a baixas temperaturas no ensaio de fluência na flexão não é significativo. A borracha normalmente provoca aumento significativo da deformação e da tensão na ruptura (BAHIA e DAVIES, 1994a, BAHIA e DAVIES, 1994b; BAHIA, 1995).

Vallerga et al. (1980), Salter e Rafati-Afshar (1987) e Epps (1994) indicam que a borracha aumenta a vida de fadiga do concreto asfáltico. Oliver (2000) aponta que a adição de óleo extensor no asfalto-borracha promoveu um incremento de 20 mil ciclos na vida de fadiga para cada 1% de óleo adicionado. A resistência à tração das misturas modificadas com borracha é similar à das convencionais, segundo Brown et al. (1997) e Hanson et al. (1994) e pode aumentar ou diminuir, segundo Epps (1994).

Pesquisas sobre a influência da borracha sobre o módulo de resiliência do concreto asfáltico não apontam uma tendência clara da influência deste fator. Pode promover aumento ou diminuição do módulo de resiliência, embora, na maioria das vezes, seja verificada diminuição (EPPS, 1994; AYRES e WITCZAK, 1995; HANSON et al., 1994). A suscetibilidade à ação da água diminui quando borracha é adicionada às misturas asfálticas, segundo Hanson et al. (1994). A borracha pode aumentar a resistência à deformação permanente (KRUTZ e STROUP-GARDINER, 1992; HANSON et al., 1994; LEITE et al., 2000), diminuir

(MAUPIN, 1992) ou fornecer resultados equivalentes (EPPS, 1994; BROWN et al., 1997) aos da mistura de referência. A resistência ao desgaste superficial dos revestimentos asfálticos modificados com borracha pode aumentar ou diminuir, conforme Epps (1994). Já a resistência à formação de trincas de origem térmica normalmente é maior em misturas modificadas com borracha, segundo Epps (1994) e Choubane et al. (1999).

Quanto aos parâmetros da dosagem Marshall, alguns estudos indicam diminuição da estabilidade Marshall com a adição de borracha ao concreto asfáltico (EPPS, 1994 e HANSON et al., 1994), enquanto que para outros (ROBERTS e LYTTON, 1987) ocorre aumento. Brown et al. (1997) constatou que as misturas modificadas com borracha e as convencionais apresentam valores de estabilidade similares. A fluência Marshall aumenta quando é adicionada borracha à mistura, segundo Epps (1994) e Hanson et al. (1994), porém apresenta valores similares para ambos os tipos de mistura segundo Brown et al. (1997). O volume de vazios e os vazios do agregado mineral costumam aumentar quando há adição de borracha, mas a densidade é pouco afetada (EPPS, 1994).

É importante destacar que, de forma geral, as propriedades das misturas asfálticas corriqueiramente avaliadas são muito sensíveis a fatores como: tipo, dimensão máxima e granulometria dos agregados minerais e da borracha de pneu, tipo e teor de ligante asfáltico, temperatura de confecção das misturas, processo de compactação e outros fatores intervenientes. Por isso, algumas das conclusões de estudos sobre a incorporação de borracha às misturas asfálticas são válidas apenas para as condições particulares nas quais foram ensaiadas, embora, em muitos casos, sejam verificadas melhorias das propriedades mecânicas das misturas por conta da adição de borracha (FAXINA, 2002).

1.4. Meio ambiente e legislação

Especialmente a partir do início da década de 1990, aumentou a preocupação dos órgãos ambientais e governamentais dos Estados Unidos com a destinação dos pneus descartados. Em 1991, a Lei sobre a Eficiência do Transporte Intermodal de Superfície ("ISTEA – Intermodal Surface Transportation Efficiency Act") estabeleceu o uso mínimo de pavimentos asfálticos empregando borracha moída, como uma tentativa de diminuir o problema ambiental provocado pelos pneus descartados: 5% no ano de 1994, 10% no ano de 1995, 15% no ano de 1996 e 20% no ano de 1997 e nos seguintes. A partir de então vários departamentos de transporte, nos Estados Unidos, passaram a desenvolver estudos sobre o ligante asfalto-borracha e o desempenho das misturas que o utilizam (AYRES e WITCZAK, 1995).

Segundo Heitzman (1992a), as agências rodoviárias dos Estados Unidos, após a criação da ISTEA, começaram a estabelecer leis para o controle dos pneus descartados. As disposições típicas das legislações estaduais incluíam regulamentações quanto ao controle do processamento e estocagem

destes resíduos, restrições da quantidade disposta em aterros sanitários, cobrança de taxas de disposição e incentivos ao desenvolvimento de mercados alternativos.

Porém, em 1995, uma alteração desta lei eliminou a obrigatoriedade da aplicação de borracha reciclada e todas as penalidades associadas. A nova lei apenas exigia o desenvolvimento de pesquisas, ensaios e especificações, relativos a custo e desempenho, acerca da aplicação de borracha obtida de pneus descartados em pavimentação. Porém, o FHWA (Federal Highway Administration) permitiu o emprego de borracha em projetos que justificassem seu uso, caso demonstrassem viabilidade econômica e fizessem parte de programa de reaproveitamento de pneus descartados.

No Brasil, a Resolução nº 258 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), de 1999, determina que fabricantes e comerciantes são responsáveis pelo destino dos pneus descartados. Segundo esta resolução, em 2002, a cada quatro pneus comercializados, um seria reciclado ou destruído; em 2003, a cota de pneus reciclados subiu para um a cada dois comercializados; em 2004, a proporção passou para um para um. A esta altura, segundo Tommasini (2000), estaria sendo reciclada toda a produção destinada ao mercado interno, isto é, o total da produção nacional. Finalmente, a partir de 2005, para cada quatro pneus novos, cinco seriam reciclados, de modo a iniciar a eliminação dos depósitos hoje existentes. Isto motiva o estudo de alternativas para o uso destes resíduos sólidos, inclusive na área de pavimentação.

1.5. Os objetivos da tese

Os objetivos desta pesquisa são:

- verificar a viabilidade técnica do emprego do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha;
- avaliar os efeitos das proporções de borracha moída e de resíduo de óleo de xisto sobre algumas propriedades reológicas de ligantes asfálticos modificados com esses componentes;
- definir teores de resíduo de óleo de xisto indicados para formulação de asfaltos-borracha cujas propriedades atendam requisitos de especificações vigentes.

1.6. O programa laboratorial da tese

A fim de alcançar os objetivos propostos, o experimento foi dividido em duas etapas: a primeira, destinada à coleta de dados para efetuar a modelagem de diversas propriedades reológicas dos ligantes asfálticos, e a segunda, destinada ao levantamento de dados para efetuar a validação dos modelos definidos na primeira fase e também para efetuar a modelagem de propriedades não contempladas

originalmente. Em ambas as fases, os ligantes asfálticos foram submetidos a ensaios de laboratório para a medida de propriedades reológicas empíricas e fundamentais. Os ligantes asfálticos foram ensaiados nas condições virgem, envelhecida a curto prazo (RTFOT) e a curto e a longo prazos (RTFOT+PAV), segundo as práticas indicadas pela especificação Superpave. Os ensaios empregados foram: ponto de amolecimento, penetração, resiliência, viscosidade aparente, perda de massa, cisalhamento dinâmico, fluência na flexão, varredura de frequência e estabilidade à estocagem. As propriedades modeladas correspondem a propriedades obtidas desses ensaios e a índices obtidos de relações entre essas propriedades, como índices de envelhecimento e de suscetibilidade térmica.

O experimento, em suas duas etapas, foi delineado com base na técnica de experimentos com misturas (CORNELL, 2002). Na primeira fase, foram empregadas restrições de porcentagens dos componentes (asfalto, borracha e óleo) e aplicadas variáveis de processo (temperatura e tempo) para a composição dos ligantes asfálticos. Na segunda fase, foram consideradas apenas restrições nas proporções dos componentes para o processamento das misturas, não sendo aplicadas variáveis de processo. Os resultados foram aplicados no estudo de modelos estatísticos, que servem de base para a realização de análises de efeitos dos componentes e de superfície de resposta. Tais análises levaram à determinação de teores apropriados de resíduo de óleo de xisto a serem empregados na composição de asfaltos-borracha, com base em parâmetros de especificações vigentes.

1.7.A estrutura do texto desta tese

O Capítulo 1 apresenta as considerações iniciais desta tese de doutorado, indicando, sucintamente, o problema objeto de estudo, a alternativa para solução do problema levantado, além de trazer um resumo das principais propriedades dos ligantes asfálticos e das misturas asfálticas preparados com borracha de pneus, os objetivos da presente pesquisa, o programa laboratorial desenvolvido e a organização da apresentação deste texto.

No capítulo 2, é apresentada uma visão geral dos conceitos de reologia aplicados ao estudo do comportamento de ligantes asfálticos. Inicialmente, são discutidos os conceitos básicos acerca dos comportamentos elástico, viscoso e viscoelástico dos materiais e acerca da caracterização de materiais em ensaios em regime permanente e oscilatório. Na sequência, são detalhados os procedimentos de medida de propriedades em regime oscilatório e permanente atualmente em uso para monitorar as propriedades reológicas de ligantes asfálticos. Também são discutidas as principais limitações das propriedades reológicas empíricas e dos índices tradicionalmente empregados na caracterização de ligantes asfálticos. Adicionalmente, são apresentadas aplicações dos conceitos de reologia em especificações de ligantes asfálticos, mais especificamente em relação à especificação Superpave, e discutidas as relações entre propriedades reológicas dos ligantes asfálticos e o desempenho de pavimentos. O capítulo termina

com a apresentação de refinamentos dos parâmetros de deformação permanente e de fadiga da especificação Superpave.

O capítulo 3 tem por objetivo a apresentação da teoria atualmente vigente acerca da interação entre ligante asfáltico e borracha moída. A teoria de interação asfalto-borracha fundamenta teoricamente a hipótese objeto de estudo desta tese e baliza o delineamento do experimento. Inicialmente são discutidos os mecanismos pelos quais se processam as interações entre o ligante asfáltico e a borracha moída e em seguida são relatados estudos relativos à influência de variáveis de materiais e de variáveis de processamento que influenciam as interações asfalto-borracha.

O Capítulo 4 é destinado à apresentação dos resultados de caracterização de materiais, à descrição de equipamentos e ao detalhamento dos métodos de ensaio empregados na caracterização física dos ligantes asfálticos. Este capítulo também apresenta o detalhamento do planejamento do experimento, efetuado com base na técnica estatística de experimentos com misturas.

O Capítulo 5 é dedicado à apresentação dos resultados dos ensaios de caracterização física dos ligantes asfálticos. O Capítulo 6 é dedicado à análise estatística dos dados coletados nos ensaios e à discussão dos resultados. O Capítulo 7 é reservado às conclusões da pesquisa e às sugestões para trabalhos futuros. Ao final, é apresentado o capítulo de referências bibliográficas empregadas na tese. O Apêndice A traz as tabelas e figuras que apresentam os resultados dos ensaios, o Apêndice B apresenta os modelos de regressão, gerados pelo pacote estatístico Minitab, o Apêndice C traz os gráficos da análise de resíduos, o Apêndice D mostra os gráficos de efeitos dos componentes e o Apêndice E mostra as superfícies de resposta.

FUNDAMENTOS DE REOLOGIA DE LIGANTES ASFÁLTICOS

Neste capítulo, é apresentada uma visão geral dos conceitos de reologia aplicados ao estudo do comportamento de ligantes asfálticos. Inicialmente, são discutidos os conceitos básicos acerca dos comportamentos elástico, viscoso e viscoelástico dos materiais e acerca da caracterização de materiais em ensaios em regime permanente e oscilatório. Na sequência, são detalhados os procedimentos de medida de propriedades em regime oscilatório e permanente atualmente em uso para monitorar as propriedades reológicas de ligantes asfálticos. Também são discutidas as principais limitações das propriedades reológicas empíricas e dos índices tradicionalmente empregados na caracterização de ligantes asfálticos. Adicionalmente, são apresentadas aplicações dos conceitos de reologia em especificações de ligantes asfálticos, mais especificamente em relação à especificação Superpave, e discutidas as relações entre propriedades reológicas dos ligantes asfálticos e o desempenho de pavimentos. O capítulo termina com a apresentação de refinamentos dos parâmetros de deformação permanente e de fadiga da especificação Superpave.

2.1. Introdução

Reologia é um ramo da Física, que estuda o fluxo e a deformação da matéria. O termo reologia é originário do grego “rheos”, que significa fluxo, corrente, deslocamento. Este nome foi proposto originalmente por E. C. Bingham e M. Reiner para designar a disciplina, oficialmente instituída em Abril de 1929, com o propósito de descrever o estudo do fluxo e da deformação de todas as formas de matéria. Nesta época, a citação de Heráclito (“Tudo flui.”) foi adotada como lema da nova disciplina. Atualmente, a reologia passou a ser uma ferramenta fundamental também na pavimentação asfáltica. O principal objetivo do estudo do comportamento reológico dos materiais asfálticos (AL-ABDUL WAHHAB et al., 1999) é encontrar a relação entre deformação, tensão, tempo de aplicação da carga e temperatura. A reologia dos ligantes asfálticos não é um assunto recente. Desde a década de 1920, pesquisadores têm estudado

as propriedades reológicas desses materiais e tentado estabelecer um sistema para comparar seus diversos tipos, com base em propriedades reológicas (BARTH, 1962). Resultados de pesquisas do programa SHRP ("Strategic Highway Research Program") indicaram que os ligantes asfálticos são materiais termoreologicamente simples, pois foi constatada a validade do princípio da superposição tempo-temperatura para estes materiais (ANDERSON et al., 1994).

Os ligantes asfálticos são materiais de natureza complexa e podem apresentar comportamento elástico e viscoso, dependendo de fatores como temperatura, nível de tensão e tempo de atuação do carregamento, daí serem comumente referidos como materiais viscoelásticos. Um material viscoelástico combina o comportamento elástico, no qual o material armazena o trabalho aplicado e recupera sua conformação original após a remoção das cargas aplicadas, e o comportamento viscoso, no qual o material deforma permanentemente sob carregamento e dissipa o trabalho aplicado principalmente na forma de deformação permanente. Os ligantes asfálticos estão entre os materiais mais genuinamente viscoelásticos (BARTH, 1962).

À temperatura ambiente, os ligantes asfálticos apresentam comportamento viscoelástico, porém, sob condições extremas, podem se comportar como sólido elástico (sob baixa temperatura ou alta frequência de carregamento) ou como líquido viscoso (alta temperatura ou baixa frequência de carregamento). O exemplo citado por Bahia et al. (1992) ilustra como o comportamento mecânico dos ligantes asfálticos é sensível ao tempo de carregamento e à temperatura: para um ligante asfáltico convencional, sua deformação, sob um dado carregamento, pode aumentar de 10.000 vezes ao se aumentar a temperatura de 40°C ou ao mudar o tempo de carregamento de 0,1 para 10.000 s.

O ligante asfáltico é uma dispersão de materiais altamente associados e representa um sistema composto de alguns elementos que, quando isolados, não são igualmente solúveis. Existem forças de ligação secundárias, que não são ligações químicas covalentes, que mantêm certas moléculas polares reunidas em um aglomerado molecular. O ligante asfáltico apresenta propriedades reológicas ou viscoelásticas por causa da presença dessas forças de ligação fracas, que são muito sensíveis à temperatura e ao cisalhamento. Os ligantes asfálticos são muito mais sensíveis à temperatura e ao cisalhamento que os polímeros puros, por serem formados por compostos fracamente associados (J. C. PETERSEN, da discussão em CHRISTENSEN e ANDERSON, 1992).

O ligante asfáltico é reconhecido como um material complexo em termos da sua constituição e do seu comportamento reológico. Uma das teorias aceitas sobre a sua composição indica que os ligantes asfálticos formam um sistema coloidal representado por uma suspensão de micelas de asfaltenos em um solvente composto de parafinas saturadas, cicloparafinas e estruturas aromáticas, cuja funcionalidade pode variar de polar a não-polar e de alifática a aromática. Outra teoria indica que os ligantes asfálticos são sistemas em que espécies químicas anfotéricas, isto é, aquelas que contêm componentes ácidos e básicos no mesmo composto, podendo agir como ambos, estão dispersas em uma matriz não-polar. Em ambos os casos, é essa habilidade de formar um sistema coloidal que leva à formação de uma

rede elástica temporária com deformações reversíveis ou parcialmente reversíveis, dependendo do tempo de deformação (SHENOY, 2001b).

É importante entender a reologia dos ligantes asfálticos por três razões: (1) permite diferenciar ligantes asfálticos obtidos de diferentes petróleos e por diferentes processos de refino; (2) orienta a seleção das temperaturas para as operações de usinagem e construção das camadas asfálticas; e (3) permite determinar como as propriedades reológicas se relacionam com os defeitos do pavimento. Uma das principais conclusões do programa SHRP foi que o comportamento viscoelástico dos ligantes asfálticos, sob diferentes níveis de tensão e de temperatura, deve ser compreendido para que as especificações relativas ao desempenho estejam diretamente relacionadas aos defeitos do pavimento (SHENOY, 2001b). O programa SHRP indicou que é mais promissor relacionar as propriedades físicas e não as químicas dos ligantes asfálticos ao desempenho das misturas asfálticas em pista (ANDERSON et al., 1994).

2.2. Fundamentos acerca dos comportamentos elástico, viscoelástico e viscoso

De acordo com o conceito de materiais ideais, definidos teoricamente em reologia, existem quatro comportamentos possíveis: sólidos rígidos, sólidos elásticos, fluidos invíscidos e fluidos newtonianos. A Mecânica Geral está baseada no conceito de corpos euclidianos, segundo o qual os corpos não sofrem deformação e apenas a massa ou a densidade deles é relevante. O clássico “Principia”, de Isaac Newton, tratava basicamente de mecânica de corpos indeformáveis, no qual a definição clássica de viscosidade, a ele atribuída, figurava apenas como um comentário visionário para a época. A referência mais antiga ao conceito de mecânica de corpos rígidos é atribuída a Arquimedes (~250 a.C.), o qual reivindicou que podia mover o mundo se lhe fosse fornecida uma alavanca apropriada.

Corpos puramente elásticos são os que apresentam deformação relacionada à tensão sobre eles aplicada por meio de uma constante de proporcionalidade. Apesar de este conceito ter sido formalizado por Robert Hooke, em 1678, apenas em 1807, Thomas Young identificou que esta constante de proporcionalidade se tratava de uma propriedade intrínseca ao material, passando a ser denominada, a partir de então, de módulo de Young. Por outro lado, já em 1660, Robert Boyle formulou uma proposição parecida, relacionada a uma “mola de ar”. Porém, apenas em 1827, Cauchy estabeleceu as primeiras equações fundamentais da elasticidade clássica, baseado nos trabalhos de C. L. M. H. Navier, C. A. Coulomb e S. D. Poisson.

Fluidos invíscidos ou pascalianos são fluidos que não apresentam resistência ao fluxo. Blaise Pascal, em 1663, formalizou a proposição de que a pressão em um líquido é a mesma em todas as direções, embora o princípio de líquido ideal tenha sido concebido também por Arquimedes (~250 a.C.). A Hidrodinâmica, que lida com o movimento de fluidos cujos efeitos de viscosidade estejam ausentes, se

desenvolveu a partir do século 18, graças aos estudos de Bernoulli, de 1738, e de Euler, em 1755. Essa idealização é aproximadamente válida quando o deslocamento se processa muito lentamente. Quando aumenta a velocidade, aparecem as resistências ao movimento.

O conceito de fluido viscoso ou newtoniano surgiu em 1687, com a definição, feita por Isaac Newton, da resistência interna de um líquido ideal, hoje conhecida como viscosidade, provocada pelo atrito entre camadas paralelas do fluido, quando sofre cisalhamento.

Os conceitos de comportamento elástico e comportamento viscoso são relativos ao tempo de observação de ocorrência da deformação. O número de Deborah é a relação entre o tempo de relaxação do material (λ) e o intervalo de tempo no qual foi aplicada a deformação ou tensão, correspondente ao tempo de duração do experimento reológico (T), sendo dado por:

$$De = \frac{\text{tempo de resposta do material}}{\text{tempo de observação}} \quad (2.1)$$

O tempo de relaxação do material está associado ao tempo necessário para o material realizar os movimentos moleculares mais lentos. O número de Deborah representa uma relação entre as forças elásticas e as forças viscosas que atuam no material. Se o tempo do experimento for menor que o tempo de relaxação, o material não terá tempo suficiente para atingir o regime permanente e os processos de relaxação irão predominar durante o experimento. Os sólidos elásticos possuem tempo de relaxação tendendo ao infinito e os líquidos viscosos possuem tempo de relaxação tendendo a zero. Logo, para sólidos elásticos, De tende ao infinito, e para fluidos viscosos, De tende a zero. Para materiais viscoelásticos, De está entre zero e infinito. O número de Deborah expressa o conceito clássico de que tudo flui, desde que se espere tempo suficiente. Este número permite classificar os materiais em sólidos, líquidos e gasosos do ponto de vista reológico.

Um dado material pode ter características de um sólido por duas razões: (a) porque seu tempo de relaxação tende ao infinito ou (b) porque o processo de deformação é muito rápido, ou seja, o tempo do experimento é próximo de zero e, por isso, o material não tem tempo de relaxar. Líquidos com valores pequenos de tempo de relaxação podem se comportar como sólidos em processos de deformação muito rápidos, em que o tempo do experimento é muito menor que seu tempo de relaxação. Um caso típico é o de um certo tipo de borracha de silicone, conhecida por “silly putty”. Se este material for jogado contra o chão, ele pulará como um sólido elástico, pois o tempo do experimento é muito menor que o seu tempo de relaxação (Figura 2.1a). Porém, se for colocado em um recipiente e deixado nele por um certo período de tempo, ele escoará, como se fosse um líquido, adotando a forma do recipiente, porque o tempo do experimento é muito maior que o seu tempo de relaxação (Figura 2.1b).

Figura 2.1. Comportamento do mesmo material sob diferentes tempos de ensaio e de observação (a) elástico e (b) viscoso.

Um dos ensaios mais simples para a caracterização do comportamento tensão-deformação de um material é o ensaio de fluência. Neste ensaio, uma carga de magnitude constante é aplicada ao material no instante t_0 . No instante t_i , essa carga é então removida. As diferenças entre os comportamentos elástico, viscoso e viscoelástico podem ser esquematizadas segundo indicado pela Figura 2.2.

Figura 2.2. Comportamento ideal dos materiais (a) elástico, (b) viscoso e (c) viscoelástico, no ensaio de fluência.

Na mecânica dos corpos deformáveis, o comportamento de um sólido elástico é estudado dentro dos domínios da teoria clássica da elasticidade, sendo a descrição deste tipo de resposta feita empregando-se a lei de Hooke. É nesta lei que está baseada toda a teoria matemática da elasticidade. Admitindo-se que as deformações sofridas pelo sólido sejam pequenas, a tensão pode ser considerada diretamente proporcional à deformação e independente da velocidade com que a deformação se dá (taxa de deformação). Este tipo de comportamento é denominado perfeitamente elástico ou hookiano.

Em um ensaio de fluência, a curva tensão-deformação de um sólido perfeitamente elástico se desenvolverá pela mesma trajetória, durante os intervalos de atuação da carga e de repouso (Figura 2.a). O material recuperará suas dimensões originais, instantaneamente, após a remoção do carregamento. Sob carga constante, a deformação decorrente é constante, isto é, independente do tempo de aplicação do carregamento. Da mesma forma, quando este sólido é submetido a um carregamento oscilatório senoidal, a deformação também apresentará forma senoidal e em fase com o carregamento. Toda a energia é armazenada e recuperada em cada ciclo de carga.

Em posição oposta aos materiais elásticos, estão os fluidos viscosos, cuja resposta mecânica é tratada nos domínios da teoria de dinâmica dos fluidos. Para estes materiais, a descrição mais direta do seu comportamento mecânico é feita por meio da lei de Newton para viscosidade, na qual a tensão é proporcional à taxa de deformação, embora seja independente dela, resguardada a condição de que tais taxas sejam pequenas. No ensaio de fluência, o material viscoso deformará a uma taxa constante quando o carregamento é aplicado no instante t_0 e continuará a se deformar nessa mesma taxa até que a carga seja removida. Nesse instante, o material não acumulará mais nenhuma deformação nem ocorrerá qualquer recuperação (Figura 2.b). Quando um fluido newtoniano é submetido a um carregamento oscilatório senoidal, a deformação sofrida pelo material estará defasada de 90° do carregamento.

As teorias clássicas de elasticidade linear e de fluidos newtonianos, embora muito bem estruturadas, não descrevem apropriadamente o comportamento e o fluxo da maioria dos materiais da natureza. Intermediariamente ao comportamento puramente elástico e o puramente viscoso, um material real pode exibir, mesmo a deformações e taxas de deformação infinitesimais, características combinadas destes dois meios. Foi o esforço para caracterizar o comportamento de tais materiais reais, sob a ação de carregamentos externos, que deu origem à reologia. Em reologia, o fenômeno atualmente denominado viscoelasticidade é bem definido e procura expressar o comportamento mecânico da maioria dos materiais da natureza, combinando características de comportamento de um sólido elástico e de um líquido viscoso. Um material viscoelástico é caracterizado por um certo nível de rigidez de um corpo elástico sólido, mas, ao mesmo tempo, flui e dissipa energia por atrito como um fluido viscoso.

Quando submetido a uma tensão constante, um material viscoelástico não responde com uma deformação constante, como seria de se esperar de um material elástico. Ocorre uma deformação imediata (Figura 2.c), correspondente à resposta elástica, seguida de uma deformação gradual que se desenvolve ao longo do tempo. Imediatamente após a remoção do carregamento, o material apresenta

uma porção de deformação residual, cuja magnitude depende do período de tempo que ficou sujeito ao carregamento e da intensidade do carregamento. Após a retirada da carga, ocorre uma redução gradativa da deformação residual inicial com o tempo, podendo haver, inclusive, uma recuperação completa desta deformação, decorrido um grande intervalo de tempo. Este fenômeno, verificado após a retirada da carga, é chamado de recuperação na fluência. Um corpo viscoelástico, ensaiado nas condições mencionadas, ao final, recupera suas dimensões originais. Assim, a fluência deste tipo de material não pode ser associada a um fenômeno de plasticidade, mas, sim, a um fenômeno de elasticidade retardada. Em 1874, Boltzman denominou esta propriedade pelo termo “efeito elástico secundário”.

Quando um material viscoelástico é submetido a uma tensão oscilatória senoidal, a deformação resultante, embora senoidal, não se apresenta exatamente em fase com a tensão, como seria de se esperar de um sólido perfeitamente elástico, nem defasada de 90° , como seria para um líquido perfeitamente viscoso, mas em alguma posição entre estes dois extremos. A magnitude da deformação e do ângulo de fase entre a tensão e a deformação geralmente dependem da temperatura e da frequência. Sob ciclos de carregamento e descarregamento sucessivos, um material viscoelástico tem parte da energia introduzida armazenada e recuperada, em cada ciclo, e outra parte dissipada na forma de calor.

A descrição dos comportamentos elástico, viscoso e viscoelástico, representados esquematicamente na Figura 2, se aplica à faixa de comportamento linear, ou seja, a deformação a qualquer instante e sob qualquer temperatura é diretamente proporcional à carga aplicada. O comportamento não-linear, especialmente para materiais viscoelásticos, é extremamente difícil de ser caracterizado em laboratório e de ser modelado em problemas práticos. Métodos lineares de caracterização e de análise geralmente são suficientemente adequados para se abordar problemas práticos de engenharia. A análise dos dados coletados durante o programa SHRP (ANDERSON et al., 1994) indicou que os ligantes asfálticos, incluindo os convencionais e os modificados, podem efetivamente ser tratados como materiais viscoelástico lineares, sob as condições de carregamento às quais normalmente estão submetidos no pavimento.

As primeiras pesquisas em viscoelasticidade foram efetuadas a fim de conhecer o comportamento de fluência e relaxação de metais, até se dar o crescimento explosivo da indústria de polímeros. O mais antigo estudo sistemático registrado na área de materiais viscoelásticos foi realizado por W. Weber (1835)¹, utilizando fios de seda, em virtude da aplicação em instrumentos eletromagnéticos. Weber observou que a remoção da carga conduzia a uma contração imediata do fio, seguida por uma contração gradual, até que o comprimento inicial era recuperado, identificando, assim, o efeito de relaxação de tensões. F. L. Kohlrausch, em 1863, continuando o trabalho de seu pai, estabeleceu experimentalmente a linearidade do fenômeno da viscoelasticidade, em seu trabalho com vidro. Durante o mesmo período, outra contribuição expressiva à reologia foi dada por J. C. Maxwell, em 1867², que postulou sua famosa

¹ WEBER, W. (1835). Ann. Phys. Chem, n.34. p.247.

² MAXWELL, J.C. (1867). Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., n. 157, p.49-88.

equação diferencial empírica de primeira ordem, relacionando a tensão de cisalhamento à deformação e à subsequente relaxação exponencial de tensões.

As pesquisas de Weber e Kohlrausch possibilitaram Ludwig Boltzmann, em 1878³, definir o seu princípio de superposição: “o valor de uma função característica de um sistema é igual à soma de todas as alterações induzidas ao sistema pelas funções sobre ele operantes, aplicadas ao longo da sua história”. Contribuições subseqüentes foram feitas por E. Wiechert, em 1893⁴, e J. J. Thomson, em 1888⁵, que, independentemente, apresentaram o conceito de uma distribuição de tempos de relaxação. A conhecida analogia de mola e amortecedor, do modelo de Maxwell, foi introduzida em 1902, por J. H. Poynting e J. J. Thomson.

Uma das primeiras pesquisas experimentais em sistemas não-newtonianos foi realizada por T. Schwedoff, em 1890⁶, empregando soluções coloidais. Nesta pesquisa, foi constatada a não-linearidade da velocidade angular e o pesquisador também teve que incorporar uma taxa de escoamento para descrever seus resultados. W. R. Hess, em 1910⁷, e E. Hatchek, em 1913⁸, foram alguns dos outros pioneiros que postularam que a viscosidade seria uma função da taxa de cisalhamento, com base em resultados análogos aos obtidos por Schwedoff para soluções coloidais. F. T. Trouton e E. S. Andrews, em 1904⁹, em seus estudos em ligantes asfálticos, tiveram que subtrair uma pequena tensão inicial, a fim de obter uma taxa de deformação proporcional à tensão. Este tipo de comportamento é hoje associado com os estudos de Bingham, de 1922¹⁰, que propôs uma tensão de escoamento (“yield stress”) para descrever o fluxo em tintas. Equações para a descrição da viscosidade em função da taxa de cisalhamento foram propostas por W. Ostwald, em 1925¹¹, A. de Waele, em 1923¹², e por W. Herschel e R. Bulkley, em 1926¹³.

Para um material viscoelástico que apresenta comportamento linear, os fatores que precisam ser considerados para sua adequada caracterização são a dependência do tempo ou da frequência de carregamento (“frequency dependence”) e a dependência da temperatura (“temperature dependence”). Embora nenhum material seja perfeitamente linear quaisquer que sejam as condições, a caracterização viscoelástico-linear tem se mostrado adequada para descrever a reologia dos ligantes asfálticos, dentro do domínio das aplicações usuais (BAHIA et al., 1992).

³ BOLTZMAN, L. (1878). Wied. Ann., n.5, p.430.

⁴ WIECHERT, E. (1893). Wied. Ann. Phys., n.50, p.335.

⁵ THOMSON, J.J. (1888). *Application of dynamics to physics and chemistry*. McMillan, London.

⁶ SCHWEDOFF, T. (1890). J. Physique, n.2, p. 9-34.

⁷ HESS, W.R. (1910). Kolloid. Z. Klin. Med, n.71, p.421.

⁸ HATCHEK, E. (1913). Kolloid. Z., n.13, p.88.

⁹ TROUTON, F.T.; ANDREWS, E.S. (1904). Phil. Mag., n. 7, p.347.

¹⁰ BINGHAM, E.C. (1922). *Fluidity and Plasticity*. McGraw-Hill Book Co., New York.

¹¹ OSTWALD, W. (1925). Kolloid. Z., v.36, p.99.

¹² WAELE, A. de (1923). Oil Color Chem. Assoc. J., v.6, p.33.

¹³ HERSCHEL, W.; BULKLEY, R. (1926). Kolloid. Z., v.39, p.291.

Para se caracterizar a dependência do tempo de carregamento da resposta de um material viscoelástico, tanto carregamentos estáticos quanto dinâmicos (repetidos) podem ser empregados. Usando o modo estático, que é mais simples e de mais fácil execução que o dinâmico, três tipos principais de carregamento podem ser utilizados:

- ensaio de fluência: uma carga constante é aplicada e a deformação do material é monitorada ao longo do tempo;
- ensaio de relaxação: uma deformação constante é aplicada ao material e a carga necessária para manter aquela deformação constante é monitorada ao longo do tempo;
- ensaio a taxa de deformação constante: o material é submetido a uma taxa de deformação constante e a carga necessária para manter aquela taxa de deformação constante é monitorada.

Os módulos do material, calculados para cada um desses tipos de carregamento, são correlacionados e basicamente descrevem o comportamento do material como uma função do tempo de carregamento. O ensaio de fluência tem sido o mais empregado na caracterização de ligantes asfálticos. Equipamentos como o viscosímetro de cilindros coaxiais, o viscosímetro de placas deslizantes da Shell, o viscosímetro cone-placa, o reômetro Schwyer e o reômetro de placas deslizantes foram desenvolvidos para trabalhar no modo de fluência.

Para caracterizar a dependência da temperatura dos ligantes asfálticos, parâmetros de suscetibilidade térmica têm sido tradicionalmente empregados. Estes parâmetros são limitados, uma vez que são baseados em medidas empíricas, como penetração e ponto de amolecimento, e podem confundir as dependências de tempo e de temperatura ou ser válidos apenas para faixas restritas de temperatura (ANDERSON et al. 1991).

Por conta das limitações dos parâmetros de suscetibilidade térmica, uma abordagem mais fundamental é necessária: a maioria dos materiais viscoelásticos, incluindo os ligantes asfálticos, têm sido considerados materiais termorreologicamente simples. Termorreologicamente simples é todo material cujos efeitos do tempo e da temperatura sobre sua resposta mecânica sejam separáveis. Isto significa que a dependência do tempo, representada graficamente na forma de curvas-mestre, é a mesma para todas as temperaturas, mas esta curva se desloca ao longo da escala de tempo, horizontalmente, e sua posição é definida pela temperatura.

Para um material simples, se o fator de deslocamento é plotado versus a temperatura, uma função de deslocamento horizontal para a temperatura ("temperature shift function") pode ser definida. Tal função pode ser empregada em conjunto com a curva-mestre para estimar a rigidez do material, sob qualquer combinação de tempo de carregamento e de temperatura. Para ligantes asfálticos, vários estudos seguiram esta abordagem fundamental. Pesquisas indicaram que os ligantes asfálticos podem ser

caracterizados de forma adequada por meio de funções simples de deslocamento para a temperatura (ANDERSON et al., 1991).

2.3. Parâmetros reológicos aplicados na pavimentação asfáltica

2.3.1. Introdução

Segundo Schweyer et al. (1983), “depois de 200 anos ou mais do emprego de materiais asfálticos para fins de engenharia, ligados às suas propriedades reológicas, nós estamos, finalmente, começando a entender seu comportamento reológico. É nossa opinião que o mistério da deformação do ligante asfáltico (...) sob tensões não tem que ser diferente de nenhum outro material viscoelástico de engenharia. A principal diferença que se poderia esperar estaria apenas na magnitude das contribuições dos componentes viscoelásticos individuais em afetar a resposta de um material para qualquer tipo de tensão, de cisalhamento, de compressão ou outro, que seja aplicado.”

Esta representa uma visão bastante realista quanto à ampla compreensão do complexo comportamento reológico dos ligantes asfálticos. Não fossem fatores como a ampla faixa de temperaturas que um ligante asfáltico pode estar submetido ciclicamente ao longo da vida útil do pavimento e a grande variabilidade da magnitude dos carregamentos dinâmicos aplicados sobre o pavimento, realizar a caracterização reológica dos materiais asfálticos seria tarefa consideravelmente menos complexa. Associada a estes fatores também está a própria sensibilidade das respostas mecânicas que o ligante asfáltico apresenta em relação a diferentes níveis de temperatura, de tensão, de taxa de deformação e de frequência de carregamento. Quando o ligante asfáltico é modificado, na maioria dos casos, a sensibilidade do seu comportamento mecânico a estes fatores é ainda maior, tornando ainda mais complexa a tarefa de caracterização de suas propriedades reológicas.

Associado aos efeitos de carregamento e de temperatura aos quais os ligantes asfálticos são submetidos nos meios de sua aplicação, o efeito de envelhecimento também funciona como um complicador adicional, uma vez que proporciona uma série de modificações químicas no material, que se reflete em alterações no seu comportamento reológico. O estudo destas variações tem sido avaliado, em laboratório, por meio de processos de envelhecimento acelerado do ligante asfáltico, sendo feitas comparações de propriedades reológicas do material virgem (ou não envelhecido) e do envelhecido.

No caso específico do estudo da reologia dos ligantes asfálticos, propriedades como viscosidade, rigidez, elasticidade, deformação ao longo do tempo (fluência) e taxa de relaxação são de interesse maior. Por se tratar de material altamente termossensível, alguns parâmetros reológicos são empregados na caracterização destes materiais nas diversas faixas de temperatura que estão submetidos ao

longo do processamento das misturas asfálticas (mistura em usina, lançamento e compactação) e da vida útil dos pavimentos (temperaturas baixas, intermediárias e elevadas). Os parâmetros reológicos mais importantes na caracterização dos ligantes asfálticos são apresentados a seguir.

2.3.2. Caracterização reológica dos ligantes asfálticos nos regimes permanente e oscilatório

O interesse pelo entendimento do comportamento reológico dos ligantes asfálticos é antigo. Os estudos pioneiros mais importantes começaram a despontar em meados da década de 1950 (VAN DER POEL, 1954; GRIFFIN et al., 1956¹⁴) e se desenvolveram ao longo das décadas de 1960 e 1970 com o emprego de viscosímetros de placas paralelas deslizantes (GRIFFIN et al., 1956¹⁴ e GAW, 1978¹⁵), reômetros capilares (SCHWEYER et al., 1976)¹⁶ e reômetros cone e placa. As primeiras características medidas foram a viscosidade e o módulo de rigidez, obtidas em regime permanente ou transiente. Apesar dos consideráveis avanços alcançados nesse período, até o início da década de 1990, um entendimento satisfatório do comportamento reológico dos ligantes asfálticos ainda não havia sido alcançado. Uma considerável confusão (ANDERSON et al., 1991) pairava na literatura técnica relativa ao comportamento reológico desses materiais até então.

Mais recentemente, ensaios de cisalhamento dinâmico (GOODRICH, 1988¹⁷ e PINK et al., 1980¹⁸), em regime oscilatório, começaram a ser empregados. Com o desenvolvimento do programa SHRP, grandes avanços foram obtidos no aprofundamento da compreensão do comportamento reológico dos ligantes asfálticos. A proliferação de estudos empregando reômetros de cisalhamento dinâmico e de reômetros de flexão forneceu as bases para o estabelecimento de critérios, baseados em propriedades fundamentais dos materiais, para a formulação de especificações baseadas em desempenho. Tais especificações viriam a substituir, em alguns países, as especificações então vigentes, baseadas em propriedades reológicas empíricas.

As propriedades reológicas dos ligantes asfálticos podem ser separadas em duas categorias: propriedades reológicas fundamentais e propriedades reológicas empíricas. As empíricas correspondem às medidas obtidas de ensaios de natureza puramente empírica, dentre as quais as mais comuns são as medidas de penetração, de ponto de amolecimento, de viscosidade Saybolt Furol, de resiliência, de ducti-

¹⁴ GRIFFIN, R.L. et al. (1956). Sliding plate microviscometer for rapid measurement of asphalt viscosity in absolute units. *ASTM Special Technical Publication*, v.212, p.36.

¹⁵ GAW, W.J. (1978). The measurement and prediction of asphalt stiffness at low and intermediate pavement service temperatures. *Association of Asphalt Paving Technologists*, v.47, p.457-494.

¹⁶ SCHWEYER, H.E. et al. (1976). A constant stress rheometer for asphalt cements. *Association of Asphalt Paving Technologists*, v.45, p.53-72.

¹⁷ GOODRICH, J.L. (1988). Asphalt and polymer modified asphalt properties related to the performance of asphalt concrete mixes. *Association of Asphalt Paving Technologists*, v.57, p.116.

¹⁸ PINK, H.S. et al. (1980). Asphalt rheology: experimental determination of dynamic moduli at low temperature. *Association of Asphalt Paving Technologists*, v.49, p.64.

lidade e de retorno elástico. As fundamentais são fornecidas por ensaios que medem propriedades fundamentais, como viscosidade aparente, medida no viscosímetro rotacional (Brookfield), viscosidade cinemática, medida no viscosímetro capilar, módulo complexo, ângulo de fase, módulo de armazenamento, módulo de dissipação e viscosidade complexa, medidas no reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), rigidez sob baixas temperaturas e taxa de relaxação sob baixas temperaturas, obtidas no reômetro de flexão em viga (BBR).

Os primeiros estudos do comportamento viscoelástico dos ligantes asfálticos empregaram ensaios de cisalhamento em regime transiente (fluência), por meio de viscosímetros de placas paralelas deslizantes e por meio de reômetros dos tipos capilar e cone e placa. Tais ensaios eram normalmente conduzidos em regime viscoelástico não-linear. Os ensaios mais recentes, empregando reômetros de cisalhamento dinâmico, em regime oscilatório, são conduzidos dentro de faixas de tensões ou deformações em que os materiais apresentam comportamento viscoelástico-linear.

Os ensaios de cisalhamento dinâmico são considerados mais efetivos na caracterização do comportamento viscoelástico dos ligantes asfálticos. As deformações empregadas nesse tipo de ensaio são relativamente pequenas, tornando fácil a avaliação do material na região de viscoelasticidade linear. Além disso, os ensaios dinâmicos simulam razoavelmente a ação das cargas do tráfego, que representam as principais solicitações que o ligante asfáltico está sujeito em campo. Atualmente, uma grande diversidade de modelos de reômetros de cisalhamento dinâmico, capazes de realizar esses ensaios de maneira rápida e precisa, estão disponíveis no mercado, o que facilita a difusão do uso dos ensaios em regime oscilatório (ANDERSON et al., 1991).

O estudo das características viscoelásticas dos ligantes, no regime de viscoelasticidade linear, representou o grande diferencial no avanço do entendimento do comportamento reológico desses materiais. Todo o desenvolvimento da especificação Superpave e de outras especificações baseadas em desempenho, para ligantes asfálticos, está embasado na caracterização dos materiais na faixa de viscoelasticidade linear. Nesta região, as propriedades reológicas variam pouco com os níveis de tensão ou de deformação e é aplicável o princípio de superposição tempo-temperatura.

2.3.3. Caracterização viscoelástica dos ligantes asfálticos em regime oscilatório

O comportamento peculiar de um material viscoelástico é a dependência, da sua resposta mecânica, de dois fatores: tempo de carregamento e temperatura. Para qualquer combinação de tempo de aplicação de carga e de temperatura, o comportamento viscoelástico, dentro da faixa linear, deve ser caracterizado por pelo menos duas propriedades: a resistência total à deformação e a distribuição relativa desta resistência entre uma porção elástica e outra viscosa. Embora haja muitos métodos para a caracte-

rização de propriedades viscoelásticas, os ensaios em regime oscilatório são a melhor técnica para avaliar a singularidade de comportamento deste tipo de material (BAHIA e ANDERSON, 1995).

G^* , o módulo complexo, representa a resistência total à deformação e δ , o ângulo de fase, representa a distribuição relativa desta resistência entre um componente em fase e outro defasado. O componente em fase é o componente elástico e pode ser diretamente relacionado à energia armazenada em uma amostra a cada ciclo de carregamento, ao passo que o componente defasado representa o componente viscoso e pode ser diretamente relacionado à energia dissipada a cada ciclo de carregamento. A distribuição relativa destes componentes é função da composição do material, do tempo de carregamento e da temperatura (BAHIA e ANDERSON, 1995).

A determinação de parâmetros como o módulo complexo e o ângulo de fase, para caracterização reológica dos ligantes asfálticos, é feita por meio de ensaios dinâmicos empregando regime oscilatório. Nesse ensaio, a amostra é condicionada entre duas placas paralelas, das quais uma se mantém fixa e outra gira, sendo submetida a ciclos alternados de tensão ou deformação senoidais, como indicado esquematicamente na Figura 2.3. Uma vez que o módulo complexo, como a rigidez medida no ensaio de fluência, é uma função do tempo, sua magnitude depende da frequência do ensaio. A resposta do material é monitorada em função da frequência. Esse ensaio é realizado sob deformação controlada, na qual uma deformação senoidal é aplicada e a resposta, na forma de tensão, é medida ou sob tensão controlada, no qual uma tensão senoidal é aplicada e a resposta, na forma de deformação, é medida.

Figura 2.3. Caracterização reológica em regime oscilatório de cisalhamento, empregando geometria de placas paralelas.

Uma amostra de ligante asfáltico irá alcançar a condição estável depois de um certo número de ciclos e, então, os picos de tensão e de deformação podem ser determinados. Como a tensão de cisalhamento e a deformação variam de forma senoidal com o tempo, os valores absolutos, determinados

como o valor máximo menos o valor mínimo de tensão e de deformação, são empregados no cálculo do módulo complexo. A razão entre a tensão máxima e a deformação máxima (Figura 2.4) é o valor absoluto do módulo complexo, normalmente dado em Pa, ou seja:

$$|G^*| = \frac{\tau_{\text{MÁX}} - \tau_{\text{MÍN}}}{\gamma_{\text{MÁX}} - \gamma_{\text{MÍN}}} \quad (2.2)$$

Figura 2.4. Parâmetros reológicos obtidos em regime oscilatório de cisalhamento.

Os reômetros de cisalhamento dinâmico aplicam carregamento na forma de tensão ou de deformação, conforme o tipo de equipamento, a uma dada frequência. Se o equipamento trabalha a tensão controlada, o sistema de aplicação de carga aplica um torque à amostra, de forma que ela esteja submetida à tensão escolhida para a realização do ensaio. Se o equipamento trabalha a deformação controlada, o sistema aplica uma deflexão angular à amostra, de forma que ela esteja submetida à deformação escolhida para a realização do ensaio. A tensão de cisalhamento é dada por:

$$\tau = \frac{2T}{\pi r^3} \quad (2.3)$$

onde: τ = tensão de cisalhamento sofrida pela amostra;

T = torque aplicado à amostra pelo sistema de aplicação de carga;

r = raio da amostra.

A deformação (γ) sofrida pela amostra é calculada com base na deflexão angular (θ), sendo γ dada por:

$$\gamma = \frac{\theta r}{h} \quad (2.4)$$

onde: θ = deflexão angular sofrida pela amostra;

h = distância entre placas (gap).

Sob temperaturas baixas, a maioria dos ligantes asfálticos apresenta características semelhantes às de um sólido perfeitamente elástico: a senóide descrita pela resposta do material irá acompanhar exatamente a senóide do carregamento aplicado, não havendo defasagem. Sob temperaturas elevadas, a maioria dos ligantes asfálticos se aproxima do comportamento de líquido ideal (newtoniano) e, neste caso, os picos de deformação e de tensão estarão defasados de 90°. Para líquidos ideais, o pico de tensão está 90° “atrasado” em relação ao pico de deformação. Sob temperaturas intermediárias, o ligante asfáltico apresenta comportamento intermediário a estes dois extremos. Dependendo da temperatura e da frequência de aplicação da solicitação, o pico de resposta dos ligantes asfálticos pode estar em qualquer ponto entre 0 e 90°, defasado ou atrasado em relação à solicitação aplicada. Esta defasagem (ângulo de fase) é uma propriedade fundamental importante para descrever o comportamento viscoelástico dos ligantes asfálticos.

O componente em fase de G^* é denominado módulo de armazenamento (G'). Corresponde à relação entre a tensão, quando tensão e deformação estão em fase, e o pico de deformação:

$$G' = \frac{\text{tensão quando } \delta = 0^\circ}{\text{pico de deformação}} = G^* \cos \delta \quad (2.5)$$

O componente fora de fase de G^* é chamado módulo de dissipação (G''). G'' representa a componente viscosa de G^* e é igual à tensão, quando $\delta = 90^\circ$, dividida pela deformação ou:

$$G'' = \frac{\text{tensão quando } \delta = 90^\circ}{\text{pico de deformação}} = G^* \sin \delta \quad (2.6)$$

A viscosidade complexa (η^* , normalmente dada em Pa.s) é a relação entre o módulo complexo e a frequência (ω , dada em rad/s):

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \quad (2.7)$$

A razão entre a energia dissipada e a energia armazenada em um ciclo de deformação é denominada taxa de dissipação ou tangente de delta, dada por:

$$\text{taxa de dissipação} = \tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.8)$$

As várias relações entre os módulos complexo, de armazenamento e de dissipação e o ângulo de fase podem ser representados vetorialmente como indicado na Figura 2.5.

Figura 2.5. Representação vetorial das relações entre G^* , G' , G'' e δ .

O módulo de armazenamento (G') representa o componente em fase do módulo complexo, ao passo que o módulo de dissipação (G'') representa o componente defasado do módulo complexo. Estes termos, muitas vezes, são mal interpretados como módulo elástico e módulo viscoso, respectivamente. Na realidade, o componente elástico da resposta representa apenas parte do módulo de armazenamento e a resposta viscosa apenas parte do módulo de dissipação. Além da resposta elástica e viscosa, a maior parte dos materiais viscoelásticos reais exibe uma porção significativa de resposta elástica retardada, que é dependente do tempo, porém, completamente recuperável. Na interpretação dos módulos de armazenamento e de dissipação, é preciso ter em mente que ambos refletem uma porção da resposta elástica retardada. Eles não podem ser estritamente interpretados como módulo elástico e viscoso, respectivamente, e são melhor denominados módulo de armazenamento e módulo de dissipação (ANDERSON et al., 1994).

A definição da região de viscoelasticidade linear permite selecionar a máxima tensão ou deformação a ser aplicada ao material, uma vez que nessa faixa o módulo é independente da tensão ou da deformação. Essa verificação, no reômetro de cisalhamento dinâmico, é feita por meio de uma varredura de tensão ou de deformação, no qual a solicitação aplicada ao corpo-de-prova aumenta gradativamente até que uma redução significativa do módulo complexo seja observada.

No programa SHRP, as varreduras de deformação em ligantes asfálticos convencionais foram realizadas na frequência de 10 rad/s, nas temperaturas de 15, 35 e 60°C, e deformações foram aplicadas até que o módulo fosse reduzido a 30% do valor inicial, como forma de assegurar que a região de viscoelasticidade não-linear fosse atingida. Anderson et al. (1994) verificaram que o módulo diminui a uma taxa crescente com o aumento do nível de deformação, mas raramente se observa distinção clara entre as regiões linear e não-linear. Os autores constataram, ainda, que a faixa de deformação dentro da

região linear aumenta à medida que o módulo diminui e que a temperatura de ensaio aumenta e fica mais estreita com nível de envelhecimento sofrido pelo ligante asfáltico (Figura 2.6).

Figura 2.6. Limites de tensão na região de viscoelasticidade linear em função de G^* para os ligantes asfálticos não-modificados do SHRP. [Adaptado de Anderson et al. (1994)]

No programa SHRP, o limite de linearidade foi arbitrariamente estabelecido como a deformação à qual está vinculada a redução do módulo de armazenamento a 95% do seu valor máximo. Não foram realizadas varreduras de deformação nos ensaios de torção em barra, realizados sob temperaturas baixas, pois as deformações aplicadas são muito pequenas, geralmente entre 0,01 e 0,5%, assegurando a linearidade (ANDERSON et al., 1994).

Se o ensaio dinâmico é realizado na faixa de pequenas deformações (dentro da região de viscoelasticidade linear), os dados obtidos sob temperaturas altas e baixas podem ser graficamente intercambiados com frequências baixas e altas, respectivamente. Da mesma forma, dados obtidos a frequências altas e baixas podem ser transpostos em temperaturas baixas e altas, respectivamente. Isto é possível devido ao princípio de superposição tempo-temperatura, adotado como válido para ligantes asfálticos e misturas asfálticas por muitos pesquisadores.

Um efeito não-linear importante ocorre quando a porcentagem de deformação aplicada é muito grande. Apenas para deformações pequenas a simplificação $\phi = \sin\phi$ pode ser aplicada. O erro envolvido nesta simplificação é de aproximadamente 4% para deformação de cisalhamento de 50% e de 19% para deformação de 100%. Assim, deformações de cisalhamento superiores a 50% não deveriam ser empregadas nos ensaios de módulo dinâmico, a fim de evitar não-linearidade geométrica.

As propriedades reológicas podem ser representadas tanto pela variação de G^* e δ como função da frequência, sob temperatura constante, comumente referidas como curvas-mestre, ou pela variação de G^* e δ com a temperatura, em uma frequência selecionada ou tempo de carregamento selecionado, comumente chamadas de curvas isócronas. A Figura 2.7 mostra as propriedades reológicas típicas de um AC 40 e de um AC 5, sob uma faixa ampla de temperaturas e frequências. A Figura 2.7a mostra as curvas-mestre, a 25°C, e a Figura 2.7b mostra as curvas isócronas a 10 rad/s (1,59 Hz). Algumas características comuns do comportamento reológico dos ligantes asfálticos podem ser vistas nesta figura (BAHIA e ANDERSON, 1995):

- sob temperaturas baixas ou frequências altas, os dois ligantes asfálticos tendem a se aproximar de um valor limite de G^* de 1GPa e um valor limite para δ de 0°. Este valor de G^* reflete a rigidez das cadeias de carbono e hidrogênio quando os ligantes asfálticos alcançam seu volume mínimo de equilíbrio termodinâmico. O valor limite de δ representa a natureza completamente elástica dos ligantes asfálticos a estas temperaturas;
- à medida que a temperatura aumenta ou a frequência diminui, G^* diminui continuamente, ao passo que δ aumenta continuamente. O primeiro reflete uma diminuição na resistência à deformação (amolecimento), ao passo que o segundo reflete uma diminuição na elasticidade ou habilidade em armazenar energia. A taxa de mudança é, no entanto, dependente da composição do ligante asfáltico. Alguns irão mostrar uma queda rápida com a temperatura ou a frequência; outros manifestarão uma mudança gradativa. Ligantes asfálticos nesta região podem mostrar combinações significativamente diferentes de G^* e δ ;
- sob altas temperaturas, os valores de δ se aproximam de 90°, para todos os ligantes asfálticos, o que reflete a aproximação do comportamento completamente viscoso ou completa dissipação de energia em fluxo viscoso. Os valores de G^* , no entanto, variam significativamente, refletindo as diferentes consistências dos ligantes asfálticos.

Da descrição anterior, fica claro que, sem uma distinção entre os tipos de resposta dos ligantes asfálticos em termos de resistência total à deformação (G^*) e a elasticidade relativa (δ) e sem medir propriedades nas faixas de temperaturas ou de frequência que correspondem às condições climáticas e de cargas que solicitam o pavimento, a seleção de ligantes asfálticos para pavimentos com melhor desempenho não é possível. Um dos principais problemas dos métodos convencionais é a falha em medir propriedades nas temperaturas de aplicação e em distinguir o comportamento elástico do inelástico (BAHIA e ANDERSON, 1995).

As propriedades reológicas dos ligantes asfálticos são muito sensíveis à temperatura e ao tempo de aplicação de carga. Na faixa de aplicação em pavimentos para países de clima temperado, como os Estados Unidos (temperaturas variando de -40 a +80°C e frequências de 0 a 15,9 Hz) um ligan-

te asfáltico convencional tem seu módulo aumentado em mais de 7 vezes. Isto gera uma variação de δ de aproximadamente 90° (BAHIA, 1995).

Figura 2.7. Comportamento reológico típico de ligantes asfálticos: (a) curvas-mestre (frequência) e (b) curvas isócronas (temperatura). [Adaptado de Bahia e Anderson (1995)]

2.3.4. Rigidez dos ligantes asfálticos

Ao longo da vida útil do pavimento, os ligantes asfálticos podem estar submetidos a temperaturas baixas, médias e altas, em ciclos alternados, o que impõe modificações em suas propriedades reológicas. Além da temperatura, o efeito associado do carregamento torna ainda mais complexa a análise do comportamento reológico do material. A principal propriedade reológica associada ao desempenho do ligante asfáltico ao longo da vida útil do pavimento é a rigidez, quantificada de diversas formas dependendo da faixa de temperatura a que os pavimentos estão submetidos.

A rigidez dos ligantes asfálticos apresenta variação extremamente grande nas faixas de temperatura de aplicação e de serviço. Para temperaturas baixas, nas quais o material tem comportamento de sólido elástico, a rigidez se aproxima de 5 GPa, ao passo que nas faixas elevadas de temperaturas de serviço a rigidez se aproxima de 1 kPa. A rigidez do ligante asfáltico é muito mais suscetível à temperatura que outros materiais orgânicos para construção. Os ligantes asfálticos são aproximadamente 20 vezes mais suscetíveis à temperatura que muitos outros materiais poliméricos (ANDERSON et al., 1994).

Van der Poel (1954) foi o pesquisador que primeiro aplicou o conceito de módulo de rigidez para ligantes asfálticos. O módulo de rigidez foi definido por Van der Poel, para tensão uniaxial, como:

$$(S)_{t,T} = \left(\frac{\sigma}{\varepsilon}\right)_{t,T} \quad (2.9)$$

onde: S = módulo de rigidez, Pa;

σ = tensão normal constante, aplicada durante um certo intervalo de tempo “ t ”, obtida pela razão entre a carga aplicada e a área da seção transversal à direção de aplicação da carga, Pa;

ε = deformação específica verificada após o tempo “ t ” a uma temperatura “ T ”, obtida pela razão entre a deformação axial sofrida pelo material e seu comprimento inicial, m/m.

Os valores de rigidez obtidos por Van der Poel e os descritos por outros nomogramas, como os de W. Heukelom e N. W. McLoad, foram definidos para regime elongacional (solicitação uniaxial). Quando o termo rigidez é empregado, deveria ser indicado se os valores se referem a carregamento elongacional ou cisalhante.

A rigidez do ligante asfáltico é uma extensão do módulo de deformação longitudinal para os materiais viscoelásticos, sendo válida para a relação linear entre tensões e deformações. O módulo de rigidez definido por Van der Poel depende diretamente da temperatura e do tempo de aplicação do carregamento. Nos materiais asfálticos, se a tensão aplicada for mantida constante por um período de tempo qualquer, a deformação aumentará com o tempo e, conseqüentemente, ocorrerá uma redução do módulo de rigidez a uma velocidade que depende da temperatura.

A rigidez dos ligantes asfálticos pode ser determinada de duas formas:

- métodos indiretos: fornecem uma estimativa do módulo de rigidez por meio de nomogramas, sem o emprego de ensaios de laboratório;
- métodos diretos: o módulo de rigidez é obtido por meio de ensaios de laboratório realizados com carregamento estático ou dinâmico, como fluência, relaxação, ensaios de tração ou compressão, de cisalhamento e de flexão.

Van der Poel (1954) criou um nomograma para a estimativa do módulo de rigidez para uma variedade de ligantes asfálticos para uma extensa faixa de temperaturas e de tempos de aplicação de carga, baseado em valores de ponto de amolecimento e de penetração. Neste nomograma, é possível entrar com tempo desde 1×10^{-6} s até 1×10^{10} s (317 anos) e temperaturas desde -158°C até $+170^{\circ}\text{C}$. Foi desenvolvido para fornecer a rigidez na temperatura relativa ao ponto de amolecimento para qualquer tempo arbitrado de carregamento.

As funções matemáticas empregadas por Van der Poel na confecção do seu nomograma nunca foram descritas em nenhuma publicação, porém, a teoria na qual estava baseado seu trabalho encontra-se detalhadamente descrita. Ele assumiu uma variação hiperbólica da rigidez com o tempo e a curva-mestre foi definida com base no índice de penetração (IP). Embora não discutido por Van der Poel em detalhes, é de se supor que a superposição tempo-temperatura tenha sido empregada na construção do nomograma, o que sugere a existência de alguma função para a descrição dos fatores de deslocamento horizontal ("shift factors") em função da temperatura. Este método é limitado pelo próprio uso de medidas de consistência empíricas. Além disso, em virtude da disponibilidade de métodos computacionais, não é mais necessário nem desejável recorrer a métodos gráficos, porém, não se dispõe da formulação matemática original empregada por Van der Poel.

Mais tarde, Heukelom (1969) sugeriu a utilização do "bitumen test data chart" (BTDC), com a medida da penetração em três temperaturas diferentes, a fim de determinar o índice de penetração corrigido, chamado IP (pen/pen), e o ponto de amolecimento corrigido. Os valores corrigidos do ponto de amolecimento seriam, então, usados no nomograma de Van der Poel. Segundo Roberts et al. (1998), estas correções foram propostas, devido à possibilidade de obtenção de resultados incorretos do nomograma de Van der Poel, quando é utilizado o ponto de amolecimento de ligantes asfálticos parafínicos. Posteriormente, McLeod (1976) propôs uma modificação no método de Heukelom, sugerindo o emprego do "pen-vis number" (PVN) em vez do IP (pen/pen), empregado por Heukelom, na estimativa do módulo de rigidez.

Durante a pesquisa SHRP, as várias versões do nomograma de Van der Poel foram analisadas. Constatou-se que todas apresentam praticamente as mesmas limitações e que o emprego destes nomogramas deveria ser evitado caso sejam disponíveis métodos mais precisos e racionais de caracterização. Discrepâncias entre os valores de rigidez medidos no programa SHRP e aqueles estimados pelos

nomogramas tendem a ser mais pronunciadas para temperaturas baixas e tempos de carregamento altos. (ANDERSON et al., 1994).

2.3.5. *Consistência dos ligantes asfálticos*

A consistência é um termo relacionado ao estado físico de um material, seja sólido, líquido ou intermediário. Os ligantes asfálticos, nas temperaturas intermediárias, apresentam consistência semi-sólida, nas temperaturas baixas, consistência sólida e nas temperaturas altas, consistência líquida. A consistência dos ligantes asfálticos é tradicionalmente quantificada por meio de ensaios de viscosidade (rotacional, cinemática ou Saybolt-Furol), de ductilidade, de penetração e de ponto de amolecimento.

Grande parte das especificações de ligantes asfálticos ainda hoje é baseada em propriedades como penetração e viscosidade. Como resultado da revisão bibliográfica do início do programa SHRP, foi verificado que as classificações de ligantes asfálticos baseadas em penetração e viscosidade não são adequadas para a caracterização completa desses materiais nas faixas típicas de temperatura a que os pavimentos estão expostos ao longo de sua vida em serviço (FINN et al., 1990). Nestas classificações, os ligantes asfálticos não são completamente caracterizados nas faixas de temperatura esperadas no campo (baixas, intermediárias e altas). Estas especificações são particularmente impróprias para a caracterização de ligantes asfálticos a baixas temperaturas (GALAL e WHITE, 2001).

Ductilidade. A ductilidade é uma propriedade empírica, normalmente obtida a 25°C. Pode ser obtida também a 4°C, para se avaliar o efeito de temperaturas baixas. Algumas especificações exigem que este parâmetro seja determinado no ligante asfáltico virgem e após envelhecimento no TFOT ou RTFOT, uma vez que alguns ligantes asfálticos perdem ductilidade rapidamente durante a construção (KENNEDY et al., 1983).

Penetração. A penetração é uma propriedade empírica obtida em um aparelho denominado penetrômetro, sendo o resultado obtido corresponde ao valor da penetração, em décimo de milímetro, de uma agulha padronizada em uma porção de ligante asfáltico a 25 °C, após 5 segundos, sob a ação de uma carga de 100 g. Esta propriedade também pode ser determinada a temperaturas mais baixas, por exemplo 4°C, ou mais altas, por exemplo, 45°C.

Ponto de amolecimento. É uma propriedade empírica obtida no ensaio denominado anel e bola. Corresponde ao valor da temperatura na qual a consistência de um ligante asfáltico passa do estado plástico ou

semi-sólido para o estado líquido. Segundo Kennedy et al. (1983), a relação entre dois ligantes asfálticos com a mesma penetração é que se um deles apresenta maior ponto de amolecimento, seu índice de penetração será mais positivo, indicando que o ele apresenta menor suscetibilidade térmica.

Viscosidade. A viscosidade é considerada a mais importante dentre as propriedades dos materiais e qualquer trabalho prático que requeira um conhecimento da resposta do material automaticamente se voltaria para a viscosidade em uma primeira instância (BARNES et al., 1989). Na área de pavimentação, a viscosidade é empregada na determinação das temperaturas para operações de bombeamento do ligante asfáltico e de usinagem, de lançamento e de compactação de misturas asfálticas. Do ponto de vista de reologia, os ligantes asfálticos são materiais termoplásticos, ou seja, sua consistência e comportamento reológico se modificam conforme a temperatura. Sob determinadas condições, eles podem se comportar como líquidos newtonianos, enquanto sob outras, podem se apresentar como líquidos não-newtonianos.

O relato mais antigo da aplicação quantitativa, embora empírica, do conceito de viscosidade remonta a ~1600 a.C., quando da experiência do cientista egípcio Amenemhet (BLAIR, 1949)¹⁹, que possa talvez ser chamado de o primeiro reologista. Amenemhet fez uma correção de 7° no ângulo de um relógio de água, para levar em conta a mudança da viscosidade da água com a temperatura. Nos tempos modernos, as tentativas de se alcançar uma formalização científica do conceito de viscosidade tiveram início em 1823, com estudos de Navier, seguido pelos estudos realizados por Hagen, em 1839, de Poiseuille, em 1841, por Stokes, em 1845 e por Wiedemann, em 1856. Coube a M. M. Couette, em 1888, mostrar que as viscosidades medidas em geometria de cilindros concêntricos e em um tubo eram iguais, estabelecendo, desta forma, o conceito atualmente em vigor de que a viscosidade é uma propriedade intrínseca do material.

Viscosidade representa a resistência dos líquidos ao deslocamento de suas camadas umas contra as outras, sendo, portanto, sinônimo de atrito interno dos fluidos. A força por unidade de superfície que provoca o deslocamento linear de um líquido, representada pela tensão de cisalhamento (τ), é proporcional ao gradiente de velocidade (também chamado taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$). A viscosidade é a constante de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. Como o conceito físico de viscosidade pode ser transcrito em termos matemáticos, a viscosidade representa uma propriedade racional e fundamental. O conceito físico é suficientemente geral, podendo ser aplicado a diferentes configurações geométricas de ensaio, inclusive o ensaio de penetração. Diferentes técnicas de ensaio e diferentes equipamentos de medida de viscosidade são empregados para diferentes regimes de temperatura (KENNEDY et al., 1983).

¹⁹ BLAIR, G.W.S. (1949). A survey of general and applied rheology, Sir Isaac Pitman & Sons, London.

O aparelho empregado para a medida da viscosidade pela experiência clássica de Newton é chamado viscosímetro de placas paralelas, no qual é possível variar a tensão de cisalhamento e, conseqüentemente, variar também a taxa de cisalhamento. Para a avaliação da viscosidade dos ligantes asfálticos em temperaturas muito elevadas, por exemplo, acima de 100°C, pode-se usar também os chamados viscosímetros técnicos, dos quais o mais empregado é o viscosímetro Saybolt-Furol. A viscosidade medida por este aparelho é denominada viscosidade Saybolt-Furol e corresponde ao tempo, em segundos, que 60 cm³ do material leva para escoar, na temperatura do ensaio, por um orifício padrão. O programa SHRP recomendou o uso do viscosímetro rotacional (viscosímetro Brookfield) para a medida da viscosidade dos ligantes asfálticos. O valor máximo de viscosidade de 3,0 Pa.s foi especificado pelo SHRP, para assegurar o bombeamento do ligante asfáltico e a trabalhabilidade das misturas asfálticas (BAHIA e ANDERSON, 1995).

A viscosidade de um líquido pode ser significativamente afetada por fatores como pressão, taxa de cisalhamento, temperatura e tempo pelo qual a amostra é submetida a cisalhamento. A variação da viscosidade é muito pequena para pressões que difiram da pressão atmosférica em um bar (0,99 atm ou 0,10 MPa). Para a maioria dos casos práticos, o efeito da pressão pode ser ignorado (BARNES et al., 1989). Do ponto de vista reológico, a taxa de cisalhamento é a variável mais importante sobre a viscosidade (BARNES et al., 1989). A natureza do comportamento do fluido com a variação da velocidade do fluxo (taxa de cisalhamento) permite a distinção entre fluidos newtonianos e não-newtonianos (Figura 2.8).

Líquidos newtonianos são caracterizados por valores constantes do coeficiente de viscosidade, correspondentes à relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. No caso de líquidos não-newtonianos, a relação tensão-deformação é não-linear e o coeficiente de viscosidade diminui ou aumenta com o aumento da tensão ou da taxa de deformação (Figura 2.8). A diminuição é característica de um fluido com comportamento pseudoplástico e o aumento é característica de um fluido cujo comportamento é dilatante (SOBOTKA, 1984).

O comportamento newtoniano, em experimentos conduzidos a temperatura e pressão constantes, apresenta as características a seguir (BARNES et al., 1989):

- a única tensão gerada em fluxo de cisalhamento simples é a tensão de cisalhamento, sendo as duas diferenças de tensão normal iguais a zero;
- a viscosidade não varia com a taxa de cisalhamento;
- a viscosidade é constante com relação ao tempo de cisalhamento e a tensão no líquido é reduzida a zero imediatamente após a cessão da aplicação do cisalhamento. Em qualquer aplicação de cisalhamento subsequente, qualquer que seja o período de repouso entre duas medidas consecutivas, o valor da viscosidade não varia em relação à medida anterior;
- as viscosidades medidas sob diferentes tipos de deformação são sempre proporcionais: a viscosidade medida em fluxo elongacional uniaxial é sempre três vezes o valor da viscosidade medida em fluxo de cisalhamento simples.

Qualquer líquido cujas características sejam distintas das listadas é considerado não-newtoniano. Dentre eles estão os líquidos pseudoplásticos, os dilatantes, os sólidos plásticos e o sólido de Bingham (Figura 2.8).

Figura 2.8. Curvas de fluxo, apresentando os diferentes comportamentos tensão-deformação de fluidos.

Tão logo os viscosímetros se tornaram disponíveis para a investigação da influência da taxa de cisalhamento sobre a viscosidade, os pesquisadores encontraram desvios do comportamento newtoniano em vários materiais, tais como dispersões, emulsões e soluções poliméricas (BARNES et al., 1989). Estudos indicaram que a maioria desses materiais apresenta comportamento pseudoplástico, também denominado “shear-thinning”. Um número reduzido de materiais apresenta comportamento dilatante, também denominado “shear-tickenning”.

Para materiais que apresentam comportamento pseudoplástico, a forma geral da curva representativa da variação da viscosidade com a tensão de cisalhamento é mostrada na Figura 2.9a. Os gráficos correspondentes à tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento (b) e viscosidade versus taxa de cisalhamento (c) também são indicados nesta figura. As curvas (a) e (c) indicam que, para taxas ou tensões de cisalhamento muito baixas, a viscosidade é constante, ao passo que para taxas ou tensões de cisalhamento muito altas, a viscosidade também é constante, mas de magnitude inferior. Estes dois limites são conhecidos como regiões newtonianas baixa e alta, respectivamente, sendo os termos “alta” e “baixa” relativos à taxa de cisalhamento e não à viscosidade. Os termos “primeira região newtoniana” e “segunda região newtoniana” também são usados para descrever estas regiões onde a viscosidade apresenta valores constantes. O valor constante superior corresponde à viscosidade para cisalhamento nulo (“zero-shear viscosity”). Para taxas de cisalhamento baixas, os líquidos pseudoplásticos têm viscosidade independente da taxa de cisalhamento, o que corresponde ao comportamento newtoniano.

De acordo com a teoria de viscosidade, a fluidez de um líquido é influenciada pela difusão das moléculas. Assim, o coeficiente de viscosidade diminui com o aumento da temperatura. A viscosidade

de líquidos newtonianos diminui com o aumento da temperatura aproximadamente de acordo com a relação de Arrhenius:

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T}} \quad (2.10)$$

onde T é a temperatura absoluta e “A” e “B” são constantes do material. De forma geral, para líquidos newtonianos, quanto maior a viscosidade, maior sua sensibilidade ao efeito da temperatura. Saber se a viscosidade de um ligante asfáltico varia com a temperatura segundo a relação de Arrhenius (ANDERSON et al., 2002) é importante para se estimar valores de viscosidade a temperaturas não testadas.

Figura 2.9. Relações típicas entre viscosidade, taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento para um líquido não-newtoniano pseudoplástico. [Fonte: Barnes et al. (1989)]

Tixotropia é caracterizada por uma redução gradual da viscosidade sob tensão de cisalhamento, seguida de uma recuperação gradual quando a tensão é removida. A tixotropia depende especial-

mente do tempo e da magnitude da deformação aplicada. O comportamento oposto, envolvendo um aumento gradual da viscosidade, sob tensão, seguida de recuperação, é chamado de tixotropia negativa ou antitixotropia ou reopexia. A tixotropia normalmente ocorre em circunstância nas quais o fluido é pseudo-plástico. O comportamento reopéxico está associado, em geral, ao comportamento dilatante.

A ocorrência de tixotropia (BARNES et al., 1989) implica que a história de fluxo do material deve ser considerada nas previsões do seu comportamento. Por exemplo, o fluxo de um material tixotrópico para baixo em um duto é complicado pelo fato de que a viscosidade pode mudar com a distância percorrida pelo material dentro dele. Tixotropia foi observada em soluções poliméricas como soluções de borracha natural em tolueno e também em asfaltos, argamassas, massas cerâmicas, suspensões de argila, etc. (SOBOTKA, 1984).

Quando um sólido ou um líquido é distribuído em pequenas partículas em um líquido é obtida uma dispersão. Se as partículas são sólidas, esta dispersão passa a ser chamada suspensão; se há altas concentrações, passa a ser denominada pasta. Se as partículas dispersas são líquidas, tem-se uma emulsão. De acordo com a teoria de viscosidade, todas as dispersões são líquidos não-newtonianos. Partículas dispersas diminuem a mobilidade dos líquidos, efeito este que diminui com o aumento da taxa de cisalhamento.

Gel é um sistema coloidal de dispersão no qual a fase dispersa forma uma estrutura em rede contínua em todo o sistema. Sol é um sistema heterogêneo de dispersão. Sob o efeito de distúrbios mecânicos, como agitação ou fluxo, as ligações desta estrutura em rede são destruídas e o sistema gel se torna um sistema sol. Se o sistema sol liquefeito está em repouso, as forças de atração responsáveis pela formação da estrutura em rede são restabelecidas e o sistema novamente se torna gel.

O fenômeno da tixotropia também pode ser entendido como a transformação isotérmica reversível gel-sol-gel de um sistema coloidal, produzida por interferências mecânicas como agitação e subsequente repouso. Isto implica que em estado de repouso, um sistema é um gel sólido e na condição de agitação, um líquido sol.

2.3.6. Comportamento reológico de ligantes asfálticos a temperaturas baixas

As trincas de origem térmica são um dos principais mecanismos de ruptura de pavimentos asfálticos em regiões de clima temperado ou frio. Embora vários fatores como o projeto do pavimento, o tipo de subleito e o projeto da mistura asfáltica possam influenciar o surgimento e a propagação de trincas, estudos nas últimas décadas mostraram que as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos desempenham um papel importante no controle deste mecanismo de ruptura. A necessidade da caracterização de propriedades reológicas a baixas temperaturas dos ligantes asfálticos tem sido reconhecida

pela comunidade científica já há algum tempo. Embora esta caracterização possa ser realizada por meio da técnica de análise mecânica dinâmica, a custos elevados, a ausência de um método de ensaio adequado e de custo baixo resultou na ausência de tal caracterização nas especificações de ligantes asfálticos vigentes (BAHIA et al. 1992).

Na década de 1970 (BAHIA et al. 1992), dois equipamentos foram usados para medir propriedades a baixas temperaturas dos ligantes asfálticos: o reometro capilar Schweyer e o reômetro de placas deslizantes desenvolvido por Fenijin e Krooshof e modificado logo após. O primeiro não se mostrou efetivo, porque sua faixa de temperaturas de trabalho era acima de 0°C, ao passo que o segundo apresentava problemas na preparação dos corpos-de-prova e relativos ao tipo de carregamento aplicado. Na década de 1990, o grupo de pesquisa da Universidade do Estado da Pennsylvania, coordenado pelo prof. David Anderson, desenvolveu o reômetro de flexão em viga, atualmente em uso.

Para que um procedimento de ensaio seja confiável e preciso, dois fatores importantes precisam ser considerados (BAHIA et al., 1992): primeiro, a distribuição interna de tensões e deformações do corpo-de-prova deveria ser simples de forma a ser estimada com precisão e, segundo, a preparação dos corpos-de-prova não deveria gerar tensões ou deformações residuais. Uma das principais desvantagens dos equipamentos outrora usados para realizar medidas de propriedades reológicas de ligantes asfálticos a baixas temperaturas é a complexidade da distribuição de tensões no corpo-de-prova e a dificuldade em prepará-los.

O reômetro Schweyer, por exemplo, é baseado em uma hipótese semi-empírica aproximada de distribuição de tensões na entrada do capilar e em hipóteses acerca dos efeitos de pressão no fluido necessárias para calcular a viscosidade ou rigidez efetiva (SCHWEYER, 1974²⁰ *apud* BAHIA et al., 1992). O reômetro de placas deslizantes, embora assuma que o material é testado em cisalhamento puro, usando filmes espessos de ligante asfáltico a temperaturas baixas, pode resultar em distribuições complexas de tensão em virtude de efeitos de excentricidade. É obvio que sempre haverá algumas simplificações quanto à distribuição de tensões no corpo-de-prova, no entanto, ao escolher a geometria adequada, a validade dessas simplificações pode ser ampliada (BAHIA et al., 1992).

Os ligantes asfálticos, a baixas temperaturas, são líquidos viscoelásticos com comportamento mecânico semelhante ao de polímeros amorfos. Por causa da alta rigidez (10 a 100 MPa), as técnicas desenvolvidas ao longo dos anos para medir as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos nas temperaturas moderadas a altas não são adequadas para a medida de propriedades sob temperaturas baixas. A maioria das técnicas de ensaio a temperaturas intermediárias e altas foram desenvolvidas para avaliar materiais com rigidez inferior a 1 kPa. Em virtude da alta rigidez dos ligantes asfálticos a baixas temperaturas, as deformações são muito pequenas e, assim, não podem ser precisamente medidas ou reproduzidas por meio dos equipamentos empregados para medida de propriedades sob temperaturas

²⁰ SCHWEYER, H.E. (1974). Glass transition of asphalt under pressure. *Journal of Testing and Evaluation*, v.2, n.1, p.50.

intermediárias e altas. O BBR foi desenvolvido para medir a rigidez sob baixas temperaturas, nas quais os valores encontrados são tipicamente superiores a 10 MPa.

No caso do BBR, o modo de fluência foi escolhido porque é simples de ser atingido e prático de controlar. A rigidez na fluência, como originalmente definida por Van der Poel, foi escolhida como propriedade de controle, tendo em vista a dificuldade de determinação da viscosidade dos ligantes asfálticos a temperaturas baixas, por estarem no estado semi-sólido (ANDERSON et al., 1991). As dimensões do corpo-de-prova, o nível de carregamento e os limites de deflexão foram selecionados de forma que a resposta estivesse na faixa de viscoelasticidade linear.

No caso do BBR, a capacidade de levantamento das funções de deslocamento para a temperatura ("temperature shift function") foi um dos principais critérios no desenvolvimento do reômetro. As condições de ensaio foram selecionadas de forma a se obter uma estimativa confiável da função de deslocamento da temperatura. Com a função de deslocamento, é possível realizar a interpolação que permite calcular a rigidez a qualquer tempo de carregamento e temperatura dentro da faixa de temperaturas do ensaio (ANDERSON et al., 1992).

A preparação dos corpos-de-prova é outra complicação associada aos ligantes asfálticos: diferentemente de muitos outros materiais que podem ser simplesmente cortados ou aparados, os corpos-de-prova de ligante asfáltico têm que ser moldados com o material aquecido e em estado fluido, o material tem que ser vertido em moldes e só após resfriados é que as amostras podem ser ensaiadas. As operações de moldagem e as tensões residuais possivelmente desenvolvidas durante o resfriamento raramente são consideradas ou recebem tratamento adequado. No caso do BBR, decidiu-se que, para simplificar a análise de tensões e as operações de moldagem, um corpo-de-prova prismático seria empregado (BAHIA et al., 1992).

Para selecionar as dimensões do corpo-de-prova do BBR, as seguintes condições foram impostas (BAHIA et al., 1992):

- para simplificar a análise de tensões e obter estimativas confiáveis da distribuição real de tensões, as dimensões deveriam ser selecionadas para atender os critérios para aplicação da teoria elementar de Bernoulli-Euler para vigas e a norma ASTM vigente à época de formulação do método (ASTM D 790), que trata de medidas de propriedades na flexão de plásticos e outros termofixos;
- é importante reduzir a quantidade de material necessário para produzir o corpo-de-prova para o mínimo possível. Isto é importante de forma que um número suficiente de corpos-de-prova possa ser produzido com ligantes asfálticos recuperados ou envelhecidos em laboratório, cuja obtenção exige grandes esforços em termos de recuperação ou condicionamento do material;
- as dimensões dos corpos-de-prova deveriam ser suficientemente grandes para reduzir ao mínimo o efeito da variabilidade das dimensões sobre suas respostas mecânicas;

- os corpos-de-prova deveriam apresentar dimensões suficientemente grandes para não se tornarem frágeis, por causa de suas pequenas dimensões, e serem de fácil manuseio;
- as dimensões do corpo-de-prova deveriam ser suficientemente grandes para garantir um nível aceitável de resolução do carregamento, mas também suficientemente pequenas para permitir níveis aceitáveis de resolução da deflexão.

Empregando a teoria elementar de vigas, a deflexão para uma viga prismática, composta de um material elástico, com carregamento de três pontos, é máxima no centro do vão e é dada por:

$$\xi = \frac{PL^3}{48EI} \quad (2.11)$$

sendo: ξ = deflexão da viga no meio do vão;

P = carga aplicada, em N;

L = vão, em mm;

E = módulo de elasticidade, em Pa;

I = momento de inércia da seção transversal ($bh^3/12$, b a base e h a altura), em mm^4 .

De acordo com o princípio de correspondência elástica-viscoelástica, pode-se assumir que, se uma viga viscoelástica está sujeita a carregamentos aplicados simultaneamente no tempo zero e mantidos constantes, a distribuição de tensões é igual à de uma viga elástica submetida ao mesmo carregamento, e suas deformações e deslocamentos dependem do tempo e são derivados das deformações e deslocamentos obtidos do problema elástico, substituindo-se E por $1/D(t)$. Já que $1/D(t)$ é equivalente a $S(t)$, então, rearranjando a equação anterior, $S(t)$ é dada por:

$$S(t) = \frac{PL^3}{4bh^3\xi(t)} \quad (2.12)$$

sendo: $S(t)$ = rigidez à flexão em fluência em função do tempo obtida com base em $\xi(t)$;

$\xi(t)$ = deflexão da viga, quando uma carga constante P é aplicada no meio do vão.

A tensão (σ) e a deformação (ε) na fibra externa, no meio do vão, usando o vão de 102 mm e as dimensões escolhidas para a seção da viga, podem ser obtidas de:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bh^2} = 297,6 \text{ kPa} \quad (2.13)$$

$$\varepsilon = \frac{6\xi(t)h}{L^2} = 0,003691 \text{ mm/mm} \quad (2.14)$$

Empregando as equações anteriores, a deflexão de 2,5 mm no centro do vão, que é a máxima recomendada, resultará em uma deformação máxima no corpo-de-prova de 0,92%. A relação deflexão/altura será 1:2,5 e a relação deflexão/vão será 1:40. A deflexão máxima recomendada está dentro dos limites conhecidos para o critério de pequenas deformações, nos quais a teoria de vigas é válida, e a não-linearidade geométrica não precisa ser considerada.

Depois de alguns testes preliminares, o tempo de carregamento foi padronizado em 240 s. Este tempo foi escolhido como uma ponderação entre encurtar o tempo de ensaio e ter um período de tempo suficientemente longo para aplicar com sucesso o procedimento de superposição tempo-temperatura. O tempo de 240 s se mostrou apropriado para gerar uma sobreposição suficiente entre as curvas de fluência obtidas sob diferentes temperaturas.

Durante os primeiros ensaios, foi observado que o ligante asfáltico apresenta um fenômeno de enrijecimento, a temperaturas baixas, semelhante ao que é chamado de envelhecimento físico de polímeros e outros tipos de sólidos amorfos. O fenômeno, que é causado por retrações volumétricas retardadas, resulta em um enrijecimento dependente do tempo significativo. Para ser diferenciado do envelhecimento oxidativo, este fenômeno foi denominado endurecimento físico. Foi constatado que este fenômeno depende do tipo de ligante asfáltico e da temperatura.

Um exemplo típico de resultados de fluência obtidos do BBR, a diferentes temperaturas, é mostrado na Figura 2.10. Como indicado, nestas temperaturas, que estão próximas da temperatura de transição vítrea, uma quantidade significativa de fluência pode ser observada. A Figura 2.10 indica a alta sensibilidade do ligante asfáltico a níveis de temperatura mesmo nesta faixa de temperaturas baixas: a deflexão a -5°C é aproximadamente 40 vezes maior que a -35°C . Para se lidar com tais diferenças e aplicar o princípio de superposição tempo-temperatura, é necessário plotar a rigidez, calculada com base na carga e na deflexão, versus o tempo de carregamento em gráfico log-log (Figura 2.11).

Escolhendo uma temperatura de referência, por exemplo -15°C , e deslocando as curvas das outras temperaturas em relação à curva a -15°C , uma curva-mestre pode ser construída (Figura 2.12a). Ao se plotar os fatores de deslocamento, necessários para realizar a sobreposição das curvas isotérmicas, versus a temperatura, será obtida a função de deslocamento da temperatura indicada na Figura 2.12b. A função de deslocamento mostra uma relação linear simples com a temperatura dentro da faixa de temperaturas de ensaio.

Um aspecto importante, destacado pela Figura 2.12, é a interação das dependências do tempo de carregamento e da temperatura. Na Figura 2.10, é nítido que um número infinito de parâmetros de suscetibilidade térmica podem ser definidos. Por exemplo, se o tempo de carregamento de 2 s for

escolhido, a relação entre rigidezes a -35°C e -5°C é em torno de 10. Se o tempo de carregamento for 240 s, esta relação passa para 40. Conclui-se que esta relação aumenta com o aumento do tempo de carregamento. A taxa de aumento com o tempo de carregamento depende da forma da curva-mestre, que é uma propriedade do tipo de ligante asfáltico e dos níveis de temperatura escolhidos. Por isso é que um parâmetro de suscetibilidade térmica pode não ser útil sem se considerar o tempo de carregamento. A melhor técnica para descrever a dependência da temperatura é usar o conceito de função de deslocamento, conforme indicado na Figura 2.12 (BAHIA et al., 1992).

Figura 2.10. Curvas de deflexão na fluência na flexão para o ligante asfáltico AAM-1 do SHRP na condição virgem, para tempo de imersão de 2 h. [Adaptado de Bahia et al. (1992)]

Figura 2.11. Curvas de rigidez em fluência na flexão para o ligante asfáltico AAM-1 do SHRP na condição virgem, para tempo de imersão de 2 h. [Adaptado de Bahia et al. (1992)]

Figura 2.12. Curvas-mestre para os ligantes asfálticos do SHRP, na condição virgem, para tempo de imersão de 2 h. [Adaptado de Bahia et al. (1992)]

A Figura 2.13 mostra os fatores de deslocamento da temperatura dos oito ligantes asfálticos estudados no SHRP. Como indicado, uma relação linear simples pode ser ajustada. Também pode ser observada a semelhança dos fatores de deslocamento para todos os ligantes asfálticos na faixa de temperaturas escolhida. O coeficiente angular das funções de deslocamento varia de -0,173 a -0,199 $\log(\text{s})/^{\circ}\text{C}$. O coeficiente angular médio é -0,183 $\log(\text{s})/^{\circ}\text{C}$. Os resultados anteriores acerca da dependência da temperatura indicam que os ligantes asfálticos, pelo menos os não-modificados, apresentam comportamento semelhante em termos de dependência da temperatura a baixas temperaturas. Isto indica

que diferenças observadas no comportamento dos ligantes asfálticos a temperaturas baixas não são provocadas por diferenças na dependência da temperatura (BAHIA et al., 1992).

Figura 2.13. Fatores de deslocamento para a temperatura dos ligantes asfálticos do SHRP, na condição virgem, para tempo de imersão de 2 h. [Adaptado de Bahia et al. (1992)]

As curvas-mestre para os oito ligantes asfálticos do SHRP estão indicadas na Figura 2.14, na temperatura de referência de -15°C e tempo de imersão de 2 h. Diferentemente das funções de deslocamento da temperatura, as curvas-mestre indicam que os ligantes asfálticos são diferentes em relação à dependência do tempo de carregamento. Observa-se que as propriedades a baixas temperaturas não se relacionam com a classificação do ligante asfáltico. Por exemplo, o ligante asfáltico AAC-1 classificado como um AC-8 é expressivamente mais consistente, a baixas temperaturas, que o ligante asfáltico AAK-1 que é classificado como um AC-30. Observa-se também neste gráfico que, para tempos de carregamento bem curtos, todos os ligantes asfálticos apresentam uma rigidez limite semelhante. Este valor está entre 1,94 GPa e 2,3 GPa, que é próximo aos valores encontrados na literatura.

O comportamento na fluência dos ligantes asfálticos a baixas temperaturas é significativamente diferente e altamente dependente do tempo de carregamento, indicando que a dependência do tempo de carregamento é a propriedade-chave que reflete as diferenças entre ligantes asfálticos e a contribuição deles ao comportamento mecânico dos pavimentos. A dependência do tempo da fluência não é linear nem pode ser aproximada por uma relação linear. Por isso, um parâmetro simples como um índice de suscetibilidade ao cisalhamento não pode ser usado para caracterizar a dependência do tempo de carregamento. O uso de modelos reológicos que consideram a forma verdadeira da curva-mestre é necessário. Este modelo está apresentado em Anderson et al. (1991) e Christensen e Anderson (1992).

Figura 2.14. Curvas-mestre dos ligantes asfálticos do SHRP, na temperatura de referência de -15°C e para tempo de imersão de 2 h. [Adaptado de Bahia et al. (1992)]

A Figura 2.15 apresenta as mudanças na curva-mestre em virtude do envelhecimento em laboratório (TFOT e TFOT + PAV). A Figura 2.16 mostra as funções de deslocamento para a temperatura para este mesmo ligante asfáltico depois dos dois tipos de envelhecimento. O aspecto das funções de deslocamento para a temperatura mostradas na Figura 2.16 indica que a dependência da temperatura, na faixa de temperaturas baixas, não é sensível ao envelhecimento provocado pelos dois tipos de envelhecimento em laboratório. A constância das funções de deslocamento antes e após o envelhecimento foi observada para todos os oito ligantes asfálticos do SHRP na faixa de temperaturas de -5 a -35°C.

Por outro lado, a Figura 2.15 indica que a dependência do tempo de carregamento é significativamente afetada pelo envelhecimento. A tendência indicada se verificou para todos os oito ligantes asfálticos do SHRP. Para se definir o efeito do tempo de carregamento, um único índice de envelhecimento não pode ser empregado, uma vez que o aumento relativo da rigidez é função do tempo de carregamento. A Figura 2.17 indica a mudança no índice de envelhecimento com o tempo de carregamento para um dos ligantes asfálticos avaliados: para tempos de carregamento curtos, o índice de envelhecimento é muito menor que a tempos de carregamento longos. Em termos de formação de trincas, os tempos de carregamento longos são mais críticos e, por isso, espera-se que o envelhecimento seja crítico para este tipo de mecanismo de ruptura (BAHIA et al., 1992).

Os resultados obtidos por Bahia et al. (1992) destacam a importância da caracterização dos ligantes asfálticos do ponto de vista de dependência do tempo e da temperatura. Tanto nas temperaturas em que ocorrem deformação permanente e fadiga quanto nas temperaturas em que ocorrem trincas de

origem térmica, as dependências do tempo e da temperatura são fundamentais na caracterização de propriedades físicas dos ligantes asfálticos associadas a estes mecanismos de ruptura do pavimento.

Figura 2.15. Influência do envelhecimento sobre a curva-mestre do ligante asfáltico AAC-1 do SHRP, temperatura de referência -15°C e tempo de imersão 2h. [Adaptado de Bahia et al. (1992)]

Figura 2.16. Influência do envelhecimento sobre as funções de deslocamento da temperatura para o ligante asfáltico AAC-1 do SHRP. [Adaptado de Bahia et al. (1992)]

O endurecimento físico, normalmente denominado envelhecimento físico, é um fenômeno comum para muitos tipos de sólidos amorfos e também foi relatado para ligantes asfálticos, em 1991, por Hussein Bahia, na sua tese de doutorado. Observa-se que os sólidos amorfos, nas temperaturas próximas ou inferiores às suas temperaturas de transição vítrea, se encontram em um estado meta-estável,

tendendo ao equilíbrio termodinâmico. Nestas condições, tais materiais sofrem alterações estruturais lentas, buscando o equilíbrio. Uma delas é o endurecimento, expresso pela diminuição das taxas de fluência. Bahia et al. (1992) verificaram que os oito ligantes asfálticos do SHRP apresentaram endurecimento físico a temperaturas baixas em vários níveis e que este endurecimento ocorreu a taxas variadas. Concluiu-se que este fenômeno é de grande importância na avaliação de ligantes asfálticos em temperaturas próximas à zona de transição vítrea, que é a própria faixa de temperaturas em que se realizam os ensaios no BBR.

Figura 2.17. Variação do índice de envelhecimento com o tempo de carregamento, para temperatura de referência de -15°C e tempo de imersão de 2 h. [Adaptado de Bahia et al. (1992)]

A Figura 2.18 exemplifica a influência deste fenômeno sobre o comportamento à fluência de um dos ligantes asfálticos do SHRP. Da mesma forma que o envelhecimento oxidativo, o endurecimento físico é uma função do tempo de carregamento. No entanto, estudos anteriores, que incluíram os ligantes asfálticos do SHRP, indicaram que, diferentemente do envelhecimento oxidativo, o endurecimento físico não afeta a dependência do tempo de carregamento e sim apenas a função de dependência da temperatura. O endurecimento físico afeta os tempos de relaxamento igualmente, o que se reflete no deslocamento da curva-mestre ao longo da escala de tempo sem alterar a sua forma (BAHIA et al., 1992).

Bahia et al. (1992) comentam que os resultados do BBR são muito sensíveis ao endurecimento físico. O período de tempo entre o resfriamento da amostra e a realização do ensaio é um fator crítico. Este efeito é semelhante ao da redução de temperatura. Verificou-se que o endurecimento físico é função do tipo de ligante asfáltico e da temperatura de imersão, é um fenômeno reversível e que se prolonga por períodos longos de tempo. Como ilustrado pela Figura 2.18, para alguns ligantes asfálticos, o endurecimento se processou por mais de quatro meses.

Figura 2.18. Influência do endurecimento físico nas curvas-mestre do ligante asfáltico AAF-1 do SHRP, para temperatura de referência de -15°C . [Adaptado de Bahia et al. (1992)]

Para a caracterização adequada dos ligantes asfálticos no BBR, Bahia et al. (1992) recomendam que o tempo de imersão seja cuidadosamente controlado e registrado junto com as medidas. A fim de evitar o efeito do endurecimento físico sobre a taxa de relaxação, estes autores recomendam que o tempo de imersão seja superior a 10 vezes o tempo real do ensaio, ou seja, de pelo menos 40 min, quando o tempo de carregamento é de 4 min. O tempo de imersão recomendado por estes autores é de 1 h, igual ao especificado pelas normas ASTM D 6648-01 e AASTHO T313-02.

Bahia et al. (1992) observam que o endurecimento físico é outro fator importante que justifica a necessidade da caracterização reológica direta dos ligantes asfálticos sob temperaturas baixas. Tal fenômeno, que ocorre apenas sob temperaturas baixas, não pode ser previsto por meio de nomogramas ou mesmo obtido por extrapolação de medidas realizadas a temperaturas altas. Estes autores compararam resultados de rigidez previstos pelos nomogramas de Van der Poel e McLeod com os medidos no BBR e concluíram que os dois nomogramas subestimam expressivamente os valores de rigidez. A maioria das diferenças é da ordem de 400%, mas diferenças ainda maiores são verificadas. As diferenças percentuais não parecem ser função dos níveis de rigidez, mas o tempo de carregamento aparenta ter influência significativa.

Segundo Bahia et al. (1992), a análise das estimativas feitas por meio dos nomogramas aponta dois aspectos críticos que precisam ser reconhecidos pelos usuários dos nomogramas: primeiro, os nomogramas subestimam significativamente os valores de rigidez, o que, quando considerado no contexto de formação de trincas no pavimento, se trata de uma estimativa não-conservativa; segundo, a subestimação aumenta com o tempo de carregamento, o que também é crítico, já que as trincas de ori-

gem térmica têm sido relacionadas a tempos de carregamento superiores a 10.000 s ou mesmo superiores a 20.000 s.

Experiências iniciais com a especificação Superpave indicaram que os requisitos de rigidez máxima de 200 MPa e de taxa de relaxação mínima de 0,35 seriam excessivamente conservativos. Após a conclusão do SHRP, o limite de especificação para a rigidez foi alterado para 300 MPa e o de taxa de relaxação para 0,30.

2.4. Métodos tradicionais de caracterização reológica de ligantes asfálticos

2.4.1. Limitações dos ensaios empíricos

Boa parte dos ensaios tradicionalmente empregados na caracterização reológica dos ligantes asfálticos é de natureza empírica. Tais ensaios apresentam limitações inerentes que não permitem a determinação de propriedades fundamentais dos ligantes asfálticos relacionadas com o desempenho em pista. Nas palavras de Kennedy et al. (1983), alguns ensaios empíricos são melhores que outros, contudo, o entendimento por eles proporcionado do comportamento dos materiais fica restrito, na melhor das hipóteses, aos limites destes ensaios e às experiências anteriores com eles. Segundo Bahia e Anderson (1995), os ensaios tradicionais, que envolvem medidas empíricas, medidas de viscosidade e parâmetros de suscetibilidade, não podem ser considerados confiáveis para caracterização das propriedades dos ligantes asfálticos que são críticas para o desempenho dos pavimentos. Isto se deve ao empirismo envolvido e às complicações práticas relacionadas à forma como tais propriedades são interpretadas.

Na visão de Kennedy et al. (1983), o entendimento do comportamento dos materiais que compõem o pavimento será maior após a normalização de novos ensaios que forneçam medidas deste comportamento em termos das condições que as misturas asfálticas estejam expostas. Em relação aos ligantes asfálticos, suas propriedades reológicas deveriam ser medidas dentro do regime completo de temperaturas e deformações que ocorrem em pista. Esta faixa de temperaturas deveria englobar desde a temperatura de processamento e compactação das misturas até as temperaturas de formação de trincas de origem térmica (KENNEDY et al., 1983). Algumas destas expectativas, relativamente antigas, foram atendidas com a implantação de novos conceitos na avaliação dos ligantes asfálticos e das misturas asfálticas pelo programa SHRP, finalizado em meados da década de 1990.

Uma crítica sistemática aos ensaios tradicionais de caracterização reológica dos ligantes asfálticos e das especificações de ligantes asfálticos baseadas nesses procedimentos tradicionais de

caracterização é apresentada nos documentos gerados pela pesquisa do programa SHRP (ANDERSON et al., 1991, ANDERSON e KENNEDY, 1993, ANDERSON et al., 1994). De acordo com esses autores, medidas de viscosidade, de penetração, de ductilidade e de ponto de amolecimento não são suficientes para descrever adequadamente as propriedades viscoelásticas e de fratura dos ligantes asfálticos, necessárias para relacionar as suas propriedades às propriedades das misturas asfálticas e ao desempenho dos pavimentos. Em função das limitações inerentes a essas características físicas dos ligantes asfálticos, descritas a seguir, a continuidade do uso das medidas de viscosidade capilar, de penetração e de ductilidade na especificação Superpave foi considerada indesejável e seu uso reduzido, em favor de novos ensaios, que pudessem ser usados para definir o comportamento reológico em unidades fundamentais.

As pesquisas acerca da caracterização reológica de ligantes asfálticos empregaram diferentes mecanismos de medida das diferentes propriedades. De maneira geral, as propriedades físicas medidas podem ser classificadas em três grandes grupos (ANDERSON et al., 1994): medidas pontuais, parâmetros de suscetibilidade e medidas em regime de viscoelasticidade linear. Apenas as limitações das duas primeiras categorias serão abordadas nesta seção. Os fundamentos teóricos da terceira categoria já foram apresentados anteriormente e suas aplicações serão detalhadas na seção relativa à caracterização de propriedades reológicas no programa SHRP.

2.4.2. Medidas isoladas

Medidas isoladas são aquelas obtidas em condições experimentais pontuais e não em um amplo espectro de condições, por exemplo, de temperatura, de tempo de carregamento, de níveis de tensão ou de deformação, etc. Uma ou mais medidas isoladas de consistência são empregadas para avaliar as características físicas dos ligantes asfálticos. Medidas de penetração, ductilidade, ponto de amolecimento e vários tipos de viscosidade estão entre as mais comumente usadas. As três primeiras são empíricas por natureza, ao passo que a quarta é uma propriedade fundamental.

Medidas de viscosidade. Ensaio de fluência (ANDERSON et al., 1991) foram conduzidos por um grande número de pesquisadores, a fim de tentar calcular o coeficiente de viscosidade de ligantes asfálticos em temperatura ambiente e abaixo dela. Para isso, é necessário aplicar uma tensão de cisalhamento ao material, até que a taxa de cisalhamento fique constante, como indicado na Figura 2.19. Para temperaturas inferiores a 25°C, tempos de carregamento relativamente longos são necessários para que isso ocorra, conforme indicado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Tempo para estabilização da taxa de cisalhamento do ligante asfáltico AAB-1 do SHRP.

[Fonte: Anderson et al. (1991)]

temperatura (°C)	tempo para estabilizar a taxa de cisalhamento
5	três dias
15	uma hora e meia
25	5 minutos
35	60 segundos

Para tempos de carregamento inferiores aos indicados, o ligante asfáltico, mesmo quando solicitado na faixa de viscoelasticidade linear, exibe significativa elasticidade retardada, atrasando a estabilização da taxa de cisalhamento. Por outro lado, se é dado tempo suficiente para a elasticidade retardada ser consumida, deformações muito grandes provavelmente ocorrerão, proporcionando a ocorrência de não-linearidade geométrica. Não-linearidade geométrica ocorre quando as deformações são suficientemente grandes a ponto de violar a suposição de pequenas deformações, empregada na análise viscoelástico-linear (ANDERSON et al., 1991).

Figura 2.19. Variações da taxa de cisalhamento e cálculo da viscosidade no ensaio de fluência. [Fonte: Anderson et al. (1991)]

Muitos pesquisadores confundiram os efeitos de elasticidade retardada e de não-linearidade geométrica ou simplesmente o ignoraram. A não consideração desses fenômenos fez com que representações não-lineares impróprias do comportamento tensão-deformação dos ligantes asfálticos fossem empregadas. A não-linearidade aparente do ligante asfáltico foi considerada ao usar uma representação não-linear do comportamento à fluência, como o modelo da lei das potências, ou ao especificar um coeficiente de viscosidade aparente. Outros mediram a taxa de cisalhamento, assumida constante, para uma série de níveis de tensão de cisalhamento, e extrapolaram o coeficiente de viscosidade aparente calculado para uma taxa de cisalhamento tendendo a zero. Nesses procedimentos, os ensaios normalmente são conduzidos na região de viscoelasticidade não-linear e a resposta elástica retardada do ligante asfáltico não é considerada ou é admitida como um efeito não-linear (ANDERSON et al., 1991).

Conceitualmente, o coeficiente de viscosidade representa uma medida absoluta apenas para fluidos newtonianos, cujas propriedades são independentes das taxas de cisalhamento ou dos níveis de tensão. No entanto, a maioria dos ligantes asfálticos não-modificados exibe comportamento newtoniano apenas sob temperaturas altas, normalmente acima do ponto de amolecimento, ou para taxas de cisalhamento muito baixas (ANDERSON et al., 1994, KATRI et al., 2001). A maioria dos ligantes asfálticos modificados e alguns ligantes asfálticos de alto PG apresentam comportamento pseudoplástico mesmo a temperaturas altas ou taxas de cisalhamento baixas (KATRI et al., 2001).

Para as altas temperaturas de serviço do pavimento e nas temperaturas de processamento e de compactação das misturas asfálticas, ligantes asfálticos não-modificados e que não sofreram envelhecimento significativo se comportam como fluidos newtonianos. Garantidas essas condições, os ligantes asfálticos podem ser adequadamente caracterizados por meio da medida de viscosidade capilar e assim eram caracterizados, nos Estados Unidos, antes da implantação da especificação Superpave. A ocorrência de envelhecimento e a adição de modificadores introduzem uma parcela suficiente de resposta elástica e de suscetibilidade à taxa de cisalhamento que invalida o uso da viscosidade capilar para caracterização de ligantes asfálticos sob temperaturas altas. Para temperaturas baixas ou tempos de carregamento curtos, os ligantes asfálticos são não-newtonianos e não podem ser descritos por um valor absoluto de coeficiente de viscosidade. Para solucionar esse problema e preservar a viscosidade como propriedade de controle, as medidas ficaram restritas a temperaturas acima de 60°C, nas quais o comportamento dos ligantes asfálticos não-modificados pode ser considerado newtoniano (ANDERSON e KENNEDY, 1993)

Uma outra abordagem para a medida da viscosidade envolvia a consideração da taxa de cisalhamento e/ou o nível de tensão para atribuir um significado mais consistente a essa propriedade. A viscosidade, neste caso denominada viscosidade aparente, é dependente da taxa de cisalhamento, do nível de tensão e da temperatura. Porém, havia incertezas relativas às faixas de valores de taxa de cisalhamento, de tensão e de temperatura nas quais a medida deveria ser realizada. Em virtude da ausência

de qualquer razão válida para selecionar um conjunto específico de condições de ensaio, essa seleção variou entre pesquisadores e se reduziu a uma questão de conveniência experimental (ANDERSON et al., 1994).

Uma nova abordagem surgiu com a introdução do viscosímetro de placas deslizantes da Shell (GRIFFIN et al., 1955)²¹. Esses autores sugeriram a medida da viscosidade aparente a 25°C com uma taxa de cisalhamento constante de 0,05 s⁻¹, também por causa de conveniências experimentais e adequação do equipamento na época disponível para essa medida. A partir de então, esse procedimento se tornou o mais comum para medida da viscosidade. No entanto, apesar da grande aceitação dessa abordagem, outros pesquisadores a criticaram e escolheram outra. Chipperfield e Welch (1967)²² e Mack (1965)²³ indicaram que a abordagem considerando uma taxa de cisalhamento constante seria completamente enganosa e que o nível de tensão seria tão importante quanto a taxa de cisalhamento. Chipperfield e Welch (1967)²² constataram que a viscosidade aparente medida a tensão constante, embora não representasse um método absolutamente satisfatório, seria um indicador mais apropriado do envelhecimento de ligantes asfálticos (ANDERSON et al., 1994).

A revisão dos estudos que empregaram medidas de viscosidade indica que a viscosidade newtoniana e a viscosidade aparente foram amplamente empregadas nas medidas das propriedades de ligantes asfálticos virgens e na avaliação de suas alterações com o envelhecimento. Embora, em certa extensão, tais medidas possam ser consideradas propriedades fundamentais, elas, por si só, não solucionam por inteiro a questão da caracterização viscoelástica ao longo das faixas extensas de temperaturas, de níveis de tensão e de taxas de cisalhamento às quais os ligantes asfálticos estão submetidos. A viscosidade newtoniana, sob temperaturas elevadas, não pode ser extrapolada para temperaturas mais baixas e a viscosidade aparente é uma função da taxa de cisalhamento e do nível de tensão (ANDERSON et al., 1994).

Penetração e ductilidade. Os ensaios de penetração e de ductilidade foram considerados inadequados, pelo SHRP, como propriedades fundamentais para a caracterização do comportamento reológico de ligantes asfálticos, sob temperaturas intermediárias. Tais inadequações se devem, em parte, à impossibilidade de se definir os domínios de tensões e deformações sofridos pela amostra. Além disso, as deformações sofridas pelas amostras durante os ensaios são muito grandes, são variáveis ao longo do corpo-de-prova e não podem ser facilmente modeladas ou calculadas (ANDERSON e KENNEDY, 1993).

²¹ GRIFFIN, R.L. et al. (1955). Microfilm durability test for asphalt. *Association of Asphalt Paving Technologists*, v. 24, p.31-62.

²² CHIPPERFIELD, E.H.; WELCH, T.R. (1967). Studies on the relationships between the properties of roadbitumens and their service performance. *Association of Asphalt Paving Technologists*, v.36, p.421-488.

²³ MACK, C. (1965). An appraisal of failure in bituminous pavement. *Association of Asphalt Paving Technologists*, v.34, p.234-247.

2.4.3. Parâmetros de suscetibilidade

Vários pesquisadores propuseram parâmetros viscoelásticos que pudessem, de alguma forma, descrever uma faixa de propriedades dos ligantes asfálticos, dentro dos domínios tempo-temperatura. Tais parâmetros foram desenvolvidos em reconhecimento à complexidade das propriedades reológicas dos ligantes asfálticos e das limitações das medidas pontuais. São divididos em dois tipos: parâmetros de suscetibilidade térmica e parâmetros de suscetibilidade ao cisalhamento. O uso desses parâmetros resultou em uma melhor avaliação das propriedades reológicas, porém, muitos dos problemas associados com as medidas isoladas foram incorporados a esses parâmetros (ANDERSON et al., 1994).

Parâmetros de suscetibilidade térmica. Suscetibilidade térmica é definida como a variação da consistência, da rigidez ou da viscosidade de um material em função da temperatura. É normalmente quantificada por meio de parâmetros calculados com base em medidas de alguma propriedade do ligante asfáltico efetuadas em duas ou mais temperaturas. Até a década de 1990, a suscetibilidade térmica era normalmente citada (ANDERSON e KENNEDY, 1993) como o principal critério de desempenho para ligantes asfálticos.

Diversos parâmetros de suscetibilidade térmica foram propostos e empregados. Eles se diferenciam, basicamente, pelo tipo de medida de consistência e pela faixa de temperaturas coberta. No caso da suscetibilidade térmica baseada na penetração, a penetração era medida em diferentes temperaturas e a razão entre penetrações, a diferença entre elas, a temperatura necessária para aumentar a penetração de um certo número ou a inclinação da curva log da penetração versus temperatura foram empregadas (PFEIFFER e VAN DOORMAAL, 1936²⁴, VAN DER POEL, 1954; NEPPE, 1952²⁵; BARTH, 1962).

Abordagens mais fundamentais empregavam a viscosidade como a medida de consistência para caracterizar a suscetibilidade térmica e para definir um parâmetro de suscetibilidade térmica (ANDERSON et al., 1994). Diversas relações foram concebidas, como a inclinação da curva log da viscosidade versus temperatura (TRAXLER et al., 1936)²⁶, a inclinação da curva log da viscosidade versus log da temperatura (LEE et al., 1940)²⁷, a inclinação da curva log da viscosidade versus a recíproca da temperatura (LEWIS e HALSTEAD, 1940)²⁸, a inclinação da curva log da viscosidade versus a recíproca da temperatura elevada a uma dada potência (TRAXLER e SCHWEYER, 1936²⁹; CORNELISSEN e

²⁴ PFEIFFER, J.P.H.; VAN DOORMAAL, P.M. (1936). The rheological properties of asphaltic bitumen. *Journal of the Institute of Petroleum Technologists*, v.22, p.414.

²⁵ NEPPE, S.L. (1952). Durability of asphaltic bitumen as related to rheological characteristics. *Transaction, South African Institute of Civil Engineers*, v.2. p.103.

²⁶ TRAXLER, R.N. et al. (1944). Rheological properties of asphalt. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.36, n.9, p.823.

²⁷ LEE et al. (1940). The flow properties of bituminous material. *Journal of the Institute of Petroleum*, v.26. p.101.

²⁸ LEWIS, R.H.; HALSTEAD, W.J. (1940). Determination of the kinematic viscosity of petroleum asphalts with a capillary tube viscometer. *Public Roads*, v.21, p.127.

²⁹ TRAXLER, R.N.; SCHWEYER, H.E. (1936). Increase in viscosity of asphalts with time. *Proceedings of the American Society for Testing and Materials*, v.36, part 2, p. 544-551.

WATERMAN, 1955³⁰) e a inclinação da curva log-log da viscosidade versus log da temperatura (FAIR e VOLKMANN, 1943³¹; NEVITT e KRACHMA, 1937³²). A última é provavelmente a mais amplamente aceita e é denominada suscetibilidade viscosidade-temperatura (VTS – “viscosity-temperature susceptibility”).

A VTS calculada com base nos valores da viscosidade capilar a 60 e a 135°C, conforme proposto por Puzinauskas (1979)³³, pode caracterizar apropriadamente a suscetibilidade térmica, se o comportamento do ligante asfáltico nessas temperaturas for essencialmente newtoniano e independente do tempo de carregamento. No entanto, a VTS não pode ser extrapolada para descrever o comportamento do ligante asfáltico para temperaturas inferiores a 60°C, nas quais as propriedades elásticas retardadas são predominantes (aqui o autor faz referência aos ligantes asfálticos cujo comportamento pode ser considerado newtoniano a partir de 60°C). Este parâmetro se mostra, portanto, inadequado para descrever o desempenho dos ligantes asfálticos exatamente naquelas temperaturas de maior ocorrência em pista.

Outros pesquisadores propuseram o emprego de medidas de viscosidade a baixas temperaturas para calcular parâmetros de suscetibilidade térmica. No entanto, esta abordagem é inviável, em virtude da dificuldade em se medir a viscosidade em temperaturas baixas (ensaio de fluência) e porque a viscosidade negligencia a porção elástica retardada do comportamento tensão-deformação, que é significativa sobre o comportamento da maioria dos ligantes asfálticos, a não ser sob temperaturas elevadas (ANDERSON et al., 1994).

Uma terceira forma de caracterizar a suscetibilidade térmica é empregar índices que combinam duas medidas diferentes de consistência. A penetração e o ponto de amolecimento são combinados para calcular o índice de penetração (PI – “penetration index”) (Van der Poel, 1954) e a penetração e a viscosidade são combinadas para calcular o índice de penetração-viscosidade (PVN – “penetration-viscosity number”) (McLEOAD, 1972)³⁴.

Os parâmetros de suscetibilidade térmica (ANDERSON et al., 1991) aparentam ser, em princípio, um meio efetivo de caracterizar e classificar ligantes asfálticos, uma vez que esses materiais estão submetidos a uma ampla faixa de temperaturas na pista e muitos dos problemas observados nos pavimentos estão diretamente relacionados às grandes variações de consistência que os ligantes asfálticos sofrem com a temperatura. No entanto, há problemas na análise e na interpretação destes parâmetros.

As propriedades reológicas dos ligantes asfálticos, sob um dado conjunto de condições de carregamento, são uma função da dependência do tempo e da temperatura e, por isso, os parâmetros de suscetibilidade térmica devem estar baseados em medidas efetuadas a diferentes temperaturas mas em

³⁰ CORNELISSEN; WATERMAN, (1955). Não referenciada em ANDERSON et al. (1994).

³¹ FAIR;VOLKMANN, (1943). Não referenciada em ANDERSON et al. (1994).

³² NEVITT; KRACHMA, (1937). Não referenciada em ANDERSON et al. (1994).

³³ PUZINAUSKAS, V.P. (1979). Properties of asphalt cements. *Association of Asphalt Paving Technologists*, v.48, p.646-710.

³⁴ McLEOAD, N.W. (1972). A 4 year survey of low temperature transverse pavement crackin on three Ontário test roads. *Association of Asphalt Paving Technologists*, v.41, p.424-493.

tempos de carregamento similares. De outra forma, o parâmetro de suscetibilidade térmica será afetado pelo do efeito do tempo de carregamento, como no caso em que a penetração e a viscosidade ou o ponto de amolecimento e a penetração são combinados para calcular o PI ou o PVN (ANDERSON et al., 1991; ANDERSON e KENNEDY, 1993). Parâmetros baseados em razões entre valores de penetração também apresentam efeitos confundidos. Isto é especialmente verdadeiro quando cargas e tempos de carregamento diferentes são empregados em temperaturas diferentes, confundindo, assim, os efeitos do nível de tensão e da taxa de cisalhamento (ANDERSON et al., 1991).

Por causa do confundimento dos efeitos da dependência do tempo e da dependência da temperatura, em muitos casos, a informação obtida de tais índices é muito limitada e estritamente empírica. Além disso, uma vez que a dependência do tempo e a dependência da temperatura são funções não-lineares, o valor de qualquer parâmetro de suscetibilidade térmica dependerá da temperatura de efetuação da medida, que não representa uma constante do material. Tais limitações tornam difícil e confusa a comparação da suscetibilidade térmica de um conjunto de ligantes asfálticos. Conceitualmente, os parâmetros reológicos usados para a caracterização de ligantes asfálticos deveriam separar completamente os efeitos do tempo e da temperatura e deveriam também ser amplamente independentes das faixas de tempo de carregamento e de temperatura nas quais são calculados. Na prática, nenhum dos parâmetros de suscetibilidade térmica usualmente empregados atende esses critérios (ANDERSON et al., 1991).

Talvez a maior atenção aos métodos empíricos, na literatura, tenha sido dada ao uso do PI e do PVN. Originalmente desenvolvido por Pfeiffer e van Doormaal, o PI foi posteriormente empregado por van der Poel no desenvolvimento do seu nomograma para a previsão da rigidez. Estes pesquisadores reconheceram o confundimento dos efeitos do tempo e da temperatura, inerente ao cálculo do PI, mas verificaram que, na maioria dos casos, a dependência do tempo ou o tipo reológico (parâmetro tradicionalmente empregado nos modelos para descrição da curva-mestre, representado pelo símbolo R) seria o efeito dominante. Eles concluíram que o PI seria uma estimativa razoável do tipo reológico de um ligante asfáltico. No entanto, a correlação entre PI e R, sendo R medido de forma mais rigorosa por meio de análise dinâmica para os ligantes asfálticos do SHRP (CHRISTENSEN e ANDERSON, 1993), é muito baixa ($R^2=0,33$), considerando ligantes asfálticos na condição virgem e envelhecidos. Isso provavelmente se deve a dois fatores: a natureza empírica das medidas e das técnicas de análise empregadas no cálculo do PI e o confundimento dos efeitos do tempo e da temperatura (ANDERSON et al., 1991).

O tipo reológico e a dependência da temperatura sofrem alterações com o envelhecimento, conforme indicado na Figura 2.20 (ANDERSON et al., 1991) e, em função disso, o parâmetro de suscetibilidade térmica também deveria variar. De fato, o PI varia com o envelhecimento, porém, o PVN parece não ser sensível a esse efeito, o que desperta suspeitas quanto à sua efetividade como medida da suscetibilidade térmica (ANDERSON et al., 1983³⁵ *apud* ANDERSON et al., 1991).

³⁵ ANDERSON, D. A. et al. (1983). Properties of asphalt cement and asphaltic concrete. *Association of Asphalt Paving Technologists*, v.52, p.291-324.

Figura 2.20. Variação do índice reológico (R) com o envelhecimento em laboratório, para ligantes asfálticos do SHRP. [Adaptado de Anderson et al. (1991)]

Na Figura 2.21 são comparados os valores de PI, PVN e VTS para os oito ligantes asfálticos estudados no SHRP. Muito pouca concordância é observada entre os valores, indicando que a suscetibilidade térmica não é um parâmetro de valor único, mas depende da faixa de temperatura considerada, do tempo e da propriedade física que é medida. Essa falta de concordância não é surpreendente, uma vez que o PI, o PVN e o VTS representam individualmente diferentes regimes de temperatura, e destaca as limitações destes parâmetros de suscetibilidade térmica na caracterização do comportamento reológico dos ligantes asfálticos (ANDERSON et al., 1991³⁶ *apud* ANDERSON et al., 1991).

Anderson et al. (1983)⁴³ *apud* Anderson et al. (1994) utilizaram o PI, o PVN e o VTS para avaliar o efeito do envelhecimento e também concluíram que o PI e o VTS de materiais envelhecidos aumentam, ao passo que o PVN não sofre alterações. Estes autores concluíram que estes índices não medem a mesma propriedade e que nenhuma explicação simples pode justificar a diferença do efeito do envelhecimento oxidativo sobre os valores desses parâmetros. Button et al (1983)³⁷ *apud* Anderson et al. (1994) confirmaram as conclusões de Anderson et al. (1983). Estes autores verificaram, empregando o PVN, que ligantes asfálticos, originalmente altamente suscetíveis à temperatura, tornaram-se mais suscetíveis com o envelhecimento, ao passo que outros menos suscetíveis tornaram-se menos suscetíveis após envelhecimento.

³⁶ ANDERSON, D.A. et al. (1991). Rheological properties of polymer-modified emulsion residue. In: WARDLAW, K.R. e SHULER, S. (Eds.). *Polymer modified asphalt binder*. Philadelphia: ASTM. (ASTM - Special Technical Publication, 1108).

³⁷ BUTTON, J.W. et al. (1983). Influence of asphalt temperature susceptibility on pavement construction and performance. *NCHRP Report*, Washington, n.268.

Figura 2.21. Valores de PI, PVN e VTS para os ligantes asfálticos do SHRP. [Adaptado de Anderson et al. (1991)]

O efeito da temperatura sobre o comportamento reológico do ligante asfáltico talvez seja melhor avaliado (ANDERSON e KENNEDY, 1993) em termos de dependência da temperatura (Figura 2.22). Conforme indicado pelas curvas isócronas, a dependência da temperatura varia, ao mesmo tempo, com a taxa de carregamento e com a temperatura. A dependência da temperatura é a variação do módulo com a temperatura e não pode ser definida com base em um único valor, porque a relação módulo-temperatura é não-linear, como indicado.

Figura 2.22. Relação entre a dependência da temperatura e o desempenho de pavimentos. [Fonte: Anderson e Kennedy (1993)]

Parâmetros de suscetibilidade ao cisalhamento. Dois tipos de parâmetros são empregados para representar a suscetibilidade ao cisalhamento dos ligantes asfálticos: o grau de fluxo complexo (c) e o índice de cisalhamento. A revisão bibliográfica realizada durante o SHRP, acerca dos parâmetros de suscetibilidade ao cisalhamento, indica que esses parâmetros não são melhores que os de suscetibilidade térmica. São parâmetros de natureza arbitrária e não são promissores no estudo de envelhecimento de ligantes asfálticos (ANDERSON et al., 1994).

O grau de fluxo complexo foi introduzido por Traxler et al. (1944)²⁶ para a caracterização de ligantes asfálticos. Esses autores indicaram que medidas em ligantes asfálticos diferentes mostram que a inclinação da curva log da tensão de cisalhamento versus log da taxa de cisalhamento pode ser considerada constante e, assim, as propriedades reológicas do material podem ser aproximadas por uma equação de fluxo complexo normalmente empregada para fluidos de comportamento descrito pela lei das potências:

$$\tau = m\dot{\gamma}^c \quad (2.15)$$

onde: τ = tensão de cisalhamento;
 $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento;
 c = grau de fluxo complexo;
 m = constante.

Esse modelo, conhecido em reologia como lei das potências, na qual c recebe a denominação n (coeficiente n da lei das potências), não foi empregado no desenvolvimento da especificação Superpave, uma vez que modelos não-lineares são, na prática, bastante complexos e difícil de serem aplicados, não sendo adequados para o propósito de especificar materiais (ANDERSON et al., 1991).

O índice c representa a inclinação da curva log da tensão de cisalhamento versus log da taxa de cisalhamento. Embora os primeiros pesquisadores tenham tentado forçar uma relação linear (JIMENEZ e GALLAWAY, 1961³⁸; GALLAWAY, 1959³⁹ *apud* ANDERSON et al., 1994), um grande número de estudos mais recentes mostrou claramente que essa relação é não-linear. Quando c é igual a 1, o material é newtoniano e m é a viscosidade newtoniana. Se c é menor que 1, o material é pseudoplástico. Por isso, c é um indicador do comportamento não-newtoniano do ligante asfáltico. A variação de c também foi empregada como um indicador do efeito do envelhecimento sobre as propriedades dos ligantes asfálticos por alguns pesquisadores (GALLAWAY, 1959³⁹, MOAVENZADEH e STANDER, 1967⁴⁰; JIMENEZ e GALLAWAY, 1962³⁸ *apud* ANDERSON et al., 1994).

³⁸ JIMENEZ, R.A.; GALLAWAY, B.M. (1961). Laboratory measurements of service connected changes in asphalt cement. *Association of Asphalt Paving Technologists*, v.30, p.328.

³⁹ GALLAWAY, B.M. (1959). Factors relating chemical composition and rheological properties of paving asphalts with durability. *Association of Asphalt Paving Technologists*. V.28, p.280-293.

⁴⁰ MOAVENZADEH, F.; STANDER, R.R. (1966). Durability characteristics of asphaltic materials. *Research Report EES-259*. Columbus, Ohio State University Experiment Station, p. 236.

Alguns estudos indicaram que o grau de fluxo complexo é um parâmetro arbitrário. A relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento não é uma constante, pois a tensão de cisalhamento aumenta com a taxa de cisalhamento. O valor de c é constante apenas para uma faixa restrita de taxas de cisalhamento. Para tensões e taxas bem pequenas, a maioria dos ligantes asfálticos apresentará comportamento newtoniano. Esse comportamento, dependendo do tipo de ligante asfáltico, começará a mudar gradualmente para o comportamento não-newtoniano, à medida que a taxa de cisalhamento ou o nível de tensão aumenta (PUZINAUSKAS, 1967⁴¹ *apud* ANDERSON, 1994). O parâmetro c depende, portanto, da taxa de cisalhamento, mas também é afetado pelo envelhecimento e pelo histórico de tensões do ligante asfáltico (MAJIDZADEH e SCHWEYER, 1965⁴² e HALSTEAD e ZENEWITZ, 1961⁴³ *apud* ANDERSON et al, 1991). No entanto, c pode ser útil no entendimento da natureza das interações moleculares em uma porção da região de comportamento não-linear e foi empregado, com esse enfoque, para caracterizar o efeito do envelhecimento (JIMENEZ e GALLAWAY, 1961³⁸ *apud* ANDERSON et al., 1991).

Majidzadeh e Schweyer (1965)⁴² *apud* Anderson et al. (1994) conduziram um experimento, no qual c foi medido para o mesmo ligante asfáltico sob as mesmas condições, porém com diferentes seqüências de aplicação de carga. Foram comparados os valores de c_d , medidos sob incrementos de carga em seqüência decrescente, com os valores de c_i , medidos sob seqüência crescente de incrementos de carga. Os resultados apontaram que as duas medidas são diferentes e de natureza arbitrária.

Além das limitações anteriores, há outra deficiência na obtenção de c , relativa ao procedimento empregado para defini-lo. A construção da curva tensão versus taxa de cisalhamento está sujeita à mesma controvérsia associada à viscosidade aparente. Considerando-se uma curva típica do ensaio de fluência, obtida para um material não-newtoniano, a taxa de cisalhamento pode não alcançar um valor constante, dentro de um período de tempo razoável para o ensaio ou para uma deformação total aceitável (ANDERSON et al., 1994).

O índice de cisalhamento é outro parâmetro de suscetibilidade ao cisalhamento empregado por muitos pesquisadores para estudar o efeito do envelhecimento. Zube e Skog (1969)⁴⁴, Cullery (1969)⁴⁵ e Khandal et al. (1973)⁴⁶ *apud* Anderson et al. (1994) compararam os gráficos de viscosidade versus taxa de cisalhamento de ligantes asfálticos virgens com ligantes asfálticos envelhecidos em laboratório e em campo. No entanto, como as relações são não-lineares e dependentes da temperatura, eles selecionaram faixas

⁴¹ PUZINAUSKAS, V.P. (1967). Evaluation of properties of asphalt cements with emphasis on consistencies at low temperature. *Association of Asphalt Paving Technologists*. V.36, p.489.

⁴² MAJIDZADEH, K.; SCHWEYER, H.E. (1965). Non-newtonian behavior of asphalt cements. *Association of Asphalt Paving Technologists*. v. 34, p.20.

⁴³ HALSTEAD, W.J.; ZENEWITZ, J.A. (1961). Changes in asphalt viscosities during the thin film oven and microfilm durability tests. Philadelphia: ASTM. (ASTM - Special Technical Publication, 309).

⁴⁴ ZUBE, E.; SKOG, J. (1969). Final report on Zaca-Wigmore asphalt test road. *Association of Asphalt Paving Technologists*, v.38, p.1-39.

⁴⁵ CULLERY, R.W. (1969). Relationship between hardening of asphalt cements and transverse cracking of pavements in Saskatchewan. *Association of Asphalt Paving Technologists*. v. 38, p.1-15.

⁴⁶ KANDHAL, P.S. et al. (1973). Shear susceptibility of asphalts in relation to pavement performance. *Association of Asphalt Paving Technologists*, v.42, p.99-111.

distintas de taxas de cisalhamento e diferentes temperaturas. Todos esses estudos concordam em que o envelhecimento provoca aumento da suscetibilidade ao cisalhamento.

Assim como o grau de fluxo complexo, o índice de cisalhamento deve ser considerado um parâmetro arbitrário. Seu valor depende em grande extensão da faixa de taxas de cisalhamento considerada e da temperatura em que é determinado. Um índice de cisalhamento pode indicar apenas o tipo de comportamento esperado para um ligante asfáltico na temperatura e na faixa de taxas de cisalhamento nas quais é determinado. Nenhuma extrapolação ou mesmo interpolação pode ser feita. Além disso, é calculado com base na viscosidade aparente, que é dependente do tempo de carregamento. Se a viscosidade não é constante, os resultados tornam-se de difícil interpretação (ANDERSON et al., 1994).

2.4.4. *Nomogramas e suas inconveniências*

Os nomogramas desenvolvidos por vários pesquisadores representam um meio de estimar a rigidez do ligante asfáltico sob diversos tempos de carregamento e temperaturas. O primeiro nomograma para essa finalidade foi criado por van der Poel (1954), empregando o índice de penetração. Esse nomograma foi posteriormente revisado e atualizado por McLeod (1972)³⁴, a fim de acomodar medidas de penetração e de viscosidade. Esses nomogramas (ANDERSON et al., 1991) fornecem estimativas razoáveis da rigidez do ligante asfáltico sob temperaturas acima da ambiente, no entanto, para temperaturas mais baixas e tempos de carregamento maiores o erro dessas estimativas é grande (Figura 2.23).

2.4.5. *Índices de envelhecimento*

O controle do envelhecimento dos ligantes asfálticos é uma função importante das especificações e alguns índices têm sido empregados, direta ou indiretamente, para esse fim. Um índice baseado em uma medida pontual como, por exemplo, a relação entre as viscosidades do material envelhecido e do virgem, pode efetivamente descrever o aumento da rigidez quando a resposta do material é essencialmente viscosa. No entanto, tais índices nem sempre irão refletir precisamente as variações de rigidez sob temperaturas baixas, nas quais a elasticidade retardada representa uma porção significativa da resposta do material. A Figura 2.24 indica que tanto a rigidez, indicada por t_c , quanto o índice reológico (R), variam com o nível de envelhecimento. Como no caso da suscetibilidade térmica, uma medida isolada é insuficiente para caracterizar as mudanças reológicas decorrentes do envelhecimento (ANDERSON et al., 1991).

Figura 2.23. Curvas isócronas da rigidez, medida e estimada pelo nomograma de van der Poel (1954), asfaltos AAG-1 (topo) e AAK-1 (base) do SHRP. [Adaptado de Anderson et al. (1991)]

Figura 2.24. Alterações nas curvas-mestre para o ligante asfáltico AAD-1 do SHRP, em função do nível de envelhecimento. [Adaptado de Anderson et al. (1991)]

2.5. Especificações para ligantes asfálticos baseadas em propriedades reológicas

Até a década de 1990, as especificações de ligantes asfálticos eram baseadas em propriedades reológicas empíricas. Com o desenvolvimento do SHRP, em meados da década de 1990, novas propriedades reológicas foram investigadas e aplicadas na caracterização dos ligantes asfálticos, dando origem à especificação Superpave. A especificação Superpave classifica os materiais com base em propriedades reológicas relacionadas ao desempenho do ligante asfáltico na mistura asfáltica. Segundo Anderson et al. (1991), os critérios de uma especificação verdadeiramente baseada em desempenho devem ser representativos do comportamento do material no pavimento.

2.5.1. Limitações das especificações baseadas em propriedades reológicas empíricas

Existem dois sistemas para especificar ligantes asfálticos para pavimentação com base em propriedades reológicas empíricas: especificação por viscosidade e especificação por penetração. A primeira especifica uma faixa de viscosidades a 60°C e a segunda uma faixa de valores de penetração a 25°C. Em ambas (ANDERSON e KENNEDY, 1993), o controle sobre as propriedades sob temperaturas baixas é assegurado apenas na extensão em que as medidas de penetração e de viscosidade proporcionam uma extrapolação válida para essa faixa de temperaturas.

A especificação por viscosidade foi desenvolvida com base em estudos, realizados nas décadas de 1960 e 1970, que tentaram produzir uma especificação baseada em medidas de propriedades fundamentais (WELBORN et al., 1960⁴⁷; WELBORN e HALSTEAD, 1962⁴⁸; WELBORN et al., 1966⁴⁹; TONS e CHRITZ, 1975⁵⁰). Essas pesquisas revelaram que na temperatura de 60°C, a maioria dos ligantes asfálticos apresenta comportamento newtoniano e pode ser caracterizado como materiais viscosos lineares. Quando isso acontece, como é o caso de ligantes asfálticos virgens na temperatura de 60°C ou em temperaturas superiores, a viscosidade capilar é uma medida razoável. No entanto, a caracterização do ligante asfáltico a 60°C oferece pouco controle sobre as propriedades reológicas em temperaturas inferiores, nas quais ocorrem trincas por fadiga e de origem térmica. Além disso, a 60°C, ligantes asfálticos envelhecidos ou modificados não exibem, necessariamente, comportamento newtoniano (PUZINAUSKAS, 1979³³; ANDERSON et al., 1991³⁶). Tentativas dos criadores da especificação por vis-

⁴⁷ WELBORN, J.Y. et al. (1960). Properties of highway asphalts – Part II. *Association of Asphalt Paving Technologists*, v.29, p.216.

⁴⁸ WELBORN, J.Y.; HALSTEAD, W.J. (1962). Absolute viscosity as a specification control for bitumens binders. *Public Roads*, v.3, n.12.

⁴⁹ WELBORN, J.Y. et al. (1966). A study of viscosity-graded asphalt cements. *Association of Asphalt Paving Technologists*, v.35, p.19.

⁵⁰ TONS, E.; CHRITZ, A.P. (1975). Grading of asphalt cements by viscosity. *Association of Asphalt Paving Technologists*, v.44, p.387.

cosidade em incluir medidas reológicas fundamentais em temperaturas menores nessa especificação foram frustradas pela falta de ensaio apropriado. Por isso, a penetração e a viscosidade cinemática a 135°C foram mantidas para controlar a suscetibilidade térmica (ANDERSON et al., 1991).

A especificação por penetração oferece a vantagem de especificar o ligante asfáltico a 25°C, que é uma temperatura próxima das temperaturas em que ocorrem trincas por fadiga. No entanto, não inclui medidas de propriedades físicas em temperaturas inferiores.

O SHRP identificou as seguintes limitações das especificações por penetração e por viscosidade (ANDERSON et al., 1991; ANDERSON e KENNEDY, 1993):

- não especificam medidas de propriedades dos ligantes asfálticos a temperaturas baixas;
- não incluem as propriedades fundamentais necessárias para relacionar o comportamento reológico dos ligantes asfálticos ao desempenho dos pavimentos;
- são inadequadas para a medida da consistência (viscosidade capilar) a temperaturas altas;
- não consideram o envelhecimento a longo prazo dos ligantes asfálticos em pista;
- não contemplam as propriedades na ruptura dos ligantes asfálticos, necessárias para controlar a ocorrência das trincas de origem térmica.

2.5.2. Especificação Superpave

Histórico. Iniciado em 1987 e concluído em 1994, envolvendo um investimento de US\$ 150 milhões, o programa SHRP teve como um dos seus principais objetivos a identificação das propriedades físicas dos ligantes asfálticos que estão relacionadas com o desempenho dos pavimentos e a especificação dos métodos que proporcionassem medidas confiáveis destas propriedades. Como resultado do SHRP, um novo conjunto de ensaios e uma nova classificação de ligantes asfálticos, organizada em classes de desempenho, foram apresentados, sob a denominação Superpave. Os ensaios e o sistema de classificação são baseados em medida de propriedades fundamentais que estão relacionadas de forma racional ao desempenho dos pavimentos.

O empenho dos pesquisadores do SHRP se baseou na premissa de que os métodos de ensaio e as especificações vigentes nos Estados Unidos, à época do desenvolvimento desse programa, não eram suficientes para garantir o bom desempenho dos pavimentos a longo prazo e que muitos dos métodos de ensaio deveriam ser revisados, substituídos ou eliminados. As especificações por viscosidade e por penetração têm a finalidade principal de classificar os ligantes asfálticos de acordo com sua consistência, porém, não citam mecanismos de falência nem asseguram o desempenho a longo prazo. Ao longo dos anos, muitas agências rodoviárias têm modificado estas especificações, porém, tais modifi-

cações também são baseadas em parâmetros empíricos, como penetração e ductilidade, tornando difícil relacionar de forma confiável os critérios das especificações ao desempenho dos pavimentos (ANDERSON et al, 1991).

No desenvolvimento da especificação Superpave, foram considerados os seguintes fatores: os principais mecanismos de falência do pavimento deveriam ser diretamente focados; a especificação deveria controlar a rigidez, o tipo reológico e a dependência da temperatura do ligante asfáltico; os procedimentos de ensaio deveriam ser formulados de forma que uma ampla gama de informações reológicas pudesse ser precisamente estimada para emprego em modelos de desempenho; os ensaios de laboratório deveriam ser razoavelmente rápidos e fáceis de serem realizados (ANDERSON et al., 1991). De certa forma, o SHRP foi bem sucedido nos três primeiros objetivos, mas definitivamente não o foi no seu último, pois os procedimentos propostos são complexos e exigem equipamentos de alto custo e mão-de-obra altamente especializada.

A estratégia empregada no desenvolvimento da especificação de ligantes asfálticos foi: identificar, inicialmente, os mecanismos de falência críticos para o desempenho de campo; selecionar e desenvolver parâmetros de resposta dos materiais que se relacionassem com os mecanismos críticos de falência e, finalmente, incorporar esses parâmetros de resposta em métodos de ensaio e em critérios para especificação de ligantes asfálticos (ANDERSON et al., 1991).

A primeira medida tomada durante o desenvolvimento do SHRP foi a realização de uma extensiva revisão de literatura relacionada a materiais asfálticos e a pavimentos asfálticos. Pesquisadores e construtores identificaram os principais mecanismos de ruptura dos pavimentos asfálticos. Foram selecionados inicialmente os seguintes: trincas por retração térmica, trincas por fadiga de origem térmica, trincas por fadiga associadas ao tráfego, deformação permanente, envelhecimento e dano por umidade. Dentre eles, quatro foram considerados importantes para serem incorporados em uma especificação: trincas de origem térmica, trincas por fadiga associada ao tráfego, deformação permanente e envelhecimento (ANDERSON et al., 1991).

Inicialmente, as trincas por retração térmica e fadiga por variação térmica foram identificados como mecanismos distintos de ruptura, porém, na fase final do programa, foram consideradas como sendo essencialmente o mesmo mecanismo. As trincas de retração térmica foram associadas a um evento singular de redução da temperatura do pavimento a uma temperatura crítica. Fadiga por variação térmica foi associada a múltiplos eventos de redução da temperatura do pavimento a níveis superiores mas próximos da temperatura crítica para formação de fissuras por retração térmica (ANDERSON e KENNEDY, 1993). As trincas por fadiga de origem térmica, embora estejam indubitavelmente relacionadas às propriedades do ligante asfáltico, representam um fenômeno pouco entendido, tornando difícil sua incorporação em especificações. Ademais, ao controlar as trincas por retração térmica e por fadiga associada ao tráfego, as trincas por fadiga de origem térmica seriam indiretamente combatidas (ANDERSON et al., 1991).

A revisão bibliográfica efetuada constatou que o envelhecimento é o principal fator que provoca alterações das propriedades dos ligantes asfálticos durante a vida em serviço, afetando diretamente o desempenho do pavimento. No entanto, o envelhecimento, por oxidação e por perda de voláteis, é um efeito de intemperismo e, por isso, foi considerado um fator ligado à durabilidade e não propriamente um mecanismo de ruptura do pavimento (ANDERSON et al., 1991; BAHIA e ANDERSON, 1995). O envelhecimento é considerado, na especificação Superpave, como um fenômeno que se desenvolve em duas etapas. Durante as operações de usinagem e de construção, oxidação e volatilização ocorrem simultaneamente sob temperaturas relativamente altas. Durante a vida útil do pavimento, a oxidação é o principal mecanismo de envelhecimento. O ensaio em estufa de filme fino rotativo (RTFOT) foi mantido para simular o envelhecimento a curto prazo e o ensaio de envelhecimento sob pressão (PAV) foi inserido para simular o envelhecimento a longo prazo (ANDERSON e KENNEDY, 1993).

Em virtude das limitações inerentes aos índices de envelhecimento tradicionais, o programa SHRP propôs que o efeito do envelhecimento sobre a rigidez, o tipo reológico e a dependência da temperatura deveria ser controlado por meio de medidas diretas dos parâmetros reológicos que caracterizam a curva-mestre, para ligantes asfálticos virgens e envelhecidos em laboratório (ANDERSON et al., 1991).

A água é o principal agente de deterioração do pavimento, podendo conduzir a trincas por fadiga e deformação permanente excessiva prematuras. No entanto, o dano por umidade não foi considerado na especificação de ligantes asfálticos, já que é resultado da interação entre o ligante asfáltico e o agregado mineral e, portanto, é um fenômeno que não pode ser atribuído apenas às propriedades do ligante asfáltico. O dano por umidade, embora afete o desempenho do pavimento, foi considerado pelo SHRP apenas como efeito do intemperismo e não como um mecanismo propriamente dito de falência do pavimento. O dano por umidade é considerado como parte do projeto de misturas da especificação Superpave (ANDERSON et al., 1991; ANDERSON e KENNEDY, 1993; BAHIA e ANDERSON, 1995).

Segundo a revisão realizada, altos valores de viscosidade estão associados a trincas sob baixas temperaturas, trincas por fadiga devida ao tráfego e envelhecimento. Não foi verificada correlação entre viscosidade e deformação permanente. Valores baixos de penetração e de ductilidade estão associados à formação de trincas de origem térmica, de trincas por fadiga devida ao tráfego e ao envelhecimento. Nenhuma correlação foi verificada entre penetração e deformação permanente. O aumento da rigidez da mistura asfáltica e da rigidez do ligante asfáltico está associado à formação de trincas de origem térmica. A alta suscetibilidade térmica do ligante asfáltico está associada à formação de trincas. A baixa suscetibilidade térmica está associada a uma maior resistência ao envelhecimento e a uma menor tendência à formação de trincas, mas com uma menor resistência à deformação permanente. Quanto aos métodos para classificação dos ligantes asfálticos, verificou-se que as especificações com base em penetração e viscosidade não são apropriadas para uma caracterização completa dos ligantes asfálticos nas faixas de temperatura típicas às quais os pavimentos estão submetidos (FINN et al., 1990).

Esta revisão aponta, ainda, uma confusão significativa a respeito da importância das propriedades do ligante asfáltico e quais destas propriedades podem ser efetivamente relacionadas ao desempenho do pavimento. A confusão vem especialmente da subestimação da complexidade das propriedades reológicas do ligante asfáltico e da natureza empírica dos métodos usados para medir tais propriedades. Embora muitos pesquisadores e especialistas tenham compreendido a natureza viscoelástica dos ligantes asfálticos e a necessidade do estudo de características reológicas para uma caracterização apropriada, poucos tiveram os recursos ou a experiência para estudar os ligantes asfálticos por meio de ensaios reológicos complexos (BAHIA e ANDERSON, 1995).

As propriedades reológicas da nova especificação foram selecionadas considerando os diversos mecanismos de ruptura do pavimento, entendendo estes mecanismos de ruptura, entendendo a contribuição do ligante asfáltico para a resistência à ruptura e selecionando formas de medi-las que refletissem da melhor maneira possível a contribuição dos ligantes asfálticos (ANDERSON et al., 1995). A nova especificação é baseada em condições climáticas: o critério que um ligante asfáltico deve atender não muda, porém, a temperatura na qual tal propriedade é medida depende de condições climáticas específicas em pista e do mecanismo de ruptura considerado.

Os pesquisadores do SHRP decidiram que a nova especificação seria igualmente aplicável para ligantes asfálticos modificados e não-modificados. Os ligantes asfálticos modificados foram empregados apenas nos estudos relativos a trincas de origem térmica. Os parâmetros de deformação permanente e de trincas por fadiga devida ao tráfego foram estabelecidos apenas com base em estudos com ligantes asfálticos não-modificados (ANDERSON e KENNEDY, 1993).

As pesquisas do SHRP indicaram que, para a seleção apropriada dos ligantes asfálticos, não há substitutos para a caracterização do comportamento reológico e de propriedades na ruptura. Foi verificado que os métodos existentes são prejudicados por empirismo e simplificações em níveis inaceitáveis, não atendendo as atuais necessidades da indústria. Como parte da pesquisa, novos métodos e parâmetros foram introduzidos para medir propriedades fundamentais que podem ser facilmente relacionadas ao desempenho dos pavimentos, com base em conceitos sólidos de engenharia. Os novos parâmetros incluem módulo complexo (G^*), ângulo de fase (δ), rigidez ($S[60]$) e taxa de relaxação ($m[60]$), sob baixas temperaturas, e deformação de ruptura (ϵ_t) sob baixas temperaturas (BAHIA e ANDERSON, 1995).

A fim de monitorar as propriedades fundamentais dos ligantes asfálticos, quatro tipos de equipamentos foram selecionados pelo SHRP:

- viscosímetro rotacional, a fim de medir a viscosidade sob temperaturas de bombeamento, de mistura com agregados em usina e de compactação. Este ensaio é especificado para se assegurar a trabalhabilidade da mistura, embora não esteja diretamente relacionada aos mecanismos de ruptura do pavimento;

- reômetro de cisalhamento dinâmico (“dynamic shear rheometer” - DSR), a fim de medir propriedades dos ligantes asfálticos sob temperaturas altas e intermediárias e simular taxas de carregamento típicas do tráfego;
- reômetro de viga à flexão (“bending beam rheometer” - BBR), para medir propriedades dos ligantes asfálticos sob temperaturas baixas e simular condições de carregamento resultantes de resfriamento;
- equipamento de tração direta (“direct tension test” - DDT), a fim de medir as propriedades dos ligantes asfálticos na ruptura e simular carregamentos resultantes de resfriamento.

Para simular as condições de envelhecimento a curto prazo dos ligantes asfálticos, característico do processamento em usina, lançamento e compactação das misturas asfálticas, foi escolhido o ensaio RTFOT (“Rolling Thin Film Oven Test”). Para simular as condições de envelhecimento a longo prazo, sofridas pelo ligante asfáltico ao longo da vida útil do pavimento, foi escolhido o ensaio no PAV (“Pressurized Aging Vessel”). Nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente, são monitoradas propriedades reológicas dos ligantes asfálticos virgens e envelhecidos a curto prazo. Nas temperaturas de ocorrência de fadiga devida ao tráfego e de trincas de origem térmica, são monitoradas propriedades reológicas dos ligantes asfálticos envelhecidos a longo prazo.

O DSR com geometria de placas paralelas foi adotado para a medida da rigidez dos ligantes asfálticos nas faixas de temperatura em que o módulo varia de aproximadamente 10 MPa até 1 kPa. O BBR foi desenvolvido a fim de obter medidas de rigidez sob temperaturas baixas, nas quais a rigidez é maior que 10 MPa. Juntos, o DSR e o BBR são suficientes para definir completamente as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos nas faixas de frequência de carregamento e de temperatura de interesse para especificações e pesquisas (ANDERSON et al., 1994).

Visão geral da especificação Superpave. Certos elementos das especificações por viscosidade e por penetração foram mantidos na nova especificação para ligantes asfálticos. O ensaio de ponto de fulgor em vaso aberto de Cleveland foi mantido por questões de segurança, embora na nova especificação, uma temperatura de ensaio comum é usada para todas as classes de ligantes asfálticos. A perda de massa foi mantida para controlar o uso de materiais voláteis que possam prejudicar a qualidade do ligante asfáltico. Questões ambientais ou de produção de fumaça durante as operações de usinagem e de construção não foram razões para manter os requisitos de perda de massa.

Para as temperaturas elevadas, o ensaio de viscosidade aparente no viscosímetro Brookfield (ASTM D 4402) foi selecionado no lugar do ensaio de viscosidade cinemática (ASTM D 2170). Um valor de viscosidade máxima é especificado a 135°C para garantir o bombeamento durante a estocagem, o transporte e na usina. Algumas medidas reológicas são exigidas pela especificação. Foram selecionadas para controlar mecanismos de falência específicos do pavimento e são realizadas nas temperaturas em

que esses mecanismos predominam. Os mecanismos de falência incorporados à especificação e as temperaturas relevantes são:

- deformação permanente: material virgem com um valor mínimo de $G^*/\sin\delta$, medido na temperatura máxima de projeto;
- deformação permanente: resíduo envelhecido a curto prazo (RTFOT), com um valor mínimo de $G^*/\sin\delta$ medido na temperatura máxima de projeto;
- trincas de origem térmica: resíduo envelhecido a curto e longo prazo (RTFOT + PAV), com um valor máximo de rigidez e um valor mínimo do módulo de relaxação, medido na temperatura mínima de projeto acrescida de 10°C;
- fadiga: resíduo envelhecido a curto e longo prazo (RTFOT + PAV), com um valor mínimo de $G^*\sin\delta$ medido na temperatura intermediária de projeto.

Durante as pesquisas do SHRP, foi avaliada a possibilidade de variar a frequência das medidas em cisalhamento dinâmico, para levar em conta a velocidade do tráfego, criando, assim, um critério complementar para cada categoria de ligante asfáltico. Posteriormente, esse critério foi abandonado, uma vez que aumentaria substancialmente o número de categorias. Em vez disso, a velocidade do tráfego é levada em conta aumentando-se a temperatura máxima de projeto quando tráfego lento precisa ser considerado. Isso implica em uma relação tempo-temperatura similar para ligantes asfálticos convencionais e modificados na temperatura máxima de projeto, o que não é correto, embora seja um recurso necessário.

Temperaturas na especificação Superpave. A especificação Superpave para ligantes asfálticos está baseada em medidas de propriedades fundamentais obtidas nas temperaturas do pavimento representativas das faixas inferior, média e superior das temperaturas de serviço. As medidas são obtidas sob temperaturas em que ocorrem os mecanismos de falência do pavimento. Isso exige que as temperaturas de ensaio sejam diretamente relacionadas às temperaturas de projeto do pavimento. Nas versões anteriores da especificação (ANDERSON et al., 1991), formulada para ligantes asfálticos não-modificados, medidas obtidas em duas temperaturas (45°C para o ensaio de cisalhamento dinâmico, a 10 rad/s, e -15°C, por 4 min, para ensaio de flexão em viga) eram empregadas com uma curva-mestre em regime viscoelástico-linear para prever, por meio de um modelo hiperbólico, as propriedades nas temperaturas de serviço.

Essa abordagem foi descartada posteriormente quando foram feitos ajustes para acomodar na especificação ligantes asfálticos tanto convencionais quanto modificados. Embora um modelo hiperbólico possa ser empregado para caracterizar ligantes asfálticos convencionais com medidas em apenas duas temperaturas de ensaio, isso não é possível para a maioria dos modificados. A influência dos polímeros, especialmente nos níveis exigidos por alguns ligantes asfálticos destinados a temperaturas mais altas, é suficiente para alterar expressivamente a forma da curva-mestre em relação à dos ligantes asfálticos convencionais, invalidando a forma hiperbólica assumida nos modelos. A especificação se baseou

na premissa de que os valores dos critérios da especificação que controlam os defeitos são independentes das temperaturas, mas os valores devem ser obtidos nas diferentes temperaturas de acordo com o clima. Os ensaios da especificação estão baseados na resposta à seguinte questão: as propriedades do ligante asfáltico atendem os critérios da especificação nas temperaturas críticas do pavimento?

Três temperaturas de projeto são exigidas pela especificação: uma máxima, uma intermediária e uma mínima. As temperaturas máxima e mínima para uma dada localidade podem ser obtidas por meio de um algoritmo desenvolvido pelo programa SHRP, empregando informações climáticas de 7.500 estações meteorológicas. A temperatura máxima é obtida do algoritmo como a média da temperatura máxima do pavimento ao longo de um período de sete dias consecutivos. As médias são obtidas para períodos de sete dias sucessivos ao longo do período de verão. A maior média é escolhida como a temperatura máxima de projeto do pavimento. A temperatura mínima corresponde à mínima temperatura esperada ao longo da vida útil do pavimento. Uma temperatura intermediária de projeto, obtida como a média aproximada das temperaturas máxima e mínima, é empregada para especificar o critério de fadiga e para controlar a rigidez do ligante asfáltico em torno da média da faixa de temperaturas de serviço.

Os ensaios a baixa temperatura são conduzidos na temperatura mínima de projeto ($T_{\min}$) acrescida de 10°C . Na análise dos dados do programa SHRP, foi verificado que os ligantes asfálticos convencionais e modificados compartilham dependências da temperatura equivalentes para temperaturas inferiores à temperatura de definição (T_d), sendo possível adotar uma equivalência comum entre tempo e temperatura. Empregando esse fator de conversão tempo-temperatura comum, a rigidez a $T_{\min}$ após 2 h de carregamento e aproximadamente igual à rigidez após 60 s a $T_{\min} + 10^{\circ}\text{C}$. Porque esse fator de conversão tempo-temperatura aparentemente se estende também para as propriedades na ruptura, o ensaio de tração direta também é realizado a $T_{\min} + 10^{\circ}\text{C}$. Ao se selecionar uma temperatura de ensaio 10°C acima da temperatura mínima de projeto do pavimento, encurta-se consideravelmente o tempo de ensaio e se reduz a demanda de resfriamento do equipamento.

Deformação permanente. É o fenômeno que ocorre nas camadas superficiais do pavimento, provocado pelo acúmulo de deformação plástica na mistura, resultante da aplicação repetida das cargas do tráfego. Embora a resistência à deformação permanente de um pavimento seja influenciada primeiramente pelas propriedades do agregado mineral e da misturas asfálticas, as propriedades do ligante asfáltico também são importantes. Isso é particularmente válido para ligantes asfálticos modificados, que normalmente aumentam a resistência à deformação permanente. Esse fenômeno é predominante no extremo superior das faixas de temperaturas de serviço do pavimento e não nas temperaturas intermediárias ou baixas.

Por se tratar de um fenômeno típico de temperaturas altas, as propriedades críticas relativas à deformação permanente das especificações de materiais deveriam ser obtidas nas temperaturas máximas do pavimento ou ao menos ponderadas de acordo com as temperaturas máximas do pavimento

(ANDERSON et al., 1991; ANDERSON e KENNEDY, 1993). Por essa razão, uma medida da deformação permanente do ligante asfáltico sob temperaturas altas e sob taxas de carregamento correspondente à do tráfego foi estabelecida como crítica para a especificação de materiais quanto à resistência à deformação permanente. Isso levou à adoção do inverso da compliância de dissipação em cisalhamento ($1/J''$), a 10 rad/s, como critério de deformação permanente. No entanto, a fim de evitar a introdução de um termo adicional na especificação, foi empregado o termo $G^*/\sin\delta$, que é numericamente igual a $1/J''$.

Uma vez que a deformação no pavimento (CRHISTENSEN e ANDERSON, 1992) raramente excede 1% sob a ação do tráfego e porque o ligante asfáltico, em um pavimento típico, ocupa aproximadamente 15% da mistura em volume, a deformação máxima esperada no ligante asfáltico sob a ação do tráfego é de 1,0/0,15 ou aproximadamente 7%. Sob temperaturas altas, essa deformação estaria dentro da região de viscoelasticidade linear para os ligantes asfálticos de pavimentação. Assim, a única fonte de deformação permanente no ligante asfáltico seria o fluxo viscoso. Já que o tempo de carregamento precisa ser considerado na avaliação do potencial de fluxo viscoso no ligante asfáltico, o componente viscoso do módulo é apontado como bom indicador da resistência à deformação permanente:

$$S_v(t) = 3 \frac{\eta}{t} \quad (2.16)$$

onde: $S_v(t)$ = componente viscoso da rigidez, Pa, no tempo t , normalmente adotado 0,1 s;

η = viscosidade newtoniana, Pa.s.

Quando o ângulo de fase é maior que 85° , o módulo complexo, o módulo de dissipação e o componente viscoso do módulo (G_v) serão bem próximos e igualmente bons indicadores do potencial de deformação permanente. Entretanto, quando δ for bem menor que esse valor, G^* e G'' não são mais indicadores confiáveis da resistência ao fluxo. Nesses casos, o componente viscoso da rigidez ou do módulo complexo deveria ser empregado. Esse valor pode ser obtido de diversas formas. A maneira mais rigorosa requer a construção de uma curva-mestre, da qual é obtida a viscosidade newtoniana. Fatores de translação horizontal adequados devem ser aplicados ao valor da viscosidade newtoniana para estimar o módulo viscoso para cada temperatura de interesse. Esse procedimento pode ser tedioso e, em muitos casos, uma quantidade limitada de dados disponíveis inibe sua aplicação. Uma abordagem mais simples e direta foi desenvolvida com base no modelo matemático a seguir (CRHISTENSEN e ANDERSON, 1992):

$$G_v(t) = G^* \left(1/t\right) \left(\frac{90}{\delta}\right)^{\frac{R}{\log 2}} \quad (2.17)$$

onde: $G_v(t)$ = componente viscoso estimado do módulo complexo, no tempo t ;

$G^*(1/t)$ = módulo complexo na frequência $1/t$;

δ = ângulo de fase na frequência $1/t$;

R = índice reológico.

O valor de R para a maioria dos ligantes asfálticos para pavimentação, na região primária, varia de aproximadamente 1,2 a 2,0. No entanto, anomalias ocorrem quando o fluxo viscoso é alcançado, as quais tornam inadequado o uso de tais valores. O valor efetivo de R, quando o fluxo viscoso é alcançado, é normalmente 1,0 e é o valor sugerido para emprego na equação 2.17 (CHRISTENSEN e ANDERSON, 1992).

Embora muito próximos quando o fluxo viscoso é alcançado, os valores do módulo viscoso e do módulo de dissipação não são funções iguais. O módulo viscoso representa apenas a porção do módulo devida ao fluxo viscoso, ao passo que o módulo de dissipação inclui os efeitos do módulo viscoso e de elasticidade retardada. Não há consenso se o módulo complexo ou o ângulo de fase é o melhor indicador da resistência à deformação permanente. Na prática, essas duas funções afetam a resistência ao fluxo viscoso, como indicado na equação 2.17. Por exemplo, a 50°C, o valor de δ para ligantes asfálticos para pavimentação está tipicamente em torno de 80°C. Nesse caso, empregando a equação 2.17, se o ângulo de fase é reduzido em 13° para 67°, o módulo viscoso dobrará se G^* permanecer constante. Para aumentar o módulo viscoso de uma ordem de magnitude, o ângulo de fase deve ser reduzido para 45°. Então, diferenças no ângulo de fase menores que aproximadamente 5° têm efeito pouco expressivo sobre a resistência à deformação permanente (CHRISTENSEN e ANDERSON, 1992).

O requisito de que $G^*/\sin\delta$ para ligantes asfálticos virgens seja superior a 1,0 kPa foi incorporado à especificação para proporcionar garantia das propriedades do material nos casos em que o RTFOT não é representativo do endurecimento que ocorre durante as operações de usinagem e construção. Certos materiais podem endurecer menos durante a usinagem e a construção que o previsto no RTFOT. Essa rigidez mínima para o ligante asfáltico virgem está em conformidade com os requisitos de penetração para material virgem e envelhecido a curto prazo constantes na especificação AR (ASTM D 3381). Essa especificação, desenvolvida na década de 1960 no Estado da Califórnia, nos Estados Unidos, é baseada na viscosidade a 60°C do resíduo asfáltico envelhecido no RTFOT.

Fadiga por ação do tráfego. O dano por fadiga é provavelmente o mecanismo de ruptura relacionado a propriedades reológicas menos compreendido. Isso se deve, em parte, à necessidade de realização de ensaios demorados e difíceis para avaliar a resistência à fadiga dos ligantes asfálticos e das misturas asfálticas. A seleção de um critério para assegurar resistência satisfatória à formação de trincas por fadiga foi o maior desafio enfrentado pelos desenvolvedores da especificação Superpave. Em primeiro lugar, as trincas por fadiga geralmente ocorrem tarde na vida de um pavimento, exigindo ensaios em que o ligante asfáltico seja apropriadamente envelhecido para simular suas propriedades a longo prazo. Outra complicação é que os resultados de ensaios de fadiga dependem do tipo de ensaio realizado. Em ensaios

a deformação controlada, ligantes asfálticos de menor consistência são mais resistentes à fadiga. Por outro lado, em ensaios a tensão controlada, ligantes asfálticos de consistência maior são mais resistentes à fadiga. A questão é: qual tipo de ensaio é indicador mais apropriado da fadiga como ela de fato ocorre no pavimento? (ANDERSON et al., 1991; CHRISTENSEN e ANDERSON, 1992; ANDERSON e KENNEDY, 1993)

Os pesquisadores do SHRP consideraram que a fadiga a deformação controlada é o mecanismo crítico para a previsão do desempenho de um ligante asfáltico. Isso está baseado em uma série de observações. Historicamente, o dano por fadiga tem sido associado à rigidez do ligante asfáltico, tanto dos que eram mais consistentes desde o início quanto daqueles que enrijeceram por oxidação. Isso indica um mecanismo de deformação controlada no campo. Outra consideração é a situação crítica que existe quando um pavimento apoiado em um subleito fraco está sujeito a um tráfego intenso. O dano por fadiga sob tais condições pode ser bastante severo e seria do tipo deformação controlada, uma vez que as deformações do pavimento seriam controladas pela deformação do subleito (CHRISTENSEN e ANDERSON, 1992).

Em ensaios sob deformação controlada, há uma forte tendência de aumentar a resistência à fadiga com a redução da rigidez do ligante asfáltico (HEUKELOM, 1966⁵¹ *apud* CHRISTENSEN e ANDERSON, 1992). Também pode ser admitido que grande parte do dano por fadiga ocorre próximo ou abaixo da temperatura média anual do pavimento, com possível dano severo sob temperaturas da ordem de 0°C, se o subleito estiver sujeito a congelamento e degelo. Assim, para avaliar a resistência de um ligante asfáltico ao dano por fadiga com base em uma curva isócrona, os valores de módulo na faixa entre 0 e 25°C deveriam ser considerados. De forma geral, pode-se admitir que módulos menores, nessa faixa de temperatura, estarão associados ao aumento da resistência à fadiga (CHRISTENSEN e ANDERSON, 1992).

Com base em investigações anteriores de dados de campo, o conceito de energia dissipada, que está relacionado a $G^*\sin\delta$, foi adotado como o critério de fadiga na especificação Superpave. Resultados das pesquisas do programa SHRP indicaram que a energia dissipada por ciclo de carregamento está relacionada com o comportamento à fadiga de misturas asfálticas. A avaliação do desempenho a fadiga de trechos em seções de rodovia em Zaca-Wigmore e de ensaios de fadiga em laboratório levou à limitação do valor do módulo de dissipação ao máximo de 5,0 MPa, a 10 rad/s (1,59 Hz) na temperatura intermediária do pavimento (CHRISTENSEN e ANDERSON, 1992).

A limitação do valor “m” também é importante em relação à resistência à fadiga. Os pesquisadores do SHRP mostraram que a inclinação da curva log da compliância na fluência versus log do tempo está relacionada à propagação de trincas por fadiga, com base em pesquisas anteriores em materiais poliméricos. A inclinação “m” também está relacionada à forma da curva-mestre, em particular com o valor R. Um critério de fadiga baseado no valor de “m” para um tempo de carregamento de 0,1 s e uma temperatura igual à temperatura média anual estimada do pavimento foi estabelecido. Nessas condições, m deve ser menor ou igual a 0,5 (ANDERSON et al., 1991; CHRISTENSEN e ANDERSON, 1992).

Trincas de origem térmica. Quando um pavimento está sujeito a resfriamento rápido sob temperaturas baixas, tensões se desenvolvem porque as forças de retração térmica provocam deformações internas na camada asfáltica e o pavimento reage impondo restrições a esses deslocamentos. Ao mesmo tempo, o ligante asfáltico se torna mais rígido e quebradiço, reduzindo sua capacidade de aliviar tensões por meio de relaxação. As trincas de origem térmica podem resultar de um único ciclo térmico, no qual a temperatura alcança a temperatura crítica, ou de ciclos térmicos subsequentes a temperaturas um pouco acima da temperatura crítica. As trincas ocorrem quando as tensões de tração desenvolvidas excedem a resistência à tração da camada asfáltica. Por essas razões, uma especificação de ligantes asfálticos deveria contemplar tanto a resposta tensão-deformação-tempo-temperatura do ligante asfáltico quanto suas propriedades na ruptura (ANDERSON et al., 1991; CHRISTENSEN e ANDERSON, 1992; ANDERSON e KENNEDY, 1993).

A principal função reológica relacionada à formação de trincas de origem térmica é a rigidez para tempos de carregamento longos e temperaturas baixas. O indicador mais comumente empregado da resistência de um dado ligante asfáltico às trincas de origem térmica é a temperatura de máxima rigidez. Esse parâmetro representa a temperatura na qual o material alcança valores críticos de rigidez para um dado tempo de carregamento. Embora diferentes pesquisadores tenham proposto diferentes combinações de rigidez e tempos de carregamento para especificar as temperaturas de máxima rigidez, o SHRP adotou a rigidez de 300 MPa obtida após 2 h de carregamento como critério de especificação (CHRISTENSEN e ANDERSON, 1992; ANDERSON e KENNEDY, 1993).

A importância da dependência do tempo da rigidez na determinação do desenvolvimento de tensões de retração térmica foi reconhecida por pesquisadores do programa SHRP. Porque a dependência do tempo de diferentes ligantes asfálticos varia amplamente, a forma da curva-mestre da rigidez deveria também influenciar a magnitude das tensões de retração térmica que se desenvolvem durante o resfriamento. Por isso, o valor absoluto da inclinação da curva-mestre de rigidez, m na Figura 2.25, também foi incluído na especificação, sendo definido como:

$$m = \left| \frac{d \log S(t)}{d \log(t)} \right| \quad (2.18)$$

O parâmetro m também fornece controle da forma da curva-mestre de rigidez que, por sua vez, está relacionada ao espectro de tempos de relaxação e ao tipo reológico (CHRISTENSEN e ANDERSON, 1992). A inclinação da curva de fluência também foi relacionada pelos pesquisadores do SHRP à formação de trincas por fadiga e de origem térmica e tem sido empregada para o controle da resistência à formação de trincas de plásticos e outros materiais poliméricos (ANDERSON e KENNEDY, 1993).

⁵¹ HEUKELOM, W. (1966). Observations on the rheology and fracture of bitumen and asphalt mixes. *Association of Asphalt Paving Technologists*, v.36, p.359-397.

Figura 2.25. Curva-mestre e parâmetros do ensaio no BBR. [Fonte: Anderson e Kennedy (1993)]

Pesquisadores observaram que, para ligantes asfálticos não-modificados, em uma ampla faixa de temperaturas, a deformação na ruptura medida no ensaio de tração direta está relacionada à rigidez do ligante asfáltico. No entanto, para ligantes asfálticos modificados, foi constatado que a ação de polímeros pode ter um efeito significativo na deformação a baixas temperaturas e sobre a energia na ruptura, normalmente sem afetar as propriedades reológicas, como mostrado esquematicamente na Figura 2.26. Os pesquisadores do SHRP concluíram que a tolerância à deformação e a rigidez deveriam ser consideradas no caso de trincas por retração térmica. Essa conclusão foi obtida com base em ensaios de laboratório e em experiências de campo, que indicaram que polímeros e outros modificadores podem, em alguns casos, aumentar a resistência à formação de trincas por retração térmica. Incluir a deformação na ruptura como um critério de especificação assegura que o pavimento não irá avançar na região de comportamento frágil no seu regime de temperaturas de serviço. Essa transição ocorre para uma deformação da ordem de 1%, quando a taxa de deformação no ensaio de tração direta é de 4%/min (ANDERSON e KENNEDY, 1993).

Na versão final da especificação Superpave, o ensaio de tração direta foi mantido como um ensaio opcional, a ser realizado nos casos em que o ligante asfáltico exibe tolerância à deformação na temperatura de ensaio ($T_{\min} + 10^{\circ}\text{C}$), mas não atende ao requisito de rigidez naquela temperatura. A rigidez máxima na temperatura de ensaio deve estar entre 300 e 600 MPa, desde que a deformação na ruptura na temperatura de ensaio seja superior a 1%. Não são permitidas variações para m (ANDERSON e KENNEDY, 1993).

Figura 2.26. Efeito dos modificadores sobre a deformação na ruptura com base em ensaios de tração direta. [Fonte: Anderson e Kennedy (1993)]

Versões preliminares da especificação incluíram critérios para controlar o endurecimento físico. Esse fenômeno é caracterizado pelo aumento da rigidez do ligante asfáltico, que ocorre ao longo do tempo sob baixas temperaturas, e está associado com a retração do ligante asfáltico ao longo do tempo. Uma vez que o efeito do endurecimento físico sobre o desempenho do pavimento ainda é desconhecido, nenhum requisito foi estabelecido para o fenômeno. Em vez disso, a especificação permite que a rigidez e o módulo de relaxação sejam relatados após 1h e 24 h em condicionamento isotérmico na temperatura de ensaio (ANDERSON e KENNEDY, 1993).

Envelhecimento. Durante o desenvolvimento do SHRP, os ensaios de filme fino em estufa (TFOT) e de filme fino rotativo em estufa (RTFOT) foram revisados e questões foram levantadas quanto à calibração desses procedimentos de ensaio para diferentes tipos de usina, condições de operação, tipos de ligante asfáltico e condições de umidade dos agregados. A possibilidade de realização de um estudo amplo para validar e correlacionar os dois métodos de ensaio foi levantada, no entanto, estudos adicionais desses dois métodos foram descartados e atenção foi dada ao estudo do envelhecimento a longo prazo, que não era contemplado pelas especificações da época. A fim de simplificar a especificação, o RTFOT foi escolhido como método para simulação do envelhecimento a curto prazo. Esse ensaio é mais rápido de ser realizado que o TFOT, é preferível para ligantes asfálticos modificados por polímero e apresenta maior reprodutibilidade que o TFOT. (ANDERSON et al., 1991; ANDERSON e KENNEDY, 1993).

Para simular a exposição do ligante asfáltico a longo prazo no campo, o ensaio em vaso pressurizado foi adotado. Esse método foi empregado por outros pesquisadores e foi modificado para ser incorporado na nova especificação (LEE, 1968; KIM et al., 1987; ANDERSON et al., 1994). Os pratos padronizados do TFOT com 50 g de material são colocados em um vaso pressurizado a 2,10 MPa (300 psi ou 20 atm) por 20 h a 90, 100 ou 110°C, dependendo do tipo de ligante asfáltico.

Tanto a exposição a longo prazo no campo quanto no PAV provocam mudanças complexas na reologia do ligante asfáltico. A forma da curva-mestre e a rigidez do material são afetadas pelo envelhecimento a longo prazo, como indicado na Figura 2.27. Um fator de deslocamento simples, por exemplo, um simples índice de envelhecimento é insuficiente para determinar ou prever as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos envelhecidos. Um índice de envelhecimento baseado na viscosidade ou na penetração apenas representa alterações na curva-mestre para tempos de carregamento maiores e não representa mudanças na forma da curva-mestre que, por sua vez, reflete alterações na dependência do tempo do ligante asfáltico. No entanto, como indicado pelos dados apresentados na Figura 2.27, as alterações no comportamento reológico dos ligantes asfálticos não-modificados relatados na literatura e estudados no SHRP aparentam continuar sistematicamente com o envelhecimento sem grandes alterações no comportamento reológico. As alterações do comportamento reológico do ligante asfáltico não são bruscas e o envelhecimento parece influenciar muito pouco a dependência da temperatura. (ANDERSON e KENNEDY, 1993).

Figura 2.27. Efeito do envelhecimento sobre a curva-mestre de um ligante asfáltico. [Fonte: Anderson e Kennedy (1993)]

Resultados de ensaios com um mesmo ligante asfáltico envelhecido em laboratório e recuperado da pista indicam comportamento reológico similar nas duas condições (Figura 2.28). Estudos com outros ligantes asfálticos, submetidos a envelhecimento no PAV e em campo, atestam que o PAV simula satisfatoriamente o envelhecimento de campo (ANDERSON e KENNEDY, 1993). Tais resultados são parcialmente válidos, uma vez que não é possível estimar o tempo de envelhecimento em campo equivalente ao sofrido pelo material no PAV.

Figura 2.28. Curvas-mestre de um ligante asfáltico virgem, envelhecido no PAV e recuperado de uma seção quatro anos após a construção. [Adaptado de Anderson e Kennedy (1993)]

2.6. Relação entre as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos e o desempenho de pavimentos

A correlação de propriedades fundamentais dos materiais com o desempenho das misturas asfálticas em pista é o objetivo final de qualquer pesquisa em materiais de pavimentação (GALAL e WHITE, 2001). Considerável esforço em termos de pesquisas tem sido despendido na tentativa de estabelecer tais correlações que possibilitem prever, com certo grau de precisão, o comportamento em pista dos materiais com base em ensaios simplificados em laboratório. Algumas conclusões de estudos são apresentadas neste capítulo.

2.6.1. Reologia do ligante asfáltico e defeitos do pavimento

A Figura 2.29 (BAHIA e ANDERSON, 1995) apresenta curvas isócronas que descrevem as propriedades reológicas de um ligante asfáltico na condição virgem e após envelhecimento em campo sob clima moderado por aproximadamente 16 anos. Pode-se relacionar as propriedades do ligante asfáltico ao desempenho do pavimento fazendo-se referência a quatro zonas de temperatura.

Figura 2.29. Comportamento reológico típico de ligantes asfálticos virgens e envelhecidos em campo quanto aos principais defeitos dos pavimentos. [Adaptado de Bahia e Anderson (1995)]

Sob temperaturas acima de 100°C, em que são realizadas as operações de mistura em usina, lançamento e compactação, a consistência do ligante asfáltico precisa ser controlada. Nestas temperaturas, a maior parte dos ligantes asfálticos apresenta comportamento de fluido newtoniano e, por essa razão, a medida da viscosidade é suficiente para representar a trabalhabilidade do ligante asfáltico.

Para temperaturas na faixa de 45 a 85°C, que são valores típicos das temperaturas máximas no pavimento, o defeito predominante é a deformação permanente e, portanto, G^* e δ precisam ser medidos. Uma medida de viscosidade isolada não é suficiente, uma vez que as medidas de viscosidade nesta faixa de temperaturas são obtidas considerando-se que as respostas dos ligantes asfálticos apresentem apenas componente viscoso. Em termos de resistência à deformação permanente, valores altos de G^* são favoráveis, porque representam alta resistência à deformação. Valores baixos de δ são favoráveis, pois refletem um maior componente elástico da deformação total.

Na zona intermediária (0 a 45°C), os ligantes asfálticos geralmente são mais consistentes e mais elásticos que sob temperaturas mais altas. O defeito predominante nestas temperaturas é o trincamento por fadiga devida ao tráfego. Para materiais viscoelásticos como os ligantes asfálticos, G^* e δ desempenham um papel significativo sobre a resistência à fadiga, uma vez que durante cada ciclo de carregamento, o efeito degenerativo depende de quanta deformação ou tensão é gerada pelo carregamento cíclico e quanto daquela energia pode ser recuperada ou dissipada.

Um material mais consistente e mais elástico será mais favorável para resistir à fadiga, porque a tensão desenvolvida para uma dada deformação é menor e o ligante asfáltico apresentará maior capacidade de recuperar sua condição anterior à aplicação de carga. Similarmente ao caso da deformação permanente, uma simples medida da rigidez ou viscosidade não é suficiente para selecionar ligantes asfálticos de melhor desempenho quanto à resistência à fadiga. A deformação permanente e a fadiga são, ambas, funções da frequência de carregamento e, portanto, a taxa de carregamento do pavimento precisa ser simulada a fim de se obter uma estimativa confiável da contribuição do ligante asfáltico ao desempenho do pavimento.

A zona abaixo de 0°C é a faixa de temperatura em que as trincas de origem térmica são o mecanismo de ruptura predominante. As trincas de origem térmica são resultantes das tensões geradas por retrações da camada asfáltica como resultado de resfriamento. Durante o resfriamento, a rigidez do ligante asfáltico aumenta, resultando maiores tensões para uma dada deformação (retração). Simultaneamente, ocorre relaxação de tensões por causa do fluxo viscoelástico do ligante asfáltico. Para se predizer, efetivamente, a contribuição do ligante asfáltico para a formação de trincas, sua rigidez e sua taxa de relaxação precisam ser avaliadas.

A rigidez do ligante asfáltico é diretamente proporcional a G^* e a taxa de relaxação está diretamente relacionada a δ . Uma menor rigidez e uma maior taxa de relaxação são favoráveis à resistência à formação de trincas de origem térmica. Assim como nas outras faixas de temperatura, a simples determinação da rigidez ou da viscosidade do ligante asfáltico não é suficiente para selecionar materiais que irão resistir à formação de trincas de origem térmica.

A discussão da relação entre as propriedades do ligante asfáltico e o desempenho do pavimento é ainda mais complicada pelo fenômeno do envelhecimento. Os ligantes asfálticos são compostos por hidrocarbonetos, que sofrem oxidação quando são expostos ao oxigênio do ambiente. Este processo de oxidação muda as propriedades reológicas e na ruptura dos ligantes asfálticos. Como exposto na Figura 2.29, a curva-mestre se torna mais achatada (abatida) após o envelhecimento, o que indica maiores valores de G^* e menores valores de δ , para todas as temperaturas. Estas mudanças se refletem em menor sensibilidade do módulo complexo e do ângulo de fase à temperatura ou à frequência de carregamento.

Efeitos significativos de oxidação normalmente aparecem depois de uma vida de serviço considerável. Valores maiores de G^* e valores menores de δ são mudanças favoráveis com relação à deformação permanente, mas são desfavoráveis à resistência à formação de trincas de origem térmica. Para as trincas por fadiga devida ao tráfego, o aumento de G^* não é favorável, ao passo que a diminuição nos valores de δ geralmente é favorável, dependendo do tipo de pavimento e do mecanismo de ruptura por fadiga (BAHIA e ANDERSON, 1995).

2.6.2. Contribuição do ligante asfáltico à resistência à deformação permanente

As opiniões sobre a contribuição do ligante asfáltico para a resistência à deformação permanente são divergentes. É fato, contudo, que ligante asfálticos de menor consistência não são empregados na construção de pavimentos em climas quentes e desérticos. Também é fato que durante a última década, mais e mais engenheiros têm especificado ligantes asfálticos modificados para diminuir problemas de deformação permanente. As propriedades dos agregados minerais são inquestionavelmente importantes, mas é consenso que não é boa prática de engenharia ignorar as propriedades dos ligantes asfálticos (BAHIA e ANDERSON, 1995).

A deformação permanente é provocada pelo acúmulo de deformações plásticas causadas pela aplicação repetida das cargas do tráfego. Assumindo que este defeito seja provocado, principalmente, por deformações da camada superficial, a deformação permanente pode ser considerada um fenômeno de carregamento cíclico à tensão controlada. Durante cada ciclo de carregamento, uma certa quantidade de trabalho é realizada para deformar a camada de revestimento. Parte deste trabalho é recuperado por meio da recuperação elástica do revestimento, ao passo que o trabalho restante é dissipado na forma de deformação permanente e calor. Para diminuir a deformação permanente, o trabalho dissipado durante cada ciclo de carregamento deveria ser minimizado (BAHIA e ANDERSON, 1995). Para um material viscoelástico, o trabalho dissipado por ciclo (W_c) é calculado em termos de tensão (σ) e deformação (ε) da seguinte forma:

$$W_c = \pi \cdot \sigma \cdot \varepsilon \cdot \sin \delta \quad (2.19)$$

A deformação permanente no revestimento asfáltico pode ser considerada um fenômeno dinâmico ou repetido sob tensão controlada (σ_0). Portanto, a seguinte substituição pode ser feita:

$$W_c = \pi \cdot \sigma_0 \cdot \varepsilon \cdot \sin \delta \quad (2.20)$$

Sendo $\varepsilon = \frac{\sigma_0}{G^*}$, tem-se:

$$W_c = \pi \cdot \sigma_0 \cdot \frac{\sigma_0}{G^*} \cdot \sin \delta \quad (2.21)$$

Do que resulta:

$$W_c = \pi \cdot \sigma_0^2 \cdot \left(\frac{1}{G^* \cdot \sin \delta} \right) \quad (2.22)$$

Esta expressão indica que o trabalho dissipado por ciclo de carregamento é inversamente proporcional ao parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$, adotado pela especificação Superpave. Este parâmetro combina a resistência total à deformação, refletida por G^* , e a não elasticidade relativa do ligante asfáltico, mostrada por $\text{sen}\delta$. $\text{Sen}\delta$ é a razão entre o módulo de dissipação (G'') e o módulo complexo (G^*). G'' está diretamente relacionado ao trabalho dissipado durante um ciclo de carregamento e, portanto, sua divisão por G^* dá uma medida relativa do componente permanente da resistência total à deformação. A lógica associada ao parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ é que a contribuição do ligante asfáltico à resistência à deformação permanente pode ser incrementada com o aumento de G^* e/ou com a diminuição de $\text{sen}\delta$ (BAHIA e ANDERSON, 1995).

G^* e δ são função da temperatura e da frequência de carregamento e, para relacionar essas medidas às condições do pavimento, a especificação Superpave exige que os ensaios sejam realizados à temperatura média das máximas temperaturas de um período de 7 dias e à frequência de 10 rad/s. As medidas propostas levam em conta a natureza viscoelástica do ligante asfáltico, as condições climáticas locais e o tráfego que solicita o pavimento (BAHIA e ANDERSON, 1995).

A Figura 2.30 apresenta valores de G^* e δ de diversos ligantes asfálticos estudados no SHRP. Todas as medidas foram efetuadas à frequência de 10 rad/s (1,59 Hz), que admite-se simular a frequência média de uma onda de tensão na camada de revestimento de um pavimento típico, causada por um veículo se movendo de 50 a 60 mph (80,47 a 96,56 km/h) e que corresponde a um período de carregamento de 0,1 s. Esta figura mostra não haver correlação entre os valores de G^* e δ , indicando que a uma dada temperatura e frequência, os ligantes asfálticos variam significativamente com relação a estas propriedades. Portanto, é necessário medir ambas e considerá-las na estimativa da contribuição do ligante asfáltico à resistência à deformação permanente. O grupo de pontos da esquerda do gráfico é obtido de ligantes asfálticos modificados com polímero, formulados para se obter materiais com maior elasticidade. Os ensaios foram realizados na faixa de temperaturas de 72 a 82°C. Este conjunto de dados aponta a importância de medir δ para caracterização da elasticidade, sob temperaturas elevadas, que pode contribuir significativamente para a resistência à deformação permanente (BAHIA e ANDERSON, 1995).

A Figura 2.30 mostra valores de G^* e δ de ligantes asfálticos virgens e envelhecidos no TFOT. Para todos os ligantes asfálticos não-modificados e para a maioria dos modificados, o envelhecimento provoca o aumento dos valores de G^* e diminuição de δ . Estas mudanças resultam em maior resistência à deformação e maior elasticidade, o que aumenta a resistência à deformação permanente. As propriedades dos ligantes asfálticos nos primeiros meses de vida do pavimento são, portanto, mais críticas que as propriedades após envelhecimento e é por isto que a especificação Superpave exige limites mínimos de $G^*/\text{sen}\delta$ dos ligantes asfálticos virgens e envelhecidos no RTFOT (BAHIA e ANDERSON, 1995).

A Figura 2.31 compara $G^*/\text{sen}\delta$ com a viscosidade absoluta. Embora a figura mostre que há uma correlação razoável entre os dois parâmetros, ela indica que há uma grande faixa de valores de $G^*/\text{sen}\delta$ para cada valor de viscosidade e vice-versa. Por exemplo, para 2000 P, viscosidade típica de um

AC 20, o valor de $G^*/\sin\delta$ pode variar de 1,7 a 3,2 kPa, que representa uma variação de -15 a 60%. O erro padrão para a estimativa ao usar uma relação linear é estimado em aproximadamente 0,75 kPa, que não poderia ser aceito para muitos propósitos em engenharia (BAHIA e ANDERSON, 1995).

Figura 2.30. Valores de G^* e δ para temperaturas de 72 a 82°C. [Adaptado de Bahia e Anderson (1995)]

Figura 2.31. Valores de viscosidade e $G^*/\sin\delta$, a 60°C. [Adaptado de Bahia e Anderson (1995)]

Esta discrepância entre $G^*/\sin\delta$ e a viscosidade absoluta é um reflexo da diferença entre as duas medidas: a viscosidade absoluta é medida a uma taxa de cisalhamento diferente, com uma forma de aplicação de carga diferente e sob um nível diferente de tensão e deformação. A viscosidade absoluta

também não considera a resposta elástica do ligante asfáltico. Todos estes fatores indicam as vantagens do parâmetro de deformação permanente do Superpave e mostram que a viscosidade absoluta não pode ser substituída de $G^*/\sin\delta$ (BAHIA e ANDERSON, 1995).

2.6.3. Contribuição do ligante asfáltico à resistência à fadiga devida ao tráfego

Nas temperaturas intermediárias do pavimento, o defeito predominante é a fadiga devida ao tráfego. A fadiga pode ser um fenômeno de tensão controlada, típico de camadas espessas, ou de deformação controlada, típico de camadas esbeltas. No entanto, ocorre com mais frequência em pavimentos de camadas esbeltas. Assumindo que o mecanismo das trincas por fadiga é dirigido principalmente pelas deformações relativamente grandes das camadas esbeltas sob a ação de cargas do tráfego, ele pode ser considerado um fenômeno predominantemente de deformação controlada. Grandes deformações da camada asfáltica são resultantes, de forma geral, da baixa capacidade de suporte das camadas subjacentes, que pode estar relacionada a projeto e construção inadequados ou à saturação da camada de base (BAHIA e ANDERSON, 1995).

Com base nestas considerações, o conceito de trabalho dissipado pode ser empregado para se obter o parâmetro $G^*\sin\delta$ usado pelo Superpave. Para um ciclo de carregamento a deformação controlada, a equação de trabalho por ciclo pode ser reescrita como a seguir:

$$W_c = \pi \cdot \sigma \cdot \varepsilon_0 \cdot \sin\delta \quad (2.23)$$

onde ε_0 é a amplitude da deformação aplicada. Sendo $\sigma = \varepsilon_0 \cdot G^*$, substituições fornecem a seguinte equação, que mostra que W_c , sob condições de deformação controlada, é diretamente relacionada a $G^*\sin\delta$:

$$W_c = \pi \cdot \varepsilon_0^2 \cdot (G^* \sin\delta) \quad (2.24)$$

O trabalho realizado durante um ciclo de carregamento pode ser dissipado por meio de um ou mais mecanismos: trincas, propagação de trincas, calor ou deformação plástica. Embora a dissipação na forma de calor ou deformação plástica possa ser melhor que a dissipação na forma de trincas, calor e deformação plástica são fatores que podem contribuir para o acúmulo de deformação permanente, permitir maior propagação de trincas ou permitir distorções da estrutura da mistura asfáltica.

Para prevenir todos os tipos de danos é indicado limitar a dissipação de energia, estabelecendo um limite para $G^*\sin\delta$. A lógica associada com este parâmetro é que a quantidade de trabalho dissipado é diretamente proporcional a $G^*\sin\delta$; ligantes asfálticos com menor G^* têm menor consistência, podendo deformar sem desenvolver tensões elevadas, e ligantes asfálticos com valores baixos de δ

são mais elásticos, retornando à sua configuração inicial sem dissipar energia (BAHIA e ANDERSON, 1995).

A Figura 2.32 mostra a faixa de valores típicos de G^* e δ para diversos ligantes asfálticos avaliados no SHRP. As medidas foram obtidas na frequência de 10 rad/s, usando ligantes asfálticos envelhecidos no PAV. A condição de envelhecimento a longo prazo é considerada a mais crítica porque, para a maioria dos ligantes asfálticos, ela proporciona um aumento significativo de G^* , o qual compensa o efeito da diminuição de δ (BAHIA e ANDERSON, 1995).

Figura 2.32. Relação entre G^* e δ , a 25°C, para ligantes asfálticos envelhecidos no PAV. [Adaptado de Bahia e Anderson (1995)]

As Figuras 2.33a e 2.33b mostram valores de $G^* \sin \delta$ antes e depois do envelhecimento no PAV versus valores de penetração de ligantes asfálticos não-envelhecidos. Ligantes asfálticos com valores de $G^* \sin \delta$ na faixa de 0,45 a 1,80 MPa, uma variação de quatro vezes, podem ter penetração que varia apenas entre 50 e 60 (0,1 mm). Similarmente, ligantes asfálticos envelhecidos no PAV, com aproximadamente a mesma penetração podem apresentar uma faixa de valores de $G^* \sin \delta$ de 1,6 a 7,0 MPa. Os gráficos revelam a incapacidade da penetração em dar uma indicação razoável das propriedades críticas dos ligantes asfálticos. A seleção do parâmetro de fadiga, assim como do parâmetro de deformação permanente, foi feita como base princípios sólidos de engenharia: são consideradas as condições climáticas ao se realizar ensaios nas temperaturas médias dos pavimentos, propriedades reológicas fundamentais são obtidas empregando um tipo de carregamento que simula as cargas do tráfego e também é considerada a natureza viscoelástica dos materiais (BAHIA e ANDERSON, 1995).

Figura 2.33. Relação entre valores de penetração de ligantes asfálticos não envelhecidos e valores de $G^*\text{sen}\delta$ (a) antes e (b) após PAV, à 25°C. [Adaptado de Bahia e Anderson (1995)]

2.6.4. Contribuição do ligante asfáltico à resistência à formação de trincas por origem térmica

As trincas de origem térmica são um dos principais mecanismos de ruptura de pavimentos asfálticos em regiões de clima frio. Este tipo de defeito ocorre no pavimento na forma de trincas transversais regularmente espaçadas, que podem atingir até 3 m uma da outra e alcançar aberturas superiores a 20 mm após alguns anos. A menos que sejam seladas, a água infiltra no pavimento e reduz sua capaci-

dade estrutural. Além disso, à medida que se desenvolvem, as trincas afetam a qualidade de rolamento e, em estágios avançados, podem levar à falência estrutural do pavimento ANDERSON et al., 2001).

As trincas de origem térmica são o resultado de tensões desenvolvidas nas camadas do pavimento devidas à retração térmica provocada pelo resfriamento. Embora as trincas possam ser geradas por ciclos de variação de temperatura de curta duração em climas relativamente moderados, as trincas devidas a baixas temperaturas em regiões de clima frio representam o mecanismo predominante de ruptura do pavimento. Durante um ciclo de resfriamento, retrações da camada asfáltica são restringidas pelo atrito com as camadas subjacentes do pavimento que ou estão a temperaturas mais elevadas ou sofrem menor retração por causa de um menor coeficiente de retração térmica (BAHIA e ANDERSON, 1995).

Estas restrições ao deslocamento geram tensões de tração que, se não relaxadas pela movimentação da camada asfáltica, irão exceder a sua resistência à tração e causar trincas. O nível de tensões de tração geradas depende da rigidez do ligante asfáltico e da sua capacidade de relaxar tensões por dissipação de energia em deformação permanente. Tradicionalmente, as trincas de origem térmica têm sido correlacionadas com a rigidez dos ligantes asfálticos medida ou estimada sob determinados tempos de carregamento. A rigidez, no entanto, não reflete a capacidade de alívio de tensões do ligante asfáltico. Para poder aliviar tensões, um material deveria ser capaz de se deformar facilmente sob as tensões aplicadas e ter um pequeno componente elástico em sua resposta (BAHIA e ANDERSON, 1995).

Ao se conduzir um ensaio de fluência do ligante asfáltico no reômetro de viga à flexão, a rigidez, $S(t)$, e a taxa de relaxação, $m(t)$, podem ser determinadas na faixa de temperaturas baixas do pavimento. Ao se medir a taxa de relaxação, é possível avaliar a capacidade de um ligante asfáltico em relaxar tensões. Valores altos de $S(t)$ refletem maiores valores de tensão que são geradas por uma dada deformação de origem térmica (retração) e valores altos de $m(t)$ refletem uma maior taxa de fluência e, consequentemente, uma maior taxa de relaxação (BAHIA e ANDERSON, 1995).

$S(t)$ e $m(t)$ são, no entanto, funções do tempo de carregamento e, assim, um tempo de carregamento precisa ser definido para simular o fenômeno de formação de trincas de origem térmica. Na literatura, tempos de carregamento variando de 3.600 e 20.000 s têm sido relacionados com trincas de origem térmica. Entretanto, tempos de carregamento dessa ordem de grandeza não são aplicáveis a ensaios de laboratório. Para reduzir o tempo de ensaio, o princípio de superposição tempo-temperatura é usado para realizar ensaios para temperaturas maiores, mas para tempos de carregamento menores.

Durante o SHRP, os estudos de propriedades sob baixas temperaturas indicaram que os fatores de equivalência tempo-temperatura são aproximadamente os mesmos para a maioria dos ligantes asfálticos. Esta constatação foi usada para calcular o incremento de temperatura para reduzir o tempo de carregamento de 7.200 s, o mais comumente recomendado na literatura, para um tempo de carregamento de 240 s. Foi verificado que um incremento de 10°C na temperatura é equivalente a uma diminuição do tempo de carregamento de 7.200 s para aproximadamente 60 s (BAHIA e ANDERSON, 1995).

A lógica associada com as medidas de propriedades a baixas temperaturas é que, ao estabelecer um limite máximo para $S(t)$, o nível de tensões desenvolvidos no pavimento é limitado, e ao estabelecer o limite mínimo para $m(t)$, a taxa de relaxação é mantida acima de certo limite. A Figura 2.34 (BAHIA e ANDERSON, 1995) apresenta valores de $S(60)$ versus $m(60)$ para diversos ligantes asfálticos, de diferentes origens e propriedades físicas, envelhecidos no PAV. O envelhecimento por oxidação provoca aumento de $S(t)$ e diminuição de $m(t)$. A Figura 2.34 revela a grande faixa de variação dos valores de taxa de relaxação para um dado valor de rigidez e vice-versa.

Figura 2.34. Relação entre rigidez e taxa de relaxação, a 60 s, para ligantes asfálticos envelhecidos no PAV. [Adaptado de Bahia e Anderson (1995)]

Um outro fator recentemente descoberto, relacionado ao comportamento dos ligantes asfálticos a baixas temperaturas, é o endurecimento físico (BAHIA e ANDERSON, 1993). Este endurecimento se dá pelo aumento em $S(t)$ e diminuição em $m(t)$ que ocorre como resultado de retração volumétrica ao longo do tempo. Este fenômeno é causado pelo desvio do equilíbrio dinâmico por causa do atraso do ajuste molecular decorrente das mudanças térmicas durante o resfriamento do material dentro da sua faixa de temperatura de transição vítrea. O fenômeno lembra o envelhecimento físico, relacionado à cristalização das parafinas. Foi verificado, para diversos ligantes asfálticos, que o envelhecimento físico aumenta $S(t)$ de 50 a 100% em 24 h. Suas conseqüências sobre as propriedades das misturas asfálticas e sobre o desempenho dos pavimentos ainda não são conhecidas. Portanto, o Superpave especifica a medida de valores de $S(60)$ e $m(60)$ a 1 h e 24 h para se obter uma indicação do potencial de endurecimento de um ligante asfáltico.

Para comparar resultados de fluência com medidas convencionais, a Figura 2.35 apresenta resultados de penetração a 4°C versus $S(60)$ e $m(60)$ medidos a -10°C. Para um valor de $S(60)$ de 100

MPa, os ligantes asfálticos podem apresentar valores de penetração variando de 1 a 10 (0,1 mm). Similarmente, para um valor de $m(60)$ de aproximadamente 0,35, os ligantes asfálticos podem apresentar valores de penetração variando de 0 a 13 (0,1mm). Os dados da Figura 2.35 são uma clara indicação da incapacidade do ensaio de penetração em representar propriedades reológicas fundamentais dos ligantes asfálticos sob baixas temperaturas (BAHIA e ANDERSON, 1995).

Figura 2.35. Relações entre valores de rigidez e taxa de relaxação, a 60 s, -10°C , e de penetração, a 4°C . [Adaptado de Bahia e Anderson, 1995]

2.6.5. Propriedades dos ligantes asfálticos na ruptura

Além das propriedades pré-ruptura dos ligantes asfálticos, medidas por meio de ensaios reológicos, as propriedades de ruptura também precisam ser caracterizadas. O comportamento dos ligantes asfálticos na ruptura também é altamente dependente da temperatura e do tempo de carregamento. Os ligantes asfálticos apresentam comportamento frágil a baixas temperaturas, com um platô, indicando deformações relativamente pequenas na ruptura. O valor limite de deformação é de aproximadamente 1,0%. À medida que a temperatura aumenta, a transição de ruptura frágil para dúctil pode ser observada. A temperaturas altas, essa transição se converte em uma zona de fluxo. Os fatores mais influentes sobre esse comportamento são a temperatura e a taxa de carregamento sob as quais ocorre a transição do comportamento frágil para o dúctil. Para muitos ligantes asfálticos não-modificados, há algumas correlações entre a rigidez medida a pequenas deformações e esta transição. Essa correlação, no entanto, pode não ser válida para ligantes asfálticos modificados (BAHIA, 1995).

A especificação Superpave também inclui o ensaio de tração direta, que é um ensaio de resistência real. Para a maioria dos materiais, as propriedades medidas antes da ruptura não necessariamente se correlacionam bem com as propriedades na ruptura. Ligantes asfálticos não-modificados, contudo, mostraram ter propriedades na ruptura que se correlacionam bem com a rigidez a baixas temperaturas (ANDERSON et al., 1994). Por causa desta constatação, a especificação Superpave não exige que ensaios de deformação na ruptura sejam executados se os critérios para $S(t)$ e $m(t)$ forem atendidos. Para alguns ligantes asfálticos modificados, a relação entre a rigidez e as propriedades na ruptura podem ser diferentes. Portanto, para acomodar aqueles ligantes asfálticos modificados que apresentam valores elevados de rigidez, mas que exibem alta tolerância à deformação, o ensaio de tração direta pode ser usado para medir a deformação na ruptura e o critério de rigidez máxima pode ser desconsiderado se $S(60)$ estiver entre 300 e 600 MPa. A Figura 2.36 apresenta valores típicos de deformação na ruptura para diversos ligantes asfálticos ensaiados sob baixas temperaturas.

Figura 2.36. Relações entre a deformação na ruptura medida a -10°C e 1mm/min e a penetração a 4°C . [Adaptado de Bahia e Anderson (1995)]

2.7. Refinamentos dos parâmetros Superpave para deformação permanente e fadiga

2.7.1. Limitações dos parâmetros de deformação permanente e de fadiga

Posteriormente à implantação da especificação Superpave, constatou-se que o parâmetro $G^*/\sin\delta$, para a classificação de ligantes asfálticos quanto ao desempenho sob temperaturas altas, seria

inadequado para avaliar ligantes asfálticos modificados, quanto à resistência à deformação permanente. Isso levou alguns pesquisadores a procurar outros possíveis parâmetros que pudessem se relacionar melhor à resistência à deformação permanente e também a pesquisar maneiras de aprimorar o parâmetro vigente, de forma que ele pudesse ser melhor correlacionado com o desempenho do pavimento.

A ineficiência do parâmetro $G^*/\sin\delta$ em expressar o desempenho a altas temperaturas dos ligantes asfálticos para avaliar sua resistência à deformação permanente é uma preocupação para muitos pesquisadores (PHILLIPS e ROBERTS, 1996; STUART e MOGAWER, 1997; BAHIA et al, 2001, DESMAZES et al., 2000; BOULDIN et al., 2000; BOULDIN et al., 2001). A falha desse parâmetro foi constatada por meio de dados de campo obtidos durante os ensaios no Centro de Pesquisas Rodoviárias de Turner-Fairbank (STUART e MOGAWER, 1997) e por meio de ensaios de laboratório durante o National Highway Research Program Project 9-10 (BAHIA, 2001).

O parâmetro $G^*/\sin\delta$ tem se mostrado inadequado em virtude de sua incapacidade em detectar toda a contribuição da elasticidade proporcionada pela adição de polímeros aos ligantes asfálticos. As especificações por viscosidade (especificações AC e AR) e o critério atual para deformação permanente do Superpave funcionam bem para ligantes asfálticos convencionais, porque esses materiais praticamente não apresentam deformação recuperável, sendo a deformação acumulada igual à deformação total. Esse fato foi reconhecido e ponderado, no desenvolvimento da especificação Superpave, pelo ajuste de G^* com o termo $1/\sin\delta$. No entanto, esse ajuste não consegue considerar todas as contribuições da elasticidade proporcionada pelos modificadores. Essas conclusões também dão suporte às evidências empíricas das pistas experimentais no Centro de Pesquisas Rodoviárias de Turner-Fairbank, no Estado da Virginia, que indicam que certos ligantes asfálticos modificados apresentam melhor desempenho à deformação permanente que o previsto pelo parâmetro $G^*/\sin\delta$ (BOULDIN et al., 2001).

O parâmetro $G^*\sin\delta$ foi escolhido como critério de fadiga durante o programa SHRP em resposta à necessidade de um parâmetro simples e fácil de ser obtido. Durante as pesquisas, com base em um número limitado de ensaios de laboratório com misturas contendo ligantes asfálticos não-modificados, o parâmetro $G^*\sin\delta$ pareceu diferenciar diferentes ligantes asfálticos com relação à resistência ao trincamento por fadiga. Este critério parece razoável na extensão em que especifica um limite superior para a rigidez do ligante asfáltico, tendo em vista que a camada asfáltica tende a trincar à medida que o ligante asfáltico tem sua rigidez aumentada pelo envelhecimento. Isso foi confirmado por uma análise de trechos em Zaca-Wigmore, que podem ser considerados pavimentos esbeltos para os padrões atuais (ANDERSON et al., 2001). No entanto, em pesquisas posteriores, foi constatado que esse parâmetro não se relacionava bem com o acúmulo de dano por fadiga de misturas, quando avaliada por ensaio em viga sob deformação controlada (SHENOY, 2002). Bahia et al. (1999) também constataram, empregando o ensaio de viga, que o parâmetro $G^*\sin\delta$ é ineficiente em detectar a resistência à fadiga, especialmente para ligantes asfálticos modificados.

A ineficácia desse termo como parâmetro de fadiga se deve ao fato de ele ser determinado na região de viscoelasticidade linear, para níveis baixos de deformação. No refinamento proposto por Shenoy (2002), o módulo de dissipação é determinado na região de viscoelasticidade não-linear, para um nível de deformação de 25%. Uma boa relação é obtida entre o módulo de dissipação inicial e o número de ciclos até a ruptura, porque é apenas sob níveis altos de deformação que a falência estrutural do material pode se manifestar como fadiga.

2.7.3. Refinamentos propostos

O ensaio de fluência repetida e recuperação (“repeated creep and recovery test”) é sugerido por Bahia et al. (2001) como um meio de estimar a taxa de acúmulo de deformação permanente nos ligantes asfálticos. Nesse ensaio, é aplicada uma carga de 300 Pa por 1 s seguido de 9 s de recuperação, em 100 ciclos. Bouldin et al. (2000, 2001) empregaram esse procedimento para avaliar a resistência relativa de ligantes asfálticos à deformação permanente e os dados gerados foram empregados por Bouldin et al. (2001) para desenvolver um modelo semi-empírico para refinar o parâmetro $G^*/\sin\delta$. Esses autores empregaram essa abordagem, acreditando que seria uma forma mais apropriada de considerar a influência do ângulo de fase na deformação acumulada.

Bouldin et al. (2001) assumiram que a taxa de deformação acumulada depende da rigidez do ligante asfáltico (G^*) e da contribuição viscoelástica $f(\delta)$, sob valores apropriados de temperatura e de taxa de cisalhamento, e que essas duas contribuições são independentes. A equação para a resistência à deformação permanente é:

$$R = \frac{1}{\% \gamma_{\text{per}}} = G^* \cdot f(\delta) \quad (2.25)$$

sendo: R = resistência à deformação permanente;

$\% \gamma_{\text{per}}$ = deformação permanente ao final de um ciclo de carregamento, em %;

G^* = módulo complexo;

$f(\delta)$ = função viscoelástica.

As seguintes equações foram empregadas para relacionar a rigidez do ligante asfáltico à máxima deformação por ciclo, com G^* em KPa:

$$\% \gamma_{\text{máx}} = \frac{2,6}{G^{*1,15}}, \text{ com } R^2 = 0,996 \quad (2.26)$$

$$\% \gamma_{\text{máx}} = \frac{2,4}{G^* 1,17}, \text{ com } R^2 = 0,93 \quad (2.27)$$

Empregando uma série de Taylor, Bouldin et al. (2000) propuseram a seguinte expressão para a deformação permanente:

$$\% \gamma_{\text{per}}^{-1} = G^* (k_1 \arcsen(\delta) + k_2 \arcsen^2(\delta)) \quad (2.28)$$

onde k_1 e k_2 são constantes empíricas. Os autores indicaram que, à medida que mais dados fossem disponibilizados e analisados, os valores dessas constantes empíricas poderiam ser determinados com maior precisão. Ao analisar mais dados, outra função foi proposta no trabalho subsequente (BOUDIN et al., 2001). Esses autores plotaram a razão entre a deformação permanente e a deformação máxima versus o ângulo de fase para estabelecer a função $f(\delta)$. O melhor ajuste dos dados experimentais dos ligantes asfálticos avaliados foi obtido por meio de uma função hiperbólica determinada empiricamente, que descreve a deformação permanente da seguinte forma:

$$\% \gamma_{\text{per}}^{-1} = k.G^* \left\{ Y_0 + a \left[1 - \frac{1}{e^{\left[\frac{\left(\delta - X_0 + b \ln(2)^{\frac{1}{c}} \right)}{b} \right]^c}} \right] \right\} \quad (2.29)$$

onde k é uma constante e Y_0 , X_0 , a , b e c são parâmetros empíricos de regressão. Foi constatado por Bouldin et al. (2001) que a deformação permanente medida no ensaio de fluência repetida e recuperação é razoavelmente bem prevista pela equação empírica 2.29, com um R^2 de 0,942. Os autores argumentam que a equação 2.29 pondera melhor o efeito do ângulo de fase sobre a deformação permanente do ligante asfáltico que o critério da especificação atual ($1/\text{sen}\delta$), eliminando, assim, a imprecisão da atual especificação.

Segundo Shenoy (2001a), essa equação envolve cinco parâmetros empíricos, que possivelmente mudarão com a adição de outros dados, não podendo ser tratada como uma equação geral. No desenvolvimento dessa equação, os autores empregaram dados do ensaio de fluência no DSR e os relacionaram com os valores de G^* e de δ obtidos da varredura de frequência. Uma vez que a deformação permanente no ensaio de fluência é uma função do tempo de carregamento e de recuperação, se forem empregados tempos de carregamento e de recuperação diferentes, então os parâmetros Y_0 , X_0 , a , b e c

serão diferentes. Isso exige a realização de novos ensaios sempre que novas condições forem analisadas, o que limita consideravelmente a utilidade da equação de refinamento proposta. Shenoy (2001) propôs um refinamento do parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$, obtido por meio de derivação teórica empregando conceitos fundamentais). A função obtida por Shenoy é:

$$\frac{\% \gamma_{\text{per}}}{\% \gamma_{\text{máx}}} = 1 - \frac{1}{\tan \delta \text{sen} \delta} \quad (2.30)$$

A equação 2.30 fornece um valor de $\% \gamma_{\text{per}}/\% \gamma_{\text{máx}}$ igual a 1 para $\delta = 90^\circ$. No entanto, a forma da equação não permite seu uso para valores abaixo de $\delta = 52^\circ$, porque estaria prevendo valores negativos de $\% \gamma_{\text{per}}/\% \gamma_{\text{máx}}$. Valores de $\delta < 52^\circ$ podem ser obtidos para temperaturas baixas e moderadas de ensaio, mas esse refinamento se destina a temperaturas altas. A expressão para a porcentagem de deformação recuperada é dada por:

$$\% \gamma_{\text{per}} = \frac{100 \sigma_0}{G^*} \left(1 - \frac{1}{\tan \delta \text{sen} \delta} \right) \quad (2.31)$$

Uma vez que G^* e δ são funções da frequência e da temperatura, os efeitos da velocidade do tráfego e da temperatura do pavimento estão considerados nessa equação. A fim de minimizar a deformação permanente, o termo a seguir deve ser maximizado:

$$\frac{G^*}{\left(1 - \frac{1}{\tan \delta \text{sen} \delta} \right)} \quad (2.32)$$

Shenoy (2001a) propôs esse novo parâmetro (equação 2.32) como um substituto do parâmetro vigente, $G^*/\text{sen}\delta$. A temperatura de especificação pode ser determinada como aquela em que o termo dado pela equação 2.32 tem o valor de 1,0 kPa para material virgem e o valor de 2,2 kPa para material envelhecido no RTFOT. Esses valores foram mantidos para que a equação pudesse prever as temperaturas para ligantes asfálticos convencionais, de acordo com os parâmetros da especificação Superpave.

Em uma outra experiência, Shenoy (2001b) aplicou o FMD (“flow measurement device”), um equipamento comumente empregado na área de polímeros para obtenção de um índice de fluxo denominado MFI (“melt flow index”) para a obtenção da MRV (“material’s volumetric-flow rate”) de ligantes asfálticos não-modificados. Esse autor demonstrou, por meio de formulação teórica, que a medida de MRV pode ser relacionada com todas as funções reológicas obtidas do DSR. Pelo fato de a MRV ser uma medida relativamente precisa e fácil de ser obtida, empregando um equipamento barato e de operação

simples, esse parâmetro pode ser gerado em obra ou nas refinarias, em contraposição às medidas visco-elásticas fundamentais.

Em relação ao refinamento do parâmetro de fadiga da especificação Superpave, Bahia et al. (1999, 2001) propôs o uso do reômetro de cisalhamento dinâmico para caracterizar o comportamento à fadiga de ligantes asfálticos, empregando varredura de tempo. O número de ciclos até a ruptura por fadiga (N_f) foi escolhido como critério para comparar a resistência à fadiga de diferentes ligantes asfálticos. Tal procedimento é atrativo no sentido em que incorpora conceitos de dano que estão em sintonia com os estudos mais recentes sobre fadiga de misturas (KIM et al., 1997).

A varredura de tempo no DSR foi apontada (BAHIA et al., 1999, 2001) como um meio possível de aplicar ciclos repetidos de tensão ou deformação sob temperaturas e frequências selecionadas, a fim de induzir o dano por fadiga no ligante asfáltico. O ponto de ruptura por fadiga foi definido arbitrariamente como o número de ciclos no qual o módulo na ruptura (G_r^*) é igual a 50% do módulo inicial (G_i^*). Um coeficiente de determinação de 84% foi obtido para a relação entre o número de ciclos para alcançar a ruptura por fadiga, empregando esse critério de ruptura, com o número de ciclos para ruptura por fadiga de misturas no ensaio de fadiga em viga de nove ligantes asfálticos. Shenoy (2002) alerta, no entanto, que a escolha das condições de ensaio de varredura de tempo no DSR deve ser adequada, para assegurar que os resultados representem o real comportamento à fadiga e não a ruptura de borda do corpo-de-prova ou a ruptura por perda de aderência à placa. Shenoy (2002) reavaliou o procedimento proposto por Bahia et al. (1999, 2001), a fim de estabelecer um procedimento para escolha dessas condições experimentais, de forma a se obter dados confiáveis em um tempo razoável de ensaio.

Shenoy (2002) verificou que as melhores condições para o ensaio seriam: frequência de oscilação de 10 rad/s e nível de deformação de 25%, para que o ponto de ruptura seja obtido entre 250 e 750 ciclos de carregamento, empregando material envelhecido no RTFOT e gap de 8 mm entre placas paralelas. Nestas condições, o tempo do experimento seria razoavelmente curto, assegurando, assim, que a amostra não sofra ruptura de borda, mesmo para valores de módulo da ordem de 1 MPa.

Definidas essas condições experimentais (SHENOY, 2002), os ensaios de fadiga devem ser conduzidos sob diferentes temperaturas (T_e), a fim de assegurar condições de equirigidez (módulos complexos iniciais iguais) no início do ensaio. O critério usual para definição da ruptura por fadiga corresponde ao ponto em que o valor de G^* cai pela metade, porém, por ser arbitrário, não foi adotado no procedimento proposto. A Figura 2.37 mostra os resultados de um ligante asfáltico avaliado. A curva indicada corresponde ao log do módulo normalizado (cada valor de G^* é dividido pelo G^* inicial e multiplicado por 1 MPa) versus log do número de ciclos durante a varredura de tempo, para frequência de 10 rad/s e deformação de 25%. O ponto de ruptura é identificado pela interseção das duas tangentes aos ramos da curva, indicando uma quebra brusca do valor de módulo com o número de ciclos.

Figura 2.37. G^* versus número de ciclos, com o procedimento para determinar N_f . [Adaptado de Shenoy (2002)]

Com base na sua investigação, Shenoy (2002) conclui que o comportamento à fadiga é função de alguma outra propriedade viscoelástica que seria diferente no início do ensaio, mesmo para o mesmo valor inicial de G^* . Esse autor verificou que o comportamento à fadiga está diretamente relacionado ao módulo de dissipação inicial (R^2 de 87% para uma relação linear), quando G^* inicial é igual a 1 MPa. O autor testou, então, a relação entre o módulo de dissipação inicial para o mesmo nível de deformação de 25% para um ensaio de varredura de deformação e o número de ciclos para a ruptura, obtido do ensaio de varredura de tempo. Para uma relação linear, foi obtido R^2 de 82%, indicando que a varredura de deformação poderia ser empregada para avaliar o comportamento à fadiga dos ligantes asfálticos, no lugar da varredura de tempo. A varredura de deformação é necessária, de qualquer forma, para a maioria dos ligantes asfálticos, a fim de estabelecer a faixa de comportamento viscoelástico linear. O procedimento para realização desse ensaio está apresentado nas conclusões do artigo.

A temperatura de especificação para classificar os ligantes asfálticos quanto ao seu desempenho esperado quanto à fadiga pode ser obtida pelas equações a seguir. A equação 2.33 é empregada para obter a temperatura em que ocorrerá fadiga do ligante asfáltico no procedimento que envolve a realização de varreduras de tempo e a equação 2.34 deve ser empregada quando for realizada apenas varreduras de deformação.

$$T_{IS} = T_e \left(\frac{G_i''}{G_i^*} \right) = T_e \text{sen} \delta_i \quad (2.33)$$

$$T_{IS} = T_e \left(\frac{G_s''}{G_{si}^*} \right) = T_e \text{sen} \delta_s \quad (2.34)$$

sendo: T_{IS} = temperatura de especificação para fadiga;

G_i'' = módulo de dissipação inicial no ensaio de varredura de tempo;

G_i^* = módulo complexo inicial no ensaio de varredura de tempo;

G_s'' = módulo de dissipação inicial no ensaio de varredura de deformação; e

G_s^* = módulo complexo inicial no ensaio de varredura de deformação.

2.8. Determinação das temperaturas de usinagem e de compactação de misturas asfálticas considerando o comportamento não-newtoniano dos ligantes asfálticos

2.8.1. Introdução

A introdução dos ligantes asfálticos modificados na pavimentação impôs a construtores e pesquisadores o desafio de estabelecer temperaturas adequadas para as operações de usinagem e de compactação das misturas asfálticas, que levem em conta as peculiaridades desses novos materiais, particularmente a alta viscosidade observada mesmo a temperaturas muito elevadas. Uma pesquisa aponta que a maioria das agências rodoviárias nos Estados Unidos tem o problema da determinação das temperaturas de usinagem e de compactação de asfaltos modificados como uma de suas principais preocupações (BAHIA et al., 1998a). Na ausência de especificações de norma e de um procedimento bem estabelecido para determinar estas temperaturas, o usuário recorre a sugestões dos fornecedores, que muitas vezes também não dispõem de informações sólidas para amparar suas recomendações (KHATRI et al., 2001).

As temperaturas de usinagem e de compactação para ligantes asfálticos modificados têm sido determinadas com base nos limites tradicionalmente empregados para ligantes asfálticos não-modificados, ou seja, a mistura dos componentes feita à temperatura correspondente à viscosidade de 0,17 Pa.s e a compactação realizada à temperatura correspondente à viscosidade de 0,28 Pa.s. Regras empíricas também são empregadas para estimativa dessas temperaturas: o DNIT recomenda temperatura de $150^\circ\text{C} + 3^\circ\text{C}$ por percentual de polímero (Ex.: 165°C para 5% de SBS) e a SHELL recomenda temperatura de 5 a 15°C abaixo da estimada por viscosidade para teores de 3 a 6% de SBS. No entanto, a forma tradicional de abordar a questão não se mostra efetiva perante as particularidades de comportamento reológico dos ligantes asfálticos modificados. Ligantes asfálticos com alto índice de modificação apresentam comportamento semi-sólido, mesmo a temperaturas altas, e o simples aumento das temperaturas nem sempre é suficiente para melhorar a trabalhabilidade das misturas asfálticas.

O resultado dessa incompatibilidade entre os limites tradicionais especificados para a viscosidade e o comportamento diferenciado dos ligantes asfálticos modificados é o uso de temperaturas extremamente elevadas (BAHIA et al., 1998b), o que desperta dúvidas acerca da adequabilidade a ligantes asfálticos modificados do método tradicionalmente empregado para ligantes asfálticos puros. O aquecimento excessivo pode comprometer o ligante asfáltico, especialmente os que contêm aditivos, além de provocar o

aumento das emissões, o que pode trazer implicações relativas à segurança e ao meio ambiente (KATRI et al., 2001). O uso de temperaturas de processamento mais altas também implica no aumento do consumo de energia, o que contribui para o aumento do custo do produto final.

Vários pesquisadores já tentaram descobrir quais as razões que levaram ao estabelecimento dos limites baixos de viscosidade das especificações tradicionais (KATRI et al., 2001), mas não encontraram estudos bem documentados que justificassem tais valores. A melhor resposta parece vir da equipe de pesquisadores do Instituto do Asfalto, dos Estados Unidos, segundo os quais um grupo de especialistas deve ter recomendado tais limites com base em experiências práticas. No entanto, esses limites de viscosidade foram estabelecidos com base em experiência adquirida com ligantes asfálticos não-modificados, que apresentam comportamento newtoniano a temperaturas elevadas.

Estudos recentes têm demonstrado que a consideração de um simples valor de viscosidade não é suficiente para caracterizar satisfatoriamente o comportamento reológico dos ligantes asfálticos modificados a temperaturas elevadas. Resultados de pesquisas apontam o comportamento pseudoplástico dos ligantes asfálticos modificados como uma característica determinante sobre o efeito da viscosidade na compactação das misturas asfálticas (KATRI et al., 2001; BAHIA et al., 2001b; YILDIRIM et al., 2000). No entanto, uma questão fundamental é saber a qual taxa de cisalhamento medir a viscosidade de um ligante asfáltico modificado, de forma a se dispor da informação correta para se ter controle do efeito da viscosidade sobre a compactação das misturas. A viscosidade a taxas baixas (VBT) tem sido defendida como uma propriedade adequada para a caracterização do comportamento viscoso dos ligantes asfálticos modificados associado à compactação das misturas asfálticas (KATRI et al., 2001; BAHIA et al., 2001a).

2.8.2. O comportamento pseudoplástico dos ligantes asfálticos modificados

A compactação de misturas asfálticas é um processo de densificação progressiva em que o ligante asfáltico é submetido a uma faixa de taxas de cisalhamento relativamente ampla. Os ligantes asfálticos não-modificados não são suscetíveis às taxas de deformação aplicadas durante o processo, o que significa que a viscosidade pode ser medida a qualquer taxa de cisalhamento. No entanto, os modificadores têm a capacidade de afetar as características da viscosidade dos ligantes asfálticos a temperaturas elevadas. A principal consequência da incorporação de polímeros é tornar a viscosidade suscetível à taxa de cisalhamento. Para ligantes asfálticos de comportamento pseudoplástico, a taxa de cisalhamento precisa ser controlada, caso se queira obter uma caracterização precisa do seu comportamento reológico. No caso dos ligantes asfálticos puros, a viscosidade é afetada apenas pela temperatura, já no caso dos ligantes asfálticos modificados, a temperatura e a taxa de cisalhamento afetam o valor da viscosidade.

A pseudoplasticidade é uma característica fundamental da viscosidade dos ligantes asfálticos modificados e tem sido abordada pelos pesquisadores como um ponto-chave no entendimento do

comportamento reológico dos ligantes asfálticos modificados sobre as temperaturas de usinagem e de compactação das misturas asfálticas. O método proposto por Katri et al. (2001) e Bahia et al. (2001a), para a determinação das temperaturas de usinagem e de compactação, leva em conta o caráter pseudo-plástico dos ligantes asfálticos modificados e, como principal vantagem, fornece temperaturas mais baixas que as determinadas quando se considera os ligantes asfálticos modificados materiais newtonianos.

Um grupo de pesquisadores (YILDIRIM et al., 2000) considerou o efeito da pseudoplasticidade dos ligantes asfálticos modificados sobre as temperaturas de usinagem e de compactação de misturas e verificaram que, ao se levar em conta a taxa de cisalhamento sofrida pelo material durante o processo de compactação, as temperaturas de processamento podem ser reduzidas de 10 a 40°C. Os autores partiram do pressuposto de que a viscosidade durante a compactação deveria ser a mesma para dois ligantes asfálticos diferentes se eles apresentassem a mesma densidade aparente (G_{mb}), considerando que todos os outros fatores que afetam a G_{mb} , como a distribuição granulométrica, o tipo de compactação, o tipo de agregado, etc. foram mantidos fixos. Valores de viscosidade foram obtidos em diversas taxas de cisalhamento no viscosímetro Brookfield e o valor da taxa de cisalhamento associada à viscosidade comum a ambos os materiais foi estimada, por extrapolação, no ponto em que as curvas de viscosidade de dois materiais se cruzam.

Yildirim et al. (2000) assumiram que o valor estimado de taxa de cisalhamento obtido no Brookfield corresponde à taxa sofrida pelo ligante asfáltico no compactador giratório. Os autores admitem que a taxa de cisalhamento empregada na obtenção da viscosidade no viscosímetro Brookfield ($6,8 \text{ s}^{-1}$) é muito inferior à estimada pelo método proposto por eles no compactador giratório (entre 399 e 638 s^{-1}). Quando a viscosidade é medida a taxas mais altas, as temperaturas de processamento são mais baixas. Na experiência dos autores, as temperaturas de processamento foram estimadas para taxa de 490 s^{-1} e comparadas com as estimadas para a taxa de $6,8 \text{ s}^{-1}$.

Ao longo dos anos, vários equipamentos foram empregados na medida da viscosidade para uso na pavimentação, especialmente o viscosímetro capilar e o viscosímetro Saybolt-Furol, embora neste último a medida obtida não possa ser considerada a rigor uma propriedade fundamental do material. Em ambos os casos, as taxas de cisalhamento aplicadas variam de forma complexa, dificultando sua determinação e consequentemente seu controle. O Superpave recomendou o uso do viscosímetro Brookfield para medida da viscosidade, em função de suas vantagens como instrumento de medida, em especial sua capacidade de controlar a taxa de cisalhamento. Outra alternativa para a medida da viscosidade é o reômetro de cisalhamento dinâmico, em que é obtida a viscosidade em regime oscilatório de cisalhamento, denominada viscosidade complexa, quando medida sob tensão controlada, ou a viscosidade em regime permanente de cisalhamento, denominada viscosidade rotacional, quando medida sob deformação controlada. Esta última seria a mesma obtida no viscosímetro Brookfield, não fosse a diferença no formato da amostra. A diferença entre ambas é que a complexa é medida a uma certa frequência e a rotacional é medida sob uma dada taxa de cisalhamento.

Pelo princípio de Cox-Merz, a viscosidade complexa de materiais homogêneos pode ser considerada equivalente à medida em regime permanente, para frequência igual à taxa de cisalhamento, para frequências altas. Para taxas de cisalhamento baixas ou tendendo a zero, a viscosidade medida em regime permanente é equivalente à parcela dissipativa da viscosidade complexa. Materiais heterogêneos, como é o caso dos ligantes asfálticos modificados, podem se distanciar ligeiramente deste princípio. Um grupo de pesquisadores (BOULDIN et al., 1991) verificou que esta relação é válida tanto para ligantes asfálticos modificados quanto não-modificados, no entanto outros autores (STROUP-GARDINER e NEWCOMB, 1995) verificaram que este princípio se aplica muito bem a ligantes asfálticos com comportamento newtoniano e que, no caso de ligantes asfálticos de comportamento pseudoplástico, a viscosidade complexa é superestimada.

Apesar de permitir o controle da taxa de cisalhamento e ser o equipamento mais empregado atualmente, o viscosímetro Brookfield apresenta limitações práticas. Estudos preliminares (YILDIRIM et al., 2000) indicam que as taxas de cisalhamento aplicadas pelo compactador giratório Superpave são muito altas (entre 399 e 638 s^{-1} , segundo estimativas destes autores) e alguns modelos de viscosímetro rotacional, como o Brookfield DVII não podem ser operados nestes níveis. Para este modelo, a taxa de cisalhamento máxima obtida com “spindle” 27 é 93 s^{-1} e a medida de viscosidade tradicionalmente é realizada à taxa de 6,8 s^{-1} com este “spindle”, que corresponde à rotação de 20 rpm.

Como indicado por Yildirim et al. (2000) e também apontado por Faxina et al. (2004) ao estudarem ligantes asfalto-borracha, o viscosímetro Brookfield pode medir a viscosidade apenas em intervalos pequenos de taxas de cisalhamento sob dada temperatura. Se se quiser estender este intervalo, é necessário realizar varreduras de taxa de cisalhamento com vários “spindles”. Mesmo assim, a cobertura obtida não é suficiente para compor uma curva completa de viscosidade versus taxa de cisalhamento. Na prática (FAXINA et al., 2004), costuma-se realizar extrapolações, a fim de comparar os valores de viscosidade de ligantes asfálticos diferentes à mesma taxa, mas este procedimento nem sempre é indicado.

A incorporação de teores altos de borracha de pneu proporciona alto nível de modificação ao ligante asfáltico, elevando sua viscosidade e tornando-o um fluido pseudoplástico. Para recompor a constituição química do ligante asfáltico, afetada pelo consumo de óleos aromáticos durante a incorporação da borracha, óleos extensores são empregados, especialmente, a fim de manter a viscosidade do produto final em níveis próprios para o uso. A adição de óleos extensores também pode afetar o comportamento pseudoplástico do ligante asfalto-borracha (FAXINA et al., 2004).

2.8.3. Temperaturas de usinagem e de compactação para ligantes asfálticos modificados

A maioria dos ligantes asfálticos modificados (BAHIA et al., 1998b) e dos ligantes asfálticos com PG alto (KATRI et al., 2001) é dependente da taxa de cisalhamento e, ao serem tratados como flui-

dos newtonianos, podem ser comprometidos pelas altas temperaturas praticadas. Em 2001, um método para determinação das temperaturas de usinagem e de compactação, que considera a pseudoplasticidade dos ligantes asfálticos modificados, foi proposto por Katri et al. (2001) e Bahia et al. (2001a). Estes autores declaram que, ao levar em conta a natureza pseudoplástica dos ligantes asfálticos modificados, é possível trabalhar com viscosidades mais altas que as fornecidas pelos métodos tradicionais. Em consequência, as temperaturas obtidas pelo novo método, nas quais o critério de viscosidade proposto é atendido, são, em média, 40°C mais baixas que as temperaturas obtidas pelas especificações correntes.

São três as alternativas que poderiam ser empregadas para alcançar o nível de compactação adequado de uma mistura asfáltica (KATRI et al., 2001): (a) aumentar as temperaturas de processamento, (b) aumentar o esforço de compactação e (c) aumentar o teor de ligante asfáltico. Com o aumento do uso de ligantes asfálticos modificados e com o uso crescente de novas composições granulométricas, passou a ser fundamental entender como a viscosidade pode afetar o grau de compactação da mistura asfáltica e quais níveis de compactação são de fato necessários para evitar a compactação extra ou a adição de teores mais altos de ligante asfáltico.

Misturas compostas com ligantes asfálticos modificados mostraram volume de vazios maiores que as compostas com ligantes asfálticos convencionais, para a viscosidade medida a $6,8 \text{ s}^{-1}$ (20 rpm com “spindle” 27) (KATRI et al., 2001). Isto se deu provavelmente porque a viscosidade do ligante asfáltico está sendo subestimada pela medida a 20 rpm com “spindle” 27. Volumes de vazios maiores ocorreram porque a viscosidade característica do processo de compactação resultou maior que a prevista, o que indica que as taxas de cisalhamento alcançadas durante a densificação foram menores que $6,8 \text{ s}^{-1}$. Sendo o ligante asfáltico pseudoplástico, a taxas de cisalhamento baixas, a viscosidade é maior que a taxas mais altas. Por isso, os autores concluem que a compactação é mais afetada pela viscosidade a baixas taxas que pela viscosidade a altas taxas, o que de certa forma se contrapõe à hipótese consensualmente aceita, e também indicada por Yildirim et al. (2000), de que as taxas de cisalhamento na compactação são muito maiores que $6,8 \text{ s}^{-1}$.

Correlações entre a viscosidade medida no viscosímetro Brookfield a $6,8 \text{ s}^{-1}$ e o volume de vazios obtido de misturas compactadas com o mesmo número de giros no compactador giratório foram feitas (KATRI et al., 2001). Estes autores verificaram que, para um mesmo valor de viscosidade, volumes de vazios diferentes são obtidos, dependendo do tipo de ligante asfáltico. Embora as misturas tenham sido compactadas em temperaturas de equiviscosidade, a densidade obtida é dependente do tipo de ligante asfáltico. A viscosidade do material por si só parece não ser o único fator interveniente sobre a densificação das misturas. Um outro parâmetro que pudesse levar em conta o efeito do tipo de ligante asfáltico parece ser necessário. Os autores verificaram por meio de análise de variância que o parâmetro “c” da lei das potências é uma variável explicativa estatisticamente significativa da variabilidade do volume de vazios dos ligantes asfálticos modificados. Os autores passam então a considerar o efeito da pseudoplasticidade do ligante asfáltico sobre a densidade das misturas.

Correlações entre valores de viscosidade medidos a diversas taxas de cisalhamento e o volume de vazios das misturas asfálticas foram feitas (KATRI et al., 2001), com base nas quais estes autores concluíram que a variabilidade do volume de vazios é mais bem explicada pela viscosidade medida a baixas taxas. Por isso, concluem que a viscosidade a taxas baixas é um parâmetro que pode combinar os efeitos da taxa de cisalhamento e da viscosidade sobre a compactação em um único indicador. Ao se empregar a viscosidade a baixas taxas, é possível tornar a determinação das temperaturas de processamento de misturas asfálticas independente do tipo de ligante asfáltico. Com o uso da viscosidade a baixas taxas, o efeito do tipo de ligante asfáltico pode ser normalizado de forma que para a mesma VBT, o mesmo volume de vazios seja esperado independentemente do ligante asfáltico.

O processo de compactação da mistura asfáltica é cíclico (KATRI et al., 2001) e, por isso, as taxas de cisalhamento no ligante asfáltico variam significativamente de muito baixas até muito altas em qualquer estágio da compactação. Estes autores partem do pressuposto de que a etapa mais crítica do processo de densificação é aquela em que a resistência à compactação é alta. Neste instante, as deformações sofridas pela mistura são baixas, por conta do aumento da resistência à compactação. Com o aumento da resistência à compactação, as tensões de cisalhamento no ligante asfáltico são baixas e, consequentemente, as taxas de cisalhamento são menores. Estes autores estimaram a taxa de cisalhamento com o número de giros no compactador giratório Superpave e verificaram que durante 54% do período de compactação a taxa de deformação é inferior a $0,01 \text{ s}^{-1}$. A análise da progressão da densificação no compactador giratório dá suporte à hipótese do uso da viscosidade a baixas taxas para se determinar a temperatura de compactação de misturas.

Um estudo das propriedades volumétricas das misturas para diferentes valores de viscosidade a baixas taxas foi realizado (KATRI et al., 2001), a fim de verificar a sensibilidade do volume de vazios. Os autores testaram alguns ligantes asfálticos e concluíram que os valores de 3 Pa.s para mistura e 6 Pa.s para compactação seriam razoáveis, tendo em vista que a temperatura de compactação não excedesse 150°C e uma margem de 10°C para a temperatura de mistura para não ocorrer aquecimento excessivo do ligante asfáltico. Neste método, a viscosidade é medida sob diversas taxas de cisalhamento, no viscosímetro Brookfield, e a viscosidade a taxa zero ou a baixas taxas é então estimada por meio do modelo de Cross-Williamson.

Um método simplificado para determinar as temperaturas de processamento da mistura empregando o procedimento tradicional de obtenção da viscosidade a 20 rpm usando “spindle” 27 também foi proposto Katri et al (2001). Os autores verificaram que as viscosidades de $1,4 \pm 0,1 \text{ Pa.s}$ para compactação e de $0,75 \pm 0,1 \text{ Pa.s}$ para mistura poderiam servir como uma boa aproximação e uma simplificação promissora quando não se tem disponíveis medidas de viscosidade a várias taxas de cisalhamento.

INTERAÇÕES ASFALTO-BORRACHA

Este capítulo tem por objetivo a apresentação da teoria atualmente vigente acerca da interação entre ligante asfáltico e borracha moída. A teoria de interação asfalto-borracha fundamenta teoricamente a hipótese objeto de estudo desta tese e baliza o delineamento do experimento. Inicialmente são discutidos os mecanismos pelos quais se processam as interações entre o ligante asfáltico e a borracha moída e em seguida são relatados estudos relativos à influência de variáveis de materiais e de variáveis de processamento que influenciam as interações asfalto-borracha.

3.1. Introdução

Existe uma teoria razoavelmente bem-definida, dispersa na literatura, e aceita pelo meio técnico, acerca dos mecanismos pelos quais se processam as interações entre ligante asfáltico e borracha moída, durante o processamento do asfalto-borracha. Mesmo assim, pairam muitas dúvidas acerca do efeito de características do ligante asfáltico e da borracha e das condições empregadas no processamento, uma vez que a literatura disponível é conflitante quanto ao efeito dessas variáveis. A teoria corrente sobre os mecanismos de interação asfalto-borracha é apresentada, com vistas a compreender o papel dos óleos extensores na composição do asfalto-borracha e dar o embasamento teórico para avaliar se o resíduo de óleo de xisto pode ser considerado um óleo extensor em ligantes asfalto-borracha. Uma tentativa também é feita de apontar os aspectos do fenômeno que já estão claros e os que ainda não são perfeitamente compreendidos. Aparentemente, o estudo mais amplo sobre a interação asfalto-borracha, e também a maior contribuição ao entendimento do efeito de alguns fatores sobre esse fenômeno, foi apresentado por Abdelrahman (1996), na sua tese de doutorado. A esse serão somados alguns outros estudos encontrados na literatura.

Ao se incorporar borracha moída ao ligante asfáltico de base, um ligante asfáltico modificado é produzido, que apresenta propriedades significativamente distintas daquelas do ligante asfáltico de base. Durante o processamento do asfalto-borracha, ocorrem alterações das propriedades do ligante asfáltico, em virtude de mudanças físicas e/ou químicas, em um processo denominado interação asfalto-borracha, também chamado de “digestão” ou de “cura” por alguns autores. Abdelrahman (1996) comenta que até o início da década de 1990, as pesquisas sobre a interação asfalto-borracha visavam avaliar as propriedades requeridas na produção do asfalto-borracha apenas para a aplicação em tratamentos superficiais. Segundo esse autor, faltava um estudo mais aprofundado da interação asfalto-borracha e das variáveis relativas aos materiais e do impacto delas sobre o produto final, para aplicações em concretos asfálticos.

O monitoramento das propriedades do asfalto-borracha durante sua produção é fundamental para fins de controle de qualidade do produto durante seu processamento e para avaliação do desempenho do produto final. Seria ideal que a caracterização obtida pelo controle de qualidade proporcionasse resultados correspondentes aos fornecidos pelos ensaios de desempenho, para que se pudesse avaliar a modificação do ligante asfáltico durante seu processamento (ABDELRAHMAN e CARPENTER, 1999). Para que se possa ter controle efetivo sobre as variáveis que interferem de forma mais significativa sobre o processamento e, conseqüentemente, sobre a qualidade do produto final, é fundamental compreender os fenômenos que ocorrem na incorporação da borracha ao ligante asfáltico. O processo de interação asfalto-borracha deveria ser planejado de forma a otimizar a viscosidade nas temperaturas de usinagem e de compactação, a rigidez e o módulo de relaxação a temperaturas baixas, a resistência à deformação permanente e à fadiga nas temperaturas intermediárias e, talvez também, a separação durante a estocagem.

O entendimento mais amplo do fenômeno de interação entre a borracha moída e o ligante asfáltico pode permitir que os produtores do ligante asfalto-borracha tenham maior controle sobre a qualidade do produto final, especialmente em termos de viscosidade. Essa propriedade é a mais crítica dentre todas as limitações técnicas do asfalto-borracha, pois viscosidades altas podem comprometer a compactação. Temperaturas mais altas que as empregadas com ligantes asfálticos não-modificados são necessárias para se obter a compactação adequada da camada asfáltica. A compactação insuficiente aumenta o volume de vazios, que compromete a durabilidade da camada. A alta viscosidade do asfalto-borracha pode estar associada à não dissolução completa das partículas de borracha no ligante asfáltico. Se ocorresse a dissolução completa (BILLITER et al., 1997c), seria possível obter um ligante asfáltico mais homogêneo com viscosidades mais baixas.

Dois métodos têm sido usados para incorporar a borracha moída a misturas asfálticas. O mais empregado e mais bem estabelecido emprega a borracha moída como um modificador do ligante asfáltico (processo úmido). Embora esse processo geralmente proporcione pavimentos com bom desempenho, o custo do ligante asfáltico aumenta, tornando-o uma alternativa economicamente difícil. No processo úmido, a borracha moída é incorporada ao ligante asfáltico antes da mistura com o agregado mine-

ral. Com tempo, agitação e aquecimento suficientes, um ligante asfáltico parcialmente modificado por polímero é obtido, à medida que a borracha sofre desvulcanização e despolimerização. Quando o processo úmido é empregado, um alto grau de interação entre o ligante asfáltico e a borracha é desejado, para acelerar a desvulcanização e a despolimerização das partículas de borracha. Já no processo seco, a borracha substitui parte do agregado mineral. Embora alguma reação entre as partículas de borracha e o ligante asfáltico ocorra, o principal objetivo desse método é proporcionar elementos elastoméricos sólidos à matriz asfalto-agregado. Quando esse processo é empregado, é importante que ocorra uma interação estável por um período longo de tempo da borracha com o ligante asfáltico.

Quando se analisa as tecnologias disponíveis de aproveitamento de pneus descartados em pavimentação asfáltica, observa-se que os processos úmido e seco estacionaram no conceito de uso da borracha como um filer elastomérico. No processo seco, a borracha forma parte do arcabouço de agregados. Mesmo o processo úmido emprega a borracha como um filer, já que uma pequena porcentagem de borracha vulcanizada é despolimerizada ou dissolvida no ligante asfáltico. A maioria das partículas permanece intacta com uma matriz um pouco menos consistente, por estar inchada pelos óleos do ligante asfáltico (ZANZOTTO e KENNEPOHL, 1996).

É desejável que o ligante asfáltico empregado no processo úmido contenha uma concentração relativamente alta de frações leves, o que pode ser obtido pela adição de óleos extensores ou pela seleção de ligantes asfálticos de menor consistência. Em ambos os casos, é possível compensar o aumento da viscosidade provocado pela adição da borracha, assim como proporcionar óleos aromáticos em quantidade suficiente para promover a reação entre a borracha e o ligante asfáltico, sem remover componentes essenciais do ligante asfáltico de base.

3.2. Mecanismos de interação asfalto-borracha

Os asfaltos-borracha apresentam uma natureza singular, uma vez que são compostos por uma fase líquida, correspondendo a um meio de dispersão, e outra sólida, que representa a matriz do ligante asfáltico, composta pelas partículas de borracha inchadas dispersas nesse meio. Em conjunto, elas formam a estrutura do ligante asfáltico, que controla sua resposta às tensões aplicadas. Ao longo do processo de interação, alterações nessa estrutura ocorrem, fundamentalmente, pelo intercâmbio de componentes entre o ligante asfáltico e a borracha. Modificações na fase líquida ocorrem porque a borracha absorve frações leves do ligante asfáltico e porque a borracha libera componentes próprios no ligante asfáltico.

Os dois principais mecanismos de interação que afetam as propriedades do asfalto-borracha durante sua produção (ABDELRAHMAN e CARPENTER, 1999) são o inchamento das partícu-

las e a degradação, que ocorre na forma de desvulcanização e de despolimerização. Essas atividades ocorrem quando o asfalto-borracha é submetido a diferentes combinações de tempo e de temperatura de interação, segundo Abdelrahman e Carpenter (1999), quando o processamento é realizado sem agitação ou agitação a baixo cisalhamento. Quando a agitação é realizada a alto cisalhamento, a energia introduzida ao sistema passa a ser uma variável interveniente de grande importância.

O inchamento corresponde ao aumento do volume da borracha, em virtude da absorção de componentes leves do ligante asfáltico, que ocorre a temperaturas elevadas. Durante a interação com o ligante asfáltico, as partículas de borracha aumentam seu volume inicial de duas a três vezes, formando um material pastoso (HEITZMAN, 1992a). Segundo Green e Tolonen (1977)¹ *apud* Abdelrahman (1996), o inchamento pode continuar a taxas reduzidas mesmo sob temperatura ambiente. A alteração do tamanho das partículas, reduzindo a distância livre entre partículas, e o espessamento da fase líquida acarretam o aumento da viscosidade do asfalto-borracha. Um ligante asfáltico modificado com 15% de borracha pode ter sua viscosidade a altas temperaturas aumentada de 10 vezes ou mais (HEITZMAN, 1992b; STROUP-GARDINER et al., 1993).

À medida que as partículas de borracha incham, uma nova estrutura, composta de ligante asfáltico e partículas de borracha inchadas, se desenvolve. Por apresentarem ligações cruzadas, as partículas de borracha não se dissolvem totalmente no ligante asfáltico. Diferentes tamanhos e formas de partículas formariam diferentes matrizes, o que levaria a diferentes comportamentos reológicos. O teor de negro de fumo presente na borracha, segundo Stroup-Gardiner et al. (1993) também pode afetar as taxas de inchamento. Esses autores indicam que ocorre a diminuição linear do inchamento com a concentração de negro de fumo na borracha.

A presença de partículas de borracha aumenta a resistência ao escoamento do material, uma vez que a aderência do ligante asfáltico na interface asfalto-borracha deve aumentar a dissipação viscosa no ligante asfáltico. Com isso, seria esperado um aumento da viscosidade. Por outro lado, estudos sobre o fluxo viscoso em suspensões indicam que, de maneira geral, ocorre redução da viscosidade à medida que aumenta o tamanho das partículas, para uma dada temperatura e concentração. No entanto, Navarro et al. (2004) verificaram uma tendência contrária: aumento da viscosidade com o aumento do tamanho das partículas de borracha. Os autores comentam que, nesse caso, a forma das partículas também deve ser considerada. Um aumento da relação comprimento/diâmetro das partículas normalmente conduz a viscosidades mais altas. Segundo Navarro et al. (2002), as partículas de borracha não podem ser consideradas esféricas e, por isso, a relação entre dimensões aumenta com o tamanho das partículas, o que pode explicar o aumento da viscosidade com o aumento do tamanho das partículas, verificado por esses autores.

¹ GREEN, E; TOLONEN, W. (1977). The chemical and physical properties of asphalt-rubber mixtures – Part I: basic material behavior. *Report FHWA-ZA-HPR14-162*, Arizona Department of Transportation.

Se a temperatura for bastante elevada e/ou o tempo de processamento muito longo (ABDELRAHMAN e CARPENTER, 1999) e/ou o nível de cisalhamento imposto for muito alto, o inchamento continuará até o ponto em que a borracha sofrerá degradação e ficará dispersa no ligante asfáltico, podendo ocorrer uma redução gradual da viscosidade. A despolimerização e a desvulcanização reduzem as moléculas do asfalto-borracha em moléculas de menor peso molecular; são atividades que se desenvolvem nos primeiros instantes do processo de interação, para temperaturas de processamento altas, e continuam a se desenvolver até a destruição total das moléculas poliméricas, se o ligante asfáltico for exposto a temperaturas e a cisalhamento altos, por tempo suficientemente longo. No entanto, parece que o desenvolvimento dos fenômenos de inchamento e de degradação depende do tipo de borracha empregado (OLIVER, 1981): borrachas naturais tendem a degradar sob temperaturas mais baixas que borrachas sintéticas, para um mesmo tempo de digestão.

No entanto, Billiter et al. (1997a) e Billiter et al. (1997c) analisam a interação asfalto-borracha a temperaturas de 190, 232 e 260°C e não citam a ocorrência da fase de inchamento da borracha. Em função dos altos níveis de temperatura e de cisalhamento em que os materiais estudados por esses autores foram produzidos, as partículas de borracha sofrem redução de tamanho, proporcionando altas taxas de incorporação ao ligante asfáltico. Nessas condições, a interação asfalto-borracha se processa por meio das atividades de desvulcanização e de despolimerização. Segundo Glover et al. (2000), sob níveis moderados de temperatura e de cisalhamento, deve ocorrer apenas o inchamento das partículas de borracha, à medida que absorvem componentes do ligante asfáltico.

Billiter et al. (1997a) e Billiter et al. (1997c) indicam que a temperatura de interação acelera a velocidade de desvulcanização e de despolimerização da borracha. A desvulcanização parece ocorrer primeiro, uma vez que as ligações enxofre-enxofre tendem a ser menos estáveis à temperatura e ao ataque químico que as ligações carbono-carbono. Esses autores verificaram que o teor de óleos aromáticos do ligante asfáltico afeta a dissolução da borracha e indicaram a ocorrência de um fenômeno de difusão, em que as frações mais leves do ligante asfáltico podem se difundir mais rapidamente nas partículas inchadas de borracha e dissolvê-las. A desvulcanização corresponde à quebra das ligações cruzadas enxofre-enxofre ou carbono-enxofre, formadas durante o processo de vulcanização na produção de pneus e a despolimerização corresponde à quebra das cadeias poliméricas (ligações carbono-carbono). A despolimerização e a desvulcanização provocam uma redução parcial da elasticidade da borracha, no entanto permitem a digestão do polímero pelo ligante asfáltico, gerando um produto mais homogêneo com melhores propriedades de compactação e menor tendência de separação (BILLITER et al., 1997a).

O inchamento é um fenômeno verificado para a maior parte dos polímeros de alto peso molecular quando imersos em líquidos de baixo peso molecular. Polímeros solúveis em água são chamados hidrofílicos (algodão, madeira, gelatina, lã, etc.). Os solúveis em solventes orgânicos são denominados hidrofóbicos (borrachas sintéticas e natural). O inchamento é um processo de difusão, e não um processo químico, que resulta do movimento do líquido para dentro da matriz do polímero. O solvente penetra nas

partículas de borracha, aumentando suas dimensões, até que a concentração do solvente seja uniforme e o inchamento estabilize.

A quantidade de solvente que é absorvida pela borracha depende do número de ligações cruzadas na borracha e da compatibilidade entre solvente e borracha no nível molecular. Quanto maior o número de ligações cruzadas na borracha, menor será o comprimento médio das cadeias poliméricas entre ligações cruzadas e menor a taxa de difusão. O maior número de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas da borracha impede que o líquido as envolva completamente e proporciona uma estrutura que irá limitar a distorção da molécula. À medida que o inchamento aumenta, há uma correspondente degeneração das propriedades do polímero. Logo que o polímero é imerso, sua superfície apresenta alta concentração do solvente e, com o passar do tempo, o líquido se move para o interior do polímero. Este movimento é controlado pela compatibilidade molecular entre o polímero e o solvente, pelo período de tempo de imersão, pela temperatura e pela viscosidade do solvente. Quanto menor o peso molecular do solvente, mais efetiva é a difusão dele na borracha. Stroup-Gardiner et al. (1993) verificaram que à medida que o peso molecular aumenta, a compatibilidade entre borracha e ligante asfáltico diminui. Quando a borracha é tratada com óleo aromático antes de ser incorporada ao ligante asfáltico, a influência do peso molecular do ligante asfáltico é reduzida.

O período de tempo para que ocorra penetração de componentes leves do ligante asfáltico na borracha aumenta com o quadrado da profundidade da penetração. Por exemplo, são necessárias quatro vezes mais tempo para um dado líquido penetrar uma partícula com diâmetro de 0,50 cm em relação a uma partícula com diâmetro de 0,25 cm. Essa relação confirma as observações de que borrachas mais finas reagem mais rapidamente que as mais grossas. Embora a composição química do líquido determine o inchamento de equilíbrio, a viscosidade do líquido determina a taxa de inchamento. A taxa de inchamento aumenta com a redução da viscosidade do líquido (STROUP-GARDINER et al., 1993).

O inchamento das partículas de borracha afeta tanto a matriz do ligante asfáltico, diminuindo a distância interpartículas e removendo suas frações mais leves, quanto a fase líquida, que se torna mais espessa e mais elástica. Em conjunto, essas atividades de interação provocam o aumento da viscosidade do ligante asfáltico. Quando o ligante asfáltico interage com a borracha, a uma dada temperatura, essas atividades ocorrem paralelamente no início do processo, provocando a modificação de propriedades como o módulo complexo e o ângulo de fase. Em um dado momento do processamento, sob temperaturas altas, por causa da despolimerização, componentes da borracha são lançados na fase líquida, provocando diminuição de G^* ao passo que δ continua a diminuir. Se a temperatura for suficientemente alta e/ou o tempo suficientemente longo, a despolimerização continuará, causando maior destruição das ligações moleculares do ligante asfáltico e perda da modificação de δ . Tanto variáveis relativas aos materiais quanto variáveis de processo afetam a magnitude das modificações da fase líquida e da matriz e também o tempo necessário para se alcançar a modificação desejada das propriedades de controle (ABDELRAHMAN e CARPENTER, 1999).

As modificações na fase líquida do ligante asfáltico, que são resultado de intercâmbio de componentes entre a borracha e o ligante asfáltico, são mais estáveis que as da matriz, que dependem do nível de inchamento das partículas de borracha. Temperaturas de interação altas reduzem os benefícios obtidos na matriz do asfalto-borracha, com o inchamento das partículas, por causa da despolimerização. A área superficial e o tamanho das partículas afetam tanto a matriz quanto a fase líquida. Borrachas finas incham mais rapidamente e também despolimerizam mais rapidamente, afetando mais a fase líquida que a matriz. Borrachas grossas absorvem menos componentes do ligante asfáltico e afetam mais a matriz que as borrachas finas, mas têm efeito menor sobre a fase líquida que as borrachas finas (ABDELRAHMAN e CARPENTER, 1999).

O mecanismo de interação da borracha com o ligante asfáltico ainda não foi completamente caracterizado. Heitzman (1992b) avalia que a reação entre as partículas de borracha e o ligante asfáltico não é essencialmente química, a ponto de provocar a fusão da borracha, mas, antes, uma difusão dos componentes aromáticos do ligante asfáltico no interior das cadeias poliméricas da borracha, formando um material de consistência parecida com a de um gel. No entanto, Billiter et al. (1997a), Billiter et al. (1997b), Billiter et al. (1997c) e Zanzotto e Kennepohl (1996), afirmam que ocorrem reações químicas de despolimerização e de desvulcanização da borracha, implicando em transferências de massa. Abdelrahman (1996) e Abdelrahman e Carpenter (1999) também apontam a ocorrência de despolimerização e de desvulcanização após superada a fase de inchamento da borracha nos primeiros instantes do processo de interação.

Bahia e Davies (1994b) mostraram que a interação entre ligante asfáltico e borracha não é inerte. Os autores concluíram que o aumento da viscosidade não pode ser atribuído apenas ao inchamento das partículas de borracha. Eles examinaram teorias empregadas para compostos particulados (teorias de Einstein e de Mooney), para calcular o aumento da viscosidade dos asfaltos-borracha, e verificaram que essas teorias subestimam consideravelmente o aumento da viscosidade provocado pela incorporação da borracha. Eles concluíram que deve haver algum fenômeno de interação que não apenas aumente o volume efetivo das partículas de borracha, mas também altere a natureza da fase líquida do ligante asfáltico. Segundo Loughheed e Papagiannakis (1995), o aumento da viscosidade é mais o resultado do inchamento da borracha que da adição de partículas sólidas no ligante asfáltico, uma vez que (HEITZMAN, 1992b) o espaço livre entre as partículas inchadas diminui.

A borracha moída é composta de uma mistura complexa de elastômeros (borrachas natural e sintética), agentes de cura (enxofre, peróxidos etc.), ativadores de cura (p. ex. ácido estérico), fileres e agentes enrijecedores (negro de fumo), óleos, plastificantes e aditivos (antioxidantes, antiozonantes etc.) (MIKNIS e MICHON, 1998). Navarro et al. (2004) realizaram a filtragem de asfaltos-borracha, após o processamento a 180°C, por 90 min, a baixo cisalhamento, e verificaram que aproximadamente 15% em peso dos componentes da borracha foram incorporados ao ligante asfáltico, dos quais 11% correspondem a óleos extensores, plastificantes e outros aditivos. Apenas 4% da borracha adicionada

foram dissolvidos ou desintegrados (isto é, partículas com tamanho inferior ao tamanho dos poros do filtro, $3\mu\text{m}$) e 85% da borracha permaneceram insolúveis após o processamento. Em virtude disso, concluem os autores, o comportamento reológico dos asfaltos-borracha seria dependente dos componentes solúveis e insolúveis da borracha moída. Assumindo que a quantidade de componentes solúveis é independente do tamanho das partículas, o aumento da viscosidade com o tamanho das partículas, como observado pelos autores, deve ser visto como um caso particular, uma vez que a redução da viscosidade, em virtude da menor área superficial das partículas grossas, não foi verificada.

Conforme indicado na Figura 3.1 (NAVARRO et al., 2002), o ligante asfáltico modificado apenas com as frações solúveis da borracha, obtido removendo-se as partículas insolúveis por filtragem, mostra características viscoelásticas melhores que o ligante asfáltico puro. No entanto, o efeito dos componentes não-solúveis é mais destacado, especialmente a temperaturas altas. A temperaturas elevadas, a resposta reológica do material aparenta ser afetada principalmente pela presença das partículas de borracha.

Figura 3.1. Efeito dos componentes solúveis e não-solúveis da borracha sobre as funções viscoelásticas dos ligantes asfálticos, a -10 e 75°C. [Adaptado de Navarro et al. (2002)]

Outro fenômeno interessante que pode ocorrer durante a interação asfalto-borracha é a pós-vulcanização (GREEN e TOLONEN, 1977¹ *apud* ABDELRAHMAN, 1996). Durante a vulcanização da borracha, o enxofre e outros componentes do processo de vulcanização podem não ser totalmente consumidos. Durante a mistura de ligante asfáltico e borracha, a vulcanização pode ser reativada e continuar por alguns minutos, dependendo da temperatura de interação. Esse tempo extra é mais longo para temperaturas de processamento mais baixas. A pós-vulcanização atrasa o desenvolvimento das propriedades do asfalto-borracha. Pode-se suspeitar da ocorrência desse fenômeno quando se emprega períodos curtos de interação e as propriedades alvo não são obtidas.

O mecanismo pelo qual a borracha moída altera as propriedades dos ligantes asfálticos é diferente daquele da maioria dos demais polímeros. A maioria dos polímeros se dispersa completamente e provoca mudanças na estrutura molecular do ligante asfáltico. A borracha moída se comporta praticamente como um filer flexível, sem se fundir. Ao contrário dos ligantes modificados com polímeros, que são mais homogêneos, os asfaltos-borracha são heterogêneos, por natureza (ABDELRAHMAN, 1996).

Para compensar o aumento da viscosidade provocado pela adição de altas concentrações de borracha, óleos extensores têm sido usados com êxito. Cabe a esses materiais compensar o acréscimo de viscosidade e prover componentes aromáticos em quantidade suficiente para a efetiva incorporação da borracha ao ligante asfáltico (STROUP-GARDINER et al., 1993). A porcentagem de óleo extensor adicionada provoca o aumento proporcional da penetração, da ductilidade e a redução proporcional da resiliência do asfalto-borracha (LOUGHEED e PAPAGIANNAKIS, 1995).

Stroup-Gardiner et al. (1993) testaram o efeito do pré-tratamento da borracha com um óleo aromático, a fim de inibir ou reduzir o consumo de frações leves do ligante asfáltico pela borracha. A tendência geral para os materiais avaliados pelos autores é a da diminuição da viscosidade com o aumento do teor de óleo, indicando a redução da compatibilidade entre borracha e ligante asfáltico. Uma exceção para esta tendência foi verificada para o teor de 2% de óleo. Isto pode indicar que baixos teores de óleo contribuem para o aumento da interação asfalto-borracha, no caso de pneus de veículos de passeio e industriais. Mesmo com o pré-tratamento, os asfaltos-borracha produzidos com ligantes asfálticos de menor consistência mostraram viscosidades mais elevadas que os produzidos com ligantes asfálticos mais consistentes e os asfaltos-borracha produzidos com borracha de pneus de veículos de passeio apresentaram viscosidades maiores que os produzidos com borracha de pneus de veículos industriais. Stroup-Gardiner et al. (1993) adotaram 5% como o teor ótimo de óleo. No entanto, é questionável a existência de um teor ótimo de óleo, abaixo e acima do qual as propriedades monitoradas sejam inferiores.

3.3. Variáveis intervenientes na interação asfalto-borracha

Segundo Abdelrahman (1996), as principais variáveis que afetam as propriedades do asfalto-borracha podem ser separadas em variáveis relativas aos materiais e de processo. As primeiras incluem a composição química da borracha e do ligante asfáltico, o tamanho e a forma das partículas de borracha, o tipo de ligante asfáltico e de borracha e o tipo de aditivo, se empregado. Embora não seja considerado fator relativo ao material, a porcentagem de borracha é o principal fator interveniente sobre as propriedades do asfalto-borracha. Temperatura e tempo são as principais variáveis de processo, segundo esse autor, às quais pode se somar o nível de agitação, caso seja aplicada.

A revisão da literatura disponível sobre o assunto indica que os resultados do efeito dessas variáveis são conflitantes, em alguns casos, em função dos expressivos efeitos de interação entre as variáveis e da grande diversidade de materiais empregados na composição dos asfaltos-borracha. Não são observadas tendências claras dos efeitos das variáveis citadas, sendo essencial realizar ensaios de caracterização, para se obter garantias do comportamento dos asfaltos-borracha produzidos.

3.3.1. Variáveis relativas aos materiais

Ligante asfáltico de base. O ligante asfáltico é uma mistura complexa de moléculas orgânicas que variam em sua composição química e em seu peso molecular. Apesar da complexidade desses materiais, técnicas foram desenvolvidas para separar os seus componentes em quatro grupos principais: asfaltenos, resinas, aromáticos e saturados. Os asfaltenos são materiais aromáticos altamente polares, que apresentam o maior peso molecular dentre todos os grupos presentes no ligante asfáltico. Eles formam micelas que são peptizadas por resinas polares em um meio de dispersão composto principalmente por aromáticos e saturados, que representam as frações com menor peso molecular. De maneira geral, os ligantes asfálticos podem ser divididos em dois grandes grupos químicos, os asfaltenos e um segundo grupo composto por resinas, aromáticos e saturados, denominado fração maltênica.

Em ligantes asfálticos com quantidades suficientes de resinas e de aromáticos de adequada capacidade solvente, os asfaltenos estão completamente peptizados, bem dispersos e não formam associações extensas. Esses ligantes asfálticos são conhecidos como soluções do tipo “sol”. Se a proporção da fração aromáticos/resinas é insuficiente para peptizar as micelas ou apresenta capacidade solvente insuficiente, os asfaltenos podem se associar formando grandes aglomerados ou mesmo uma cadeia continua. Esses ligantes asfálticos são conhecidos como tipo “gel”. Aumentando-se o teor de asfaltenos e reduzindo o teor de maltenos, pode-se obter um ligante asfáltico mais viscoso, do tipo “gel”. Airey et al. (2002) realizaram ensaios de absorção do ligante asfáltico puro (não é modificado com SBS, como nas outras referências a esse artigo) pelas partículas de borracha e verificaram redução do percentual de aromáticos e saturados e aumento da porcentagem de resinas e asfaltenos.

São poucas as pesquisas acerca do efeito das propriedades do ligante asfáltico sobre as propriedades do asfalto-borracha (ABDELRAHMAN, 1996). A literatura indica que as propriedades do ligante asfáltico afetam significativamente as propriedades convencionais do asfalto-borracha. Ao mesmo tempo em que tipos específicos de ligante asfáltico e de borracha podem ser não-compatíveis, nenhuma pesquisa até agora identificou os componentes químicos que afetam essa compatibilidade (HEITZMAN, 1992b; STROUP-GARDINER et al., 1993). Poucas pesquisas são disponíveis acerca do efeito do tipo de ligante asfáltico sobre o processo de interação asfalto-borracha. A porcentagem de frações leves é considerada um fator que afeta a interação asfalto-borracha. Bouldin et al. (1990) aponta que ligantes asfálticos de

menor consistência seriam mais compatíveis com borrachas (polímeros) e que a modificação seria mais efetiva que a obtida ao se empregar ligantes asfálticos de maior consistência. Green e Tolonen (1977)¹ *apud* Abdelrahman (1996) indicaram a viscosidade como fator que afeta o tempo necessário para as partículas de borracha incharem e Stroup-Gardiner et al. (1993) aponta que a taxa de inchamento é maior para ligantes asfálticos de viscosidade mais baixa.

Hanson e Duncan (1995) concluíram que o tipo de ligante asfáltico tem efeito pouco significativo sobre a interação asfalto-borracha. No entanto, Robertson et al. (2001) obteve uma conclusão contrária, reagindo borracha moída como os ligantes asfálticos do SHRP. Foi constatado que o tipo de ligante asfáltico interferiu sobre as propriedades do asfalto-borracha e teve efeito significativo sobre a interação asfalto-borracha em diferentes temperaturas. Outro estudo (BILLITER et al., 1997b) indicou que as propriedades do ligante asfáltico de base afetam as propriedades do asfalto-borracha, em termos de propriedades a baixas temperaturas. Esse estudo indicou redução da rigidez na fluência e aumento da taxa de relaxação com o tempo de interação, o que implica em melhoria das propriedades do asfalto-borracha. Para ligantes asfálticos com propriedades a baixas temperaturas ruins, a melhoria de propriedades é praticamente linear com o aumento do tempo de interação. Já para ligantes asfálticos com boas propriedades a baixas temperaturas, após melhorias obtidas na primeira hora de processamento, o tempo de interação apresentou efeito inexpressivo sobre a rigidez.

Billiter et al. (1997c) verificou que a composição dos ligantes asfálticos influenciou significativamente a interação asfalto-borracha. Um ligante asfáltico modificado com óleo aromático interagiu melhor com a borracha que os demais ligantes asfálticos empregados, apresentando maior viscosidade complexa, a 60°C e 1 rad/s, maior suscetibilidade térmica na faixa de temperaturas em que ocorre deformação permanente, e menor rigidez a baixas temperaturas, em particular no início do período de interação. Segundo os autores, os óleos aromáticos são capazes de interagir com a borracha a uma taxa maior que a de ligantes asfálticos mais consistentes, promovendo a modificação do ligante asfáltico mais rapidamente. No entanto, para tempos maiores, o ligante asfáltico com alto teor de óleo aromático apresentou taxas de dissolução da borracha e de aumento da viscosidade complexa semelhantes aos demais. A taxa de desenvolvimento da suscetibilidade térmica e da rigidez desse ligante asfáltico também foi inferior aos demais, para tempos de interação maiores.

Borracha moída. As borrachas moídas disponíveis comercialmente são obtidas da trituração de pneus inservíveis, normalmente sem uma prévia seleção do tipo de pneu. Esse procedimento, associado ao fato de diversos tipos de borrachas serem empregados na composição de um mesmo tipo de pneu, em proporções diferentes para diferentes tipos de pneu, tornam a borracha moída um material bastante heterogêneo em termos do tipo de borracha presente. Além disso, as borrachas moídas também se distinguem pelas características adquiridas durante os diferentes processos de trituração. Tanto as

propriedades químicas quanto físicas da borracha moída (OLIVER, 1981) afetam as propriedades do asfalto-borracha.

A borracha moída de pneus pode ser obtida de duas fontes, basicamente: (a) pneus automotivos: que podem ser pneus inteiros, de veículos de passeio, caminhões e ônibus, ou apenas as bandas de rodagem, de pneus de veículos de passeio, caminhões e ônibus e (b) pneus de veículos fora-de-estrada: equipamentos pesados e aviões. A borracha obtida da banda de rodagem é mais rígida que a borracha das paredes dos pneus e, segundo Takallou e Takallou (1991) é um produto mais uniforme que a borracha obtida da trituração de pneus inteiros.

Segundo Roberts e Lytton (1987), o método de trituração da borracha afeta significativamente a incorporação da borracha ao ligante asfáltico e as propriedades do asfalto-borracha obtido. Atualmente existem quatro métodos de trituração da borracha de pneus descartados (HEITZMAN, 1992a): processo “crackermill”, processo “granulator”, processo “micromill” e processo criogênico. Os três primeiros são realizados a temperatura ambiente e o último a temperaturas baixas, com emprego de nitrogênio líquido. Cada método fornece partículas de borracha com características específicas. As principais características desses métodos são (WEST et al., 1998):

- processo *crackermill*: é, atualmente, o método mais comum para a produção de borracha moída. A trituração da borracha é controlada pela distância entre tambores e suas velocidades relativas. O tamanho das partículas é reduzido ao forçar a passagem do material por tambores rotativos de aço corrugado. Esse processo gera partículas de forma irregular, cujo tamanho varia de 4,8 a 0,42 mm, com grande área superficial;
- processo *granulator*: nesse processo chapas metálicas rotativas cortam finas camadas dos pneus, resultando partículas de forma cúbica uniforme, com tamanho variando de 9,5 a 2,0 mm, com baixa área superficial;
- processo *micromill*: esse processo reduz a borracha a partículas muito finas, com tamanho variando de 0,42 a 0,075 mm. As partículas de borracha são misturadas com água para produzir uma pasta, que é forçada contra um disco abrasivo rotativo para reduzir o tamanho das partículas. No final do processo, essa pasta é secada para compor o produto final;
- processo criogênico: a borracha é imersa em um banho de nitrogênio líquido (entre -90 e -200°C), que a torna mais quebradiça. Abaixo de -60°C, a borracha se torna frágil e pode ser triturada no tamanho desejado. A partícula resultante apresenta faces planas, com pequena área superficial.

O Departamento de Transportes do Estado da Flórida, por exemplo, especifica o uso, em misturas asfálticas, de borracha moída obtida por processos nos quais a trituração ocorra à temperatura ambiente. Esse requisito está baseado em recomendações de especialistas e nas conclusões de estudos locais com asfalto-borracha e de sua aplicação na construção de rodovias (WEST et al., 1998). A

hipótese implícita é que a textura irregular das partículas de borracha obtidas por métodos aplicados à temperatura ambiente proporciona maiores taxas de reação e ligantes asfálticos de maior consistência e com maior estabilidade à estocagem. Por outro lado, suspeita-se que as partículas vítreas e angulares obtidas pelo processo criogênico apresentem menores taxas de reação e produzam asfaltos-borracha com menores viscosidades e mais propensos à separação.

West et al. (1998) conclui, com base em um estudo sobre a influência do processo de trituração da borracha nas características do asfalto-borracha, que qualquer um dos processos acima tem efeito expressivo na forma, na textura e em certas propriedades físicas das partículas de borracha e esses fatores, por sua vez, influenciam as características exigidas do asfalto-borracha para aplicações em camadas asfálticas drenantes. A textura das partículas tem efeito distinto sobre a viscosidade dos asfaltos-borracha. Borrachas com maior área específica e forma mais irregular proporcionam ligantes asfálticos com maior viscosidade. Ensaio de separação indicaram que as borrachas obtidas pelo processo criogênico separam mais e que as obtidas pelo processo *micromill* separam menos. Oliver (1981) verificou que borracha produzida por processo criogênico, que gera partículas com superfícies lisas, não é tão reativa quanto as partículas irregulares produzidas por processos de trituração a temperatura ambiente. O processo criogênico parece fornecer borracha moída com melhores propriedades quando a matéria-prima é borracha natural, uma vez que asfaltos-borracha obtidos com borracha natural moída por processo criogênico apresentam maior recuperação elástica que os obtidos com borracha sintética moída por esse mesmo processo.

Segundo Abdelrahman (1996), o método de trituração da borracha é um procedimento que impõe grande variabilidade à borracha moída, o que justifica a realização de estudos que investiguem o efeito do método de trituração sobre as propriedades da borracha. Com uma maior compreensão da influência das características da borracha triturada sobre as propriedades do asfalto-borracha obtido, seria possível, por exemplo, processar uma borracha com baixas taxas de inchamento, de forma a obter um material com grande área superficial. Esse material poderia apresentar maior reatividade a temperaturas de interação mais baixas e uma degradação retardada para temperaturas de interação mais altas.

Oliver (1981) verificou que a morfologia das partículas se mostrou um fator importante sobre as propriedades elásticas dos asfaltos-borrachas avaliados no seu estudo. O autor verificou uma forte correlação entre a porosidade da borracha (relacionada com a densidade real da partícula) e a recuperação elástica do ligante asfáltico. Quanto mais irregular e porosa a superfície da partícula, menor a densidade, maior a área superficial e maior a recuperação elástica. O tipo de borracha afeta as propriedades de superfície da borracha moída, mesmo para um mesmo processo de trituração. Oliver (1981) mostrou que o mesmo processo de trituração produz borracha moída com diferentes propriedades de superfície quando aplicado a diferentes tipos de borracha. Oliver (1981) aponta que porcentagens menores de borracha poderiam ser empregadas na produção de asfaltos-borracha de boa qualidade, se

fossem empregadas borrachas de menor densidade real, mas que as condições de processamento podem ser mais importantes, especialmente em se tratando de asfaltos-borracha com teores altos de borracha natural. Já Abdelrahman (1996) constatou que a área superficial de partículas de mesmo tamanho, mas de diferentes tipos de borracha, não é significativamente diferente e é praticamente insignificante sobre o desenvolvimento de propriedades do asfalto-borracha.

O tipo de borracha (sintética ou natural) também afeta as propriedades do asfalto-borracha. Oliver (1981) constatou que a borracha natural tende a ser superior à borracha sintética, em termos de recuperação elástica do asfalto-borracha, e que a borracha sintética é mais estável que a natural em relação aos efeitos de tempo e de temperatura de processamento. A borracha natural tende a degradar a temperaturas mais baixas que a borracha sintética, para o mesmo tempo de processamento. Estudos mais antigos indicavam que os pneus de caminhão são ricos em borracha natural, ao passo que pneus de veículos de passageiros são ricos em borracha sintética (OLIVER, 1981). Relatórios e estudos mais recentes indicam que as diferenças entre esses tipos de pneus diminuíram (HEITZMAN, 1992b).

Stroup-Gardiner et al. (1993) verificaram que a borracha de pneus de veículos de passeio provocou aumento maior da viscosidade que o gerado pela borracha de pneus industriais, para o mesmo tipo de ligante asfáltico. Apesar disso, as viscosidades obtidas pela adição de borracha de pneus industriais são menores que as obtidas pela adição de borracha de pneus de veículos de passeio. Com base no conceito geral de que o aumento da viscosidade indica maior compatibilidade entre a borracha e o ligante asfáltico, pode parecer, à primeira vista, que borrachas de pneus de carros sejam mais compatíveis com o ligante asfáltico. No entanto, é mais provável que a borracha de pneus industriais, com maior porcentagem de borracha natural, apresente uma maior tendência a dissolver que inchar quando incorporada ao ligante asfáltico. Isto levaria a uma cadeia polimérica mais uniforme e estruturada com maior rapidez. Os autores colocam esta observação como hipótese a ser testada por meio de ensaios mais sofisticados como o de cisalhamento em regime oscilatório.

Frantzis (2004) estudou a difusão do ligante asfáltico nas partículas de borracha e verificou que a borracha moída obtida de pneus de caminhão, com maior porcentagem de borracha natural, absorvem mais frações leves do ligante asfáltico que borrachas provenientes de pneus de veículos de passeio, que apresentam maior porcentagem de borracha sintética.

Abdelrahman (1996) e Abdelrahman e Carpenter (1999) concluíram que o tipo de borracha implica em efeitos distintos sobre o comportamento do asfalto-borracha. Segundo os autores, esses efeitos são mais significativos a temperaturas de interação intermediárias e altas, nas quais a degradação é mais ativa que nos estágios iniciais da interação, em que o inchamento é a atividade predominante. Borracha de diferentes tipos estarão em diferentes estágios de interação quando submetidas às mesmas condições de processamento.

A literatura indica contradições em relação ao efeito do tamanho da partícula sobre as propriedades do asfalto-borracha. Oliver (1981) concluiu que a recuperação elástica tende a aumentar quando se emprega borrachas mais finas. Chehovits et al. (1982) mostraram que borrachas mais grossas são mais sensíveis ao teor de borracha ou ao tipo de ligante asfáltico. Frobel et al. (1978)² *apud* Abdelrahman (1996) verificaram que borrachas mais finas produzem ligantes asfálticos com maior ductilidade que os produzidos com partículas grossas e que a dureza (toughness) aumenta com a redução do tamanho das partículas. Lalwani et al. (1982) relatam que a dureza diminui com a redução do tamanho das partículas e que o tamanho das partículas não tem efeito sobre a recuperação elástica. Navarro et al. (2004) processaram asfaltos-borracha de diferentes tamanhos de partículas, a 180°C, por 90 min, e verificaram que partículas mais grossas de borracha proporcionam ligantes asfálticos com valores de G' e G'' inferiores aos proporcionados por borrachas mais finas a temperaturas baixas e superiores a temperaturas mais altas, o que implica em ligantes asfálticos com melhores características de rigidez e de relaxação de tensões e de resistência à deformação. Navarro et al. (2004) também verificaram que a suscetibilidade térmica dos ligantes asfálticos diminui e que a viscosidade aparente, medida a uma mesma temperatura, aumenta quando se emprega partículas mais grossas.

Conforme constatado por Navarro et al. (2004), a adição de borracha altera o comportamento newtoniano do ligante asfáltico, tornando-o pseudoplástico. Esse efeito é acentuado a temperaturas de ensaio mais elevadas. Para uma dada temperatura, a viscosidade do asfalto-borracha aumenta com o diâmetro das partículas, especialmente a taxas de cisalhamento baixas. Aplicando o modelo de Sisko, os autores verificaram que a consistência (k_s) do ligante asfáltico diminui com a temperatura, mas aumenta, para uma mesma temperatura, com o aumento do tamanho das partículas. O índice de cisalhamento (n) diminui com o aumento da temperatura de ensaio e do tamanho das partículas de borracha. Navarro et al. (2004) também verificaram que a viscosidade a baixas taxas, para um mesmo teor de borracha, aumenta com o aumento do tamanho das partículas.

A estabilidade à estocagem, avaliada por meio de um índice de estabilidade à estocagem (relação entre a viscosidade complexa a 52°C a uma dada distância do fundo do tubo e a viscosidade complexa de um asfalto-borracha não submetido à estocagem), diminui com o aumento da temperatura de estocagem e do tamanho das partículas (NAVARRO et al., 2004). Borrachas mais grossas provocam redução mais acentuada de G' e de G'' a temperaturas baixas (-10°C) (NAVARRO et al., 2002).

Não são constatadas tendências claras a respeito do efeito do tamanho das partículas sobre a taxa de reação. No estudo realizado por Billiter et al. (1997b), borrachas mais finas se mostraram mais efetivas quando os ligantes asfálticos são avaliados por meio de propriedades a baixas temperaturas. Acredita-se que a maior área superficial possa aumentar a capacidade das partículas incharem. Buckly e Berger (1962) verificaram que o tempo necessário para a partícula de borracha inchar

² FROBEL, R. et al. (1978). Laboratory and Field Development of Asphalt-rubber for use as Waterproof Membrane. Report ADOT-RS-15(164). Arizona Department of Transportation.

aumenta com o quadrado do raio da partícula. Segundo Rouse (1994)³ *apud* Abdelrahman (1996), partículas mais finas requerem muito pouco tempo para reação, por exemplo, partículas de borracha passando na #80 requerem em torno de 1 min para reagir com um AC-30 a 163°C. Esse autor apresenta uma fórmula para descrever o tempo de reação em função do tamanho da partícula e aponta que partículas mais finas proporcionam modificação mais rápida do ligante asfáltico que partículas mais grossas.

Embora não seja uma propriedade relativa ao material, a porcentagem de borracha tem efeito altamente significativo nas propriedades do asfalto-borracha. Hanson e Duncan (1995) caracterizaram o efeito do teor e do tamanho das partículas sobre as propriedades do asfalto-borracha, empregando ensaios Superpave, e verificaram que o teor de borracha tem o efeito altamente significativo. Stroup-Gardiner et al. (1993) indicam que o aumento da viscosidade do asfalto-borracha é diretamente proporcional à quantidade de borracha adicionada, independentemente do tipo. Segundo esses mesmos autores, teores altos de borracha intensificam o comportamento não-newtoniano do asfalto-borracha.

Abdelrahman (1996) indica que o teor de borracha é um fator efetivo que controla o desenvolvimento das propriedades do asfalto-borracha. Concentrações mais altas de borracha têm efeito maior sobre a matriz e a fase líquida do ligante asfáltico. Porcentagens maiores de borracha aumentam a quantidade de óleos do ligante asfáltico absorvida pelas partículas de borracha, tornando a fase líquida mais espessa, e congestionam a matriz do ligante asfáltico com partículas inchadas de borracha. Ao mesmo tempo em que o teor de borracha aumenta a modificação do asfalto-borracha, também produz um material mais sensível a temperaturas de interação altas, em virtude da degradação das partículas inchadas.

Abdelrahman (1996) verificou que o aumento da concentração de borracha não afeta as condições de interação necessárias para o desenvolvimento de G^* e de δ para nenhum dos tipos de borracha testados, em comparação a baixos teores de borracha. Oliver (1981) verificou aumento da recuperação elástica praticamente linear com o teor de borracha. Billiter et al. (1997c) verificou aumento da viscosidade complexa e melhoria da suscetibilidade térmica nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente. Billiter et al. (1997a) verificou que a dissolução das partículas diminui para teores mais altos de borracha e que o aumento do teor de borracha provocou aumento da viscosidade complexa e redução do ângulo de fase, nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente, aumento da viscosidade aparente, nas temperaturas de usinagem e de compactação, e redução da rigidez a temperaturas baixas.

³ ROUSE, M. (1994). Application of crumb rubber modifiers (CRM) in asphaltic materials. Presented in the Meeting of the American Chemical Society, Rubber Division, Chicago, Illinois.

Abdelrahman e Carpenter (1999) estudaram o mecanismo de interação entre ligante asfáltico e borracha, ao longo do período de interação de 3h, empregando quatro tipos de borracha (BLEND, SBR, NR e CRYOG) e duas composições granulométricas diferentes (material fino, passando na #60 e retido na #80 e um material grosso tipo 30-40), sob três níveis de temperatura de mistura (160, 200 e 240°C). Dentre as borrachas utilizadas, três são obtidas de processos de trituração a temperatura ambiente (BLEND, SBR e NR) e uma obtida por processo criogênico (CRYOG). A borracha tipo BLEND é oriunda de pneus de caminhão, correspondente a uma combinação de borrachas natural e sintética. SBR é obtida de pneus de carros de passageiros e é composta principalmente por borracha sintética. NR é obtida da banda de rodagem de pneus de veículos fora-de-estrada, sendo a maior porcentagem de borracha natural. CRYOG é um material composto de pneus de diversos tipos. Foram preparadas amostras de 500g, não sendo empregada agitação. Ensaio de módulo complexo e ângulo de fase, a 52°C, de rigidez na flexão e de módulo de relaxação a -18°C foram empregados na caracterização dos asfaltos-borracha.

Segundo Abdelrahman e Carpenter (1999), na temperatura de 160°C, para os quatro tipos de borracha, o inchamento se processa durante todo o período de interação. Embora sejam verificadas diferenças no desenvolvimento das propriedades avaliadas (G^* e δ) em função dos diferentes tipos de borracha, o efeito desses materiais não é significativamente diferente, porque ainda estão sofrendo inchamento. A 200°C, o efeito do tipo de borracha se destaca. Para as borrachas mais finas, o inchamento ocorreu no início do processo de interação. As borrachas BLEND e SBR incham pelos primeiros 20 min, sendo notado aumento de G^* , e em seguida a degradação supera o inchamento e G^* diminui. As borrachas tipo NR e CRYOG apresentaram inchamento ao longo de todo o período de processamento. O ângulo de fase indica um componente elástico crescente ao longo do tempo, indicando que a despolimerização acelerada, que provoca queda de G^* , não afeta o desenvolvimento de um menor ângulo de fase. O desenvolvimento de G^* a 240°C é similar para todos os tipos de borracha, indicando que o inchamento ocorre rapidamente e que a degradação é o fenômeno predominante ao longo do período de interação. As borrachas BLEND e SBR apresentaram ângulo de fase constante, que é maior que os valores obtidos a 200°C, indicando perda da modificação. A borracha CRYOG sofre aumento do ângulo de fase ao longo do período de interação, indicando aumento do componente viscoso do módulo.

Os resultados para a borracha NR apontam sua resistência a alterações das propriedades elásticas por causa da temperatura de processamento. Apenas a 280°C é verificada diminuição do componente elástico do ligante asfáltico. Nessa temperatura, a modificação inicial ocorre rapidamente, mas também é perdida rapidamente. Existe uma temperatura, dependendo do tipo de borracha, acima da qual o desenvolvimento de δ é invertido, isto é, δ aumenta, tendendo a estabilizar com o tempo.

Abdelrahman e Carpenter (1999) concluem que a temperatura de processamento tem grande influência sobre a natureza do processo de interação asfalto-borracha. Para temperaturas baixas, em torno de 160°C, a interação se dá, basicamente, pelo inchamento das partículas de borracha em

virtude da absorção de frações leves do ligante asfáltico. Para temperaturas muito altas, em torno de 240°C ou acima, a interação se dá basicamente por despolimerização e desvulcanização das partículas de borracha, o que é verificado para todos os tipos de borracha, embora sob diferentes taxas e magnitudes. Para a temperatura de 200°C, as diferentes borrachas apresentam estágios diferentes de interação, mesmo expostas às mesmas condições de processamento. Diferenças de densidade de ligações cruzadas das cadeias poliméricas dos materiais seria uma explicação possível para essas diferenças. As interações, a 200°C, das borrachas tipo NR e CRYOG indicam que é possível que haja uma temperatura de interação na qual o efeito da modificação seja otimizado.

Com relação ao efeito do tamanho das partículas de borracha sobre a interação asfalto-borracha, Abdelrahman e Carpenter (1999) identificaram dois tipos de modificação: da matriz asfáltica e da fase líquida do ligante asfáltico. A modificação da matriz asfáltica é controlada pelo mecanismo de inchamento e é fortemente afetada pelo tamanho das partículas de borracha. Diferentes tamanhos de partícula estão em diferentes estágios de interação, especialmente porque as partículas finas alcançam o estado de inchamento máximo mais rapidamente que as partículas grossas e despolimerizam antes.

A modificação da fase líquida (ABDELRAHMAN e CARPENTER, 1999) é controlada pelas trocas de componentes entre o ligante asfáltico e a borracha e também é afetada pelo tamanho das partículas. Em virtude da maior área específica, as partículas finas absorvem mais componentes do ligante asfáltico em um período de tempo mais curto que o exigido pelas partículas grossas, tornando a fase líquida mais espessa. Quando as partículas de borracha sofrem uma degradação expressiva, durante um período de tempo suficiente a alta temperatura, a fase líquida do ligante asfáltico composto de borrachas mais finas gera um ligante asfáltico mais rígido com um componente elástico maior em relação a um asfalto-borracha composto com borrachas mais grossas.

Sob baixas temperaturas de interação (ABDELRAHMAN e CARPENTER, 1999), o inchamento é o principal mecanismo de interação. As partículas finas incham mais rapidamente e desenvolvem maior modificação do ligante asfáltico. Em temperaturas intermediárias, a taxa de inchamento aumenta, tanto para partículas mais finas quanto para as mais grossas, em relação às taxas de inchamento sob temperaturas baixas. As partículas finas alcançam o inchamento máximo antes das grossas. Este aumento da taxa de inchamento com a temperatura também é apontado por Green e Tolonen (1977)¹ *apud* Abdelrahman (1996).

A 200°C, as partículas grossas desenvolvem maiores valores de G^* que as partículas finas, em razão de dois fatores que afetam a matriz asfáltica: (1) partículas grossas apresentam maior resistência ao escoamento que partículas finas e (2) partículas grossas apresentam maior extensão de inchamento que partículas finas (ABDELRAHMAN e CARPENTER, 1999). O máximo inchamento possível é limitado pela temperatura de processamento, segundo Green e Tolonen (1977)¹ *apud* Abdelrahman (1996). Como as partículas finas alcançam o inchamento máximo antes, elas despolimerizam antes e o efeito do inchamento e da degradação sobre a estrutura do ligante asfáltico é menor para partículas finas que para

partículas grossas. Este efeito, no caso de materiais mais grossos, pode ser notado pela incidência de valores maiores de G^* . No caso de materiais finos, este efeito se expressa pela diminuição do inchamento com o aumento da temperatura de processamento.

O efeito da degradação, a 240°C, sobre os dois tamanhos de partículas estudados por Abdelrahman e Carpenter (1999) pode ser percebido pela diferença nos níveis de modificação causados pelo material mais grosso e pelo material mais fino. A borracha mais grossa absorve menos componentes leves do ligante asfáltico que a mais fina. Quando a borracha grossa despolimeriza, a modificação do ligante asfáltico se dá especialmente pela fase líquida, que é menos espessa que a originada pela borracha fina, e, assim, as propriedades do material grosso são reduzidas a níveis inferiores às do material fino. Para temperaturas mais altas, as partículas grossas alteram as propriedades do ligante asfáltico mais que as partículas finas, com mais efeito sobre a rigidez da matriz asfáltica, por causa da maior resistência ao fluxo imposta pelas partículas grossas.

As partículas finas (ABDELRAHMAN e CARPENTER, 1999), por tornarem a fase líquida mais espessa, alteram as propriedades do ligante asfáltico mais do que o fazem as partículas grossas. Embora a rigidez da matriz asfáltica seja reversível por causa da despolimerização, a rigidez da fase líquida não é. Esta natureza das partículas grossas as torna mais sensíveis à temperatura e as faz alcançar um nível maior de modificação que as partículas finas, que, neste estudo, mostraram propriedades mais estáveis. Essa diferença no nível de modificação entre os dois tamanhos de partícula é maior em materiais mais reativos (BLEND e SBR) que em materiais menos reativos (NR e CRYOG).

Em termos de propriedades a baixas temperaturas, o estudo de Abdelrahman (1996) apontou que a modificação obtida nas propriedades medidas a -18°C é limitada perante a modificação obtida para as propriedades a 52°C. O tipo e a concentração de borracha são fatores que apresentam efeito menos significativo sobre as propriedades a baixas temperaturas, quando testadas para longos períodos de interação. Borrachas mais finas tendem a ser mais efetivas na modificação de propriedades a baixas temperaturas que borrachas mais grossas. Billiter et al. (1997b) e Billiter et al. (1997c) observam efeito positivo da adição de borracha sobre as propriedades reológicas a baixas temperaturas. A rigidez diminui e a taxa de relaxação aumenta proporcionalmente ao teor de borracha. Partículas mais finas de borracha proporcionaram melhorias mais significativas sobre essas propriedades que borrachas mais grossas. Os benefícios obtidos foram mais destacados para os ligantes asfálticos de base com piores propriedades a baixas temperaturas.

3.3.2. *Variáveis de processamento*

Como já apontado, os dois principais fenômenos que ocorrem durante a interação entre borracha e ligante asfáltico são o inchamento e a despolimerização. A Figura 3.2 ilustra a progressão

desses dois fenômenos, quando controlados pela temperatura e pelo tempo de processamento. Nos primeiros instantes da reação, o fenômeno predominante é o inchamento. O inchamento pode predominar ao longo de todo o período de interação, caso a temperatura de processamento seja baixa (em torno de 160°C, por exemplo). Para temperaturas mais altas, o inchamento continuará até o ponto em que começa a ocorrer a despolimerização da borracha. Para temperaturas elevadas, da ordem de 240°C, por exemplo, o inchamento ocorre nos primeiros instantes da interação apenas, sendo a despolimerização o fenômeno predominante durante a maior parte do tempo de processamento. A Figura 3.3 ilustra o efeito da temperatura e do tempo sobre a modificação de asfaltos-borracha, avaliada por meio de ensaio de viscosidade. Temperaturas de interação mais elevadas resultam em maior inchamento inicial e, conseqüentemente, maiores viscosidades. No entanto, a despolimerização pode ocorrer, a partir de um certo tempo de interação, provocando a queda da viscosidade.

Figura 3.2. Fenômenos verificados no desenvolvimento da interação asfalto-borracha. [Adaptado de Abdelrahman (1996)]

Figura 3.3. Monitoramento da viscosidade durante o desenvolvimento da interação asfalto-borracha. [Adaptado de Abdelrahman (1996)]

O efeito da temperatura sobre a taxa de inchamento é um elemento fundamental no entendimento da interação asfalto-borracha. Green e Tolonen (1977)¹ *apud* Abdelrahman (1996) adotaram um conceito de variação da energia livre e concluíram que a temperatura tem dois efeitos sobre o processo de interação. O primeiro efeito se dá sobre a taxa de inchamento das partículas de borracha. À medida que a temperatura aumenta, por exemplo, de 160 para 200°C, a taxa de inchamento aumenta. O segundo efeito se dá sobre o tempo necessário para ocorrer o inchamento. À medida que a temperatura aumenta, o tempo de inchamento diminui. Na Figura 3.3, temperaturas de interação mais elevadas produzem valores iniciais de viscosidade mais altos, em virtude das altas taxas de inchamento, em relação a temperaturas de interação mais baixas. A despolimerização, por sua vez, ocorre mais rapidamente a temperaturas mais elevadas, provocando a redução da viscosidade.

Lalwani et al. (1982) verificaram que a elasticidade do asfalto-borracha foi reduzida a um terço do valor inicial, quando a temperatura de processamento foi elevada de 200 para 300°C, ao passo que não foram verificadas diferenças significativas quando a temperatura passou de 150 para 200°C. Esse autor também relata que a variabilidade em ensaios realizados com asfaltos-borracha produzidos a temperaturas mais elevadas é maior que a verificada para asfaltos-borracha produzidos sob temperaturas relativamente mais baixas.

Chehovits (1993)⁴ *apud* Abdelrahman (1996) relata que os asfaltos-borracha normalmente mantêm suas propriedades pelas primeiras 24 h, quando processados a 177°C. Sob temperaturas mais altas, os asfaltos-borracha começam a despolimerizar no período de 3 a 6 h, em tal extensão que suas propriedades físicas sejam afetadas. O efeito do tempo de processamento varia de acordo com o tipo de borracha, sendo que as borrachas sintéticas se mostraram mais estáveis. Ensaio de viscosidade aparente, para temperaturas de interação de 163 e 177°C, indicaram aumento da viscosidade com o tempo, até aproximadamente 6 h. Os valores de viscosidade medidos a 24 h eram menores que os obtidos a 6 h. Para uma temperatura mais baixa (149°C), a viscosidade a 24 h resultou maior que a 6 h, indicando interação continuada. Os resultados indicaram que aquecimento durante 24 h a 149°C não proporcionou propriedades em valores tão altos quanto 90 min de interação a 177°C. Valores mais altos de viscosidade, de penetração, de resiliência, de ponto de amolecimento e de ductilidade são obtidos quando a temperatura é elevada de 149 para 177°C.

Abdelrahman (1996) e Abdelrahman e Carpenter (1999) concluíram, acerca do efeito da temperatura e do tempo de processamento sobre o desenvolvimento de propriedades fundamentais (G^* e δ), medidas a 52°C, que a temperatura de interação controla os dois principais mecanismos do processo de interação: o inchamento e a degradação (despolimerização e desvulcanização). A temperatura de interação afeta a interação asfalto-borracha controlando o estágio no qual a degradação supera o inchamento. Para uma dada mistura, temperaturas baixas de interação resultam em um inchamento

⁴ CHEHOVITS, J. (1993). Binder desing procedures – session 9.0. *Crumb Rubber Modifier Workshop Notes*, Federal Highway Administration.

progressivo que pode se estender por períodos longos de interação, ao passo que temperaturas altas resultam em inchamento por um período curto, seguido pela degradação da borracha. Temperaturas mais elevadas reduzem os benefícios do inchamento das partículas de borracha sobre a matriz do ligante asfáltico à medida que o material degrada. Esses autores concluíram também que o efeito do tempo de interação é função da temperatura. Dois estágios principais do desenvolvimento das propriedades do asfalto-borracha podem ser definidos: um inicial, ou de curta duração, que dura de 30 a 40 min e um posterior, ou de longo prazo, que dura algumas horas. A maior parte da modificação se dá na fase inicial, ocorrendo estabilização das propriedades na segunda fase. A extensão desse período inicial varia com as propriedades da borracha, como tipo e tamanho das partículas.

Billiter et al. (1997b) observaram que a rigidez a baixas temperaturas diminui ligeiramente com o tempo de interação, embora tenham considerado períodos de tempo maiores, com coleta de amostras a 3, 6, 12, 24, 36 e 48h. É importante ressaltar que os materiais não foram envelhecidos para realização dos ensaios a temperaturas baixas. Esses autores verificaram aumento da viscosidade complexa a 60°C e 1 rad/s com o tempo de interação e redução da viscosidade aparente com o tempo. Os autores justificam a redução da viscosidade aparente e da rigidez em função da redução do diâmetro das partículas, provocada pela desvulcanização e despolimerização da borracha.

Billiter et al. (1997c) verificaram que maiores velocidades de agitação facilitaram a interação da borracha com o ligante asfáltico. Resultados indicaram que o percentual de borracha dissolvida foi maior para um período de 2 a 3 h, a 1550 rpm, que para um período de 48 a 500 rpm. A maior velocidade de agitação provoca maior inchamento das partículas de borracha, facilitando a interação. A taxa de redução da rigidez a baixas temperaturas é maior para maiores velocidades de agitação. Os autores indicam que a digestão a taxas de cisalhamento mais altas por um período menor de tempo pode produzir asfaltos-borracha com propriedades similares às de um asfalto-borracha produzido a taxas de cisalhamento mais baixas por um período maior de tempo. Considerando que a energia de cisalhamento seja aproximadamente igual ao quadrado da velocidade de agitação, pode-se estimar, grosseiramente, que o tempo de interação seria reduzido de nove vezes se se triplicasse a velocidade de agitação.

Billiter et al. (1997c) também verificaram que o aumento da temperatura de digestão facilita expressivamente a interação entre a borracha e o ligante asfáltico. Quanto maior a temperatura de cura, maior a quantidade de borracha dissolvida, em função da despolimerização e da desvulcanização. Os autores verificaram que as propriedades reológicas dos asfaltos-borracha são melhoradas à medida que se obtêm maiores taxas de dissolução. Esses autores mostraram que ao se empregar maiores velocidades de agitação, temperaturas e tempos de processamento, é possível obter asfaltos-borracha com viscosidades menores e melhores propriedades a baixas temperaturas que as obtidas para níveis mais baixos dessas variáveis. É importante ressaltar que, nesse caso também, as amostras não foram envelhecidas para realização dos ensaios a temperaturas baixas.

Frantzis (2004) estudou a difusão do ligante asfáltico nas partículas de borracha e verificou que a concentração de frações leves é maior na periferia das partículas de borracha e que a concentração aumenta com o tempo de imersão. O autor verificou que o tempo para total saturação, de partículas com diâmetro nominal de 600 μm (#30) a 180°C, foi de aproximadamente 60 h.

Airey et al. (2002) estudou a difusão de ligante asfáltico modificado com SBS nas partículas de borracha (de 6 a 9 mm) e observou os resultados dispostos nas Figuras 3.4 e 3.5. Observa-se, na Figura 3.4, que o inchamento aumenta com o tempo mas a uma taxa gradualmente menor, indicando uma tendência logarítmica. Singleton et al. (2000) também verificaram que o inchamento, em condições similares às adotadas por Airey et al. (2002), segue uma lei aproximadamente logarítmica.

O comportamento observado na Figura 3.4 indica que o inchamento diminui à medida que se aumenta a proporção de borracha. O inchamento máximo, indicado pelo aumento da massa, parece alcançar um valor máximo de aproximadamente 110%, após 725 h de digestão, para as menores concentrações de borracha (0,125, 0,17 e 0,25). Isso pode ser um indicativo de que existe um limite de inchamento, em termos da quantidade de frações leves do ligante asfáltico que a borracha é fisicamente capaz de absorver, como uma proporção de sua própria massa. Embora haja mais frações leves disponíveis para absorção, o aumento máximo da massa nesse tipo de borracha é aproximadamente 110% a 155°C. Dito de outra forma: dado que exista uma quantidade suficiente de frações leves do ligante asfáltico disponível para absorção, a borracha vai inchar até aproximadamente 110% de sua massa inicial.

Figura 3.4. Aumento percentual com o tempo de cura da massa das partículas de borracha em diferentes concentrações de ligante asfáltico modificado com SBS, a 155°C. [Adaptado de Airey et al. (2002)]

A Figura 3.5 apresenta os mesmos dados em termos de porcentagem de ligante asfáltico disponível que é absorvido pela borracha. Pode-se observar que, para a maior concentração de borracha, a quantidade de frações leves absorvidas aumenta com o tempo, mas se estabiliza em torno dos 65%. Isso indica que as partículas de borracha são capazes de absorver apenas certas frações do ligante asfáltico, provavelmente as mais leves. A Figura 3.6 mostra a relação entre a habilidade da borracha de inchar até sua capacidade máxima e a disponibilidade de ligante asfáltico para permitir que o inchamento ocorra. Nas primeiras 6 h, as diferentes concentrações de borracha demonstram inchamento equivalente, em virtude da grande quantidade de ligante asfáltico disponível para absorção. No entanto, com o desenvolvimento da interação com o tempo, a quantidade de ligante asfáltico disponível começa a influenciar o potencial de inchamento da borracha, resultando na redução do aumento percentual de massa à medida que a concentração de borracha aumenta. Isso é destacado para altas concentrações de borracha e para longos períodos de cura.

Figura 3.5. Absorção de ligante asfáltico modificado com SBS, a 155°C, em função do tempo, para diferentes concentrações de borracha. [Adaptado de Airey et al. (2002)]

As Figuras 3.7 e 3.8 (AIREY et al., 2002) ilustram o comportamento de ligantes asfálticos residuais modificados com SBS após a digestão da borracha. A absorção de frações leves do ligante asfáltico pelas partículas de borracha apresenta efeito significativo sobre o comportamento reológico do ligante asfáltico residual. A frequências altas, em que a resposta é governada principalmente pelo ligante asfáltico, observa-se aumento progressivo da rigidez e do ângulo de fase com o tempo de digestão. A frequências baixas, em que predomina o efeito do polímero, verifica-se pouco efeito do tempo de digestão sobre a rigidez e redução progressiva do ângulo de fase com o tempo de digestão.

Figura 3.6. Relação entre o aumento percentual em massa das partículas de borracha curadas a diferentes concentrações de ligante asfáltico modificado com SBS, a 155°C, e o percentual de ligante asfáltico absorvido. [Adaptado de Airey et al. (2002)]

Figura 3.7. Curvas-mestre de G^* do ligante asfáltico residual, modificado com polímero SBS, na temperatura de referência de 35°C. [Adaptado de Airey et al. (2002)]

3.3. Os ensaios da especificação Superpave na caracterização do asfalto-borracha

Antes do SHRP, a caracterização do asfalto-borracha vinha sendo efetuada por meio de ensaios, na sua maioria, de propriedades reológicas empíricas. O monitoramento das características do

asfalto-borracha utilizando essas propriedades não permite relacionar as características dos materiais e as variáveis de processo ao desempenho do asfalto-borracha em pista. As variações nas propriedades empíricas podem não explicar corretamente as variações ocorridas nas propriedades relacionadas ao desempenho. Resultados inconsistentes, quando ensaios diferentes são empregados, ou mesmo contraditórios, prejudicam o entendimento do mecanismo pelo qual ligante asfáltico e borracha interagem (ABDELRAHMAN e CARPENTER, 1999).

Figura 3.8. Curvas-mestre de δ do ligante asfáltico residual, modificado com polímero SBS, na temperatura de referência de 35°C. [Adaptado de Airey et al. (2002)]

Adelrahman (1996) comenta que a falta de uma compreensão mais ampla dos mecanismos da interação asfalto-borracha se deve, em parte, ao monitoramento de propriedades empíricas durante a produção desse tipo de ligante asfáltico. Algumas pesquisas indicam que ensaios empíricos não são efetivos em apontar tendências para os efeitos do tempo e da temperatura de processamento sobre as propriedades do asfalto-borracha (STROUP-GARDINER et al., 1993; CHEHOVITS et al., 1982 e CHEHOVITS, 1993⁵ apud ABDELRAHMAN, 1996). Na maioria dos casos, ensaios como os de penetração e de ductilidade fornecem conclusões limitadas e não-confiáveis (CHEHOVITS et al., 1982 e CHEHOVITS, 1993⁵ apud ABDELRAHMAN, 1996).

O uso de ensaios da especificação Superpave, no monitoramento da produção do asfalto-borracha, representa um avanço na tarefa de relacionar materiais e variáveis de processo ao desempenho do ligante asfáltico, uma vez que especifica a medida de parâmetros reológicos racionais (ABDELRAHMAN e CARPENTER, 1999). A viscosidade tem sido empregada como indicador da compatibilidade entre ligante asfáltico e borracha (STROUP-GARDINER et al., 1993), uma vez que o

⁵ CHEHOVITS, J. (1993). Binder design procedures – session 9.0. *Crumb Rubber Modifier Workshop Notes*, Federal Highway Administration.

aumento dessa propriedade está associado à reação da borracha com o ligante asfáltico. Abdelrahman e Carpenter (1999) e Billiter et al. (1997c) empregaram propriedades fundamentais como o módulo complexo e o ângulo de fase, a temperaturas elevadas, e a rigidez e o módulo de relaxação, a temperaturas baixas, para monitorar o desenvolvimento da interação asfalto-borracha.

Por ser composto de partículas de borracha inchadas dispersas em um meio líquido, a natureza do asfalto-borracha limita a aplicação direta dos procedimentos de ensaio da especificação Superpave (ABDELRAHMAN, 1996). Segundo essa especificação, a distância entre placas no reômetro de cisalhamento dinâmico deve ser de 1,0 mm para ensaios de deformação permanente e de 2,0 mm para ensaios de fadiga do ligante asfáltico. A distância entre placas deve ser controlada, em função do tamanho das partículas de borracha, de forma que os parâmetros do ensaio não sejam perturbados pela condição de heterogeneidade do asfalto-borracha. Essa tem sido uma preocupação entre pesquisadores (BAHIA e DAVIES, 1994a). Em uma resposta oficial do FHWA (ABDELRAHMAN, 1996), asfaltos-borracha com partículas passando na #60 (250 μm) deveriam ser usados nos ensaios da especificação Superpave. No entanto, a distância entre placas poderia ser alterada para permitir a realização de ensaios de caracterização de asfaltos-borracha com outros tamanhos de partículas. A recomendação usual é que a distância entre placas deve ser de pelo menos quatro vezes o tamanho máximo da partícula de borracha.

A adequação dos procedimentos de envelhecimento do Superpave para envelhecimento de asfalto-borracha é outro ponto duvidoso (ABDELRAHMAN, 1996). Os procedimentos RTFOT e PAV empregam a temperatura e o tempo como fatores de envelhecimento, ao mesmo tempo em que temperatura e tempo também são as variáveis mais importantes na interação asfalto-borracha. Em um estudo sobre ligantes asfálticos modificados por polímeros, foi relatado que a modificação produzida pelo polímero se torna menos destacada após as práticas de envelhecimento RTFOT e PAV (SHASHIDHAR et al., 1995). Aparentemente, pouca literatura está disponível acerca da aplicabilidade dessas práticas de envelhecimento ao asfalto-borracha. Abdelrahman (1996) aponta que os procedimentos para envelhecimento de ligantes asfálticos da especificação Superpave não são aplicáveis ao asfalto-borracha. Segundo esse autor, as propriedades relacionadas ao desempenho de asfaltos-borracha envelhecidos em laboratório podem não ser representativas do desempenho desse tipo de ligante asfáltico em campo.

McGennis (1995) avaliou a aplicabilidade dos ensaios da especificação Superpave para caracterizar asfaltos-borracha e verificou que o comportamento do asfalto-borracha durante o envelhecimento RTFOT é diferente do que ocorre com ligantes asfálticos convencionais. Em alguns casos, o asfalto-borracha tende a formar um filme espesso no fundo do frasco durante o condicionamento, especialmente para teores altos de borracha, impedindo o espalhamento homogêneo do material e a formação do filme na espessura recomendada. Em outros, o frasco não foi recoberto por ligante asfáltico ao longo de todo o seu comprimento, mesmo após os 85 min de condicionamento. Os asfaltos-borracha de menor consistência tenderam a escoar ao longo do perímetro do frasco, sem manter um nível do material no fundo do frasco, como seria com ligantes asfálticos normais. A Figura 3.9 ilustra esses efeitos.

Figura 3.9. Características do envelhecimento RTFOT de asfaltos-borracha com borracha fina.

[Fonte: McGennis (1995)]

No entanto, McGennis (1995) constatou que, fora o comportamento atípico do asfalto-borracha durante o envelhecimento RTFOT, não foram verificados problemas em empregar os métodos de caracterização da especificação Superpave. Em função de dificuldades enfrentadas no envelhecimento de ligantes asfálticos modificados, o procedimento RTFOT modificado foi introduzido por Bahia et al. (2001), a fim de criar condições de ensaio para que o envelhecimento sofrido pelos ligantes asfálticos modificados seja semelhante ao dos convencionais.

Abdelrahman e Carpenter (1999) concluem que o módulo complexo e o ângulo de fase, medidos a temperaturas representativas da faixa de temperaturas altas nas quais ocorrem deformações permanentes significativas em camadas asfálticas, são indicadores apropriados para o monitoramento do desenvolvimento da interação asfalto-borracha. Resultados da pesquisa desses autores apontam que G^* e δ não se desenvolvem pelos mesmos mecanismos de interação. O aumento de G^* se dá principalmente pelo inchamento das partículas. A redução de δ continua durante os estágios iniciais da degradação, indicando que o inchamento não é o único fator que afeta o desenvolvimento do ângulo de fase. O intercâmbio de componentes entre o ligante asfáltico e a borracha nos estágios iniciais da despolimerização e da desvulcanização tornam a fase líquida do ligante asfáltico mais espessa, com um componente elástico maior, o que modifica o ângulo de fase.

O estudo de Abdelrahman e Carpenter (1999) revelou que os ensaios de caracterização viscoelástica podem ser empregados no monitoramento do processo de interação asfalto-borracha. Mesmo assim, os autores ressaltam que ensaios reológicos isoladamente não permitem a obtenção de conclusões definitivas sobre o estado químico da borracha na matriz asfáltica durante o processo de interação. Eles recomendam que pesquisas adicionais relativas aos aspectos químicos da produção do asfalto-

borracha sejam consideradas, especialmente em relação aos fenômenos de despolimerização e de desvulcanização da borracha no ligante asfáltico.

Abelrahman (1996) avaliou o efeito de algumas das variáveis intervenientes sobre a interação asfalto-borracha, a fim de verificar o efeito delas sobre o grau de desempenho do ligante asfáltico. Alterar o PG de um ligante asfáltico de um grau (6°C para mais ou para menos) implica na redução de aproximadamente 50% ou no aumento de aproximadamente 100% no valor do G^* original. No estudo realizado, o autor concluiu que apenas a concentração de borracha e a temperatura de interação têm potencial de alterar o PG de asfaltos-borracha em pelo menos um grau. Foi verificado que teores de borracha da ordem de 15% podem gerar valores de módulo complexo 350% maiores que do ligante asfáltico de base. Para um mesmo teor de borracha, temperaturas de interação altas podem reduzir G^* de aproximadamente 40%. Todos os outros fatores considerados no seu estudo (tipo de borracha, tamanho de partícula e tempo de interação), embora expressivos em produzir diferenças nas propriedades monitoradas a 52°C , não apresentaram potencial de alterar o PG dos ligantes asfálticos.

McGennis (1995) verificou que a adição de borracha moída fina (partículas inferiores a $180\mu\text{m}$) resultou no aumento do PG do asfalto-borracha a temperaturas altas e na diminuição do PG a temperaturas baixas. A tendência observada é que 7,5% de borracha fina aumentam o PG do ligante asfáltico de aproximadamente um grau a temperaturas altas em relação ao PG do ligante asfáltico de base. 15% de borracha fina aumentaram o PG do ligante asfáltico em dois ou três graus, a temperaturas altas, e reduziram o PG a baixas temperaturas de um grau.

MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS EMPREGADOS

Esse capítulo é dedicado à descrição das atividades laboratoriais, por meio das quais se procura alcançar os objetivos iniciais da tese. É feita a apresentação do planejamento estatístico do experimento, dividido em duas fases, a primeira, referente à modelagem de propriedades dos ligantes asfálticos, e a segunda, à validação dos modelos obtidos na primeira fase e à modelagem de propriedades não contempladas inicialmente. São apontados os conjuntos de ensaios selecionados para caracterização dos ligantes asfálticos e da borracha e também é apresentada uma descrição resumida desses procedimentos. Parte do capítulo é dedicada à descrição dos equipamentos utilizados na preparação e caracterização de materiais e na execução de ensaios.

4.1. Delineamento do experimento

O objetivo do presente estudo é verificar a hipótese de que o resíduo de óleo de xisto atua como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha. O experimento, definido com a finalidade de verificar essa tese, compõe-se, basicamente, da moldagem de corpos-de-prova para realização de ensaios de laboratório. O conjunto de ensaios escolhidos permitiu o monitoramento de características físicas de amostras preparadas em conformidade com o delineamento estatístico do experimento. Com base nas medidas obtidas, foi efetuada análise estatística, a fim de se obter conclusões acerca do efeito do resíduo de óleo de xisto nos ligantes asfalto-borracha.

Embora aparentemente simples, a tarefa de avaliar o efeito do resíduo de óleo de xisto em ligantes asfalto-borracha é complexa e laboriosa. Os ligantes asfálticos estudados correspondem a composições de materiais de comportamento bastante distinto, que interagem uns com os outros por meio de mecanismos complexos, de natureza química e física, ainda pouco explorados e compreendidos. Em face ao desafio proposto, decidiu-se optar pelo desenvolvimento de uma experiência, restrita ao ambiente de laboratório, totalmente amparada por técnicas estatísticas, a fim de se promover um estudo sistemático do caso.

Na sua versão original, o projeto de tese previa a divisão do experimento em duas fases, sendo a primeira referente à investigação do efeito do resíduo de óleo de xisto sobre ligantes asfalto-borracha e a segunda à investigação do efeito desse modificador em concretos asfálticos empregando ligantes asfalto-borracha. No entanto, ao longo do desenvolvimento da primeira fase, optou-se pela composição de um número maior de amostras e pela realização de um número maior de ensaios, a fim de aprofundar o entendimento do efeito do resíduo de óleo de xisto sobre o asfalto-borracha apenas à luz de ensaios de caracterização física dos ligantes asfálticos. Isto se deu visto que os resultados preliminares indicavam a efetividade dos ensaios de caracterização reológica de ligantes asfálticos como ferramentas para facilitar a obtenção dos objetivos iniciais da pesquisa.

O estudo de propriedades mecânicas de misturas asfálticas, previsto para a segunda fase do experimento, foi descartado, uma vez que justificaria a realização de uma pesquisa à parte. Em função desta decisão, um novo conjunto de amostras foi preparado, para uma segunda fase do estudo de ligantes asfálticos, visando a validação dos modelos obtidos na primeira fase e a modelagem de outras propriedades não contempladas inicialmente. O experimento final foi composto de uma primeira fase, em que foram preparados e caracterizados 27 ligantes asfálticos, com proporções diversas de borracha moída e de resíduo de óleo de xisto, e uma segunda fase, em que foram preparados e caracterizados 8 ligantes asfálticos, com proporções de borracha moída e de resíduo de óleo de xisto distintas das empregadas originalmente.

O experimento foi delineado, em ambas as fases, com base na técnica estatística de “experimentos com misturas” (CORNELL, 2002). Embora de ampla aplicação prática, inclusive na área de concretos de cimento Portland (CORNELL, 2002), não há nenhum registro na literatura de pavimentação asfáltica do emprego dos experimentos com misturas na solução de problemas de pesquisas. Em ambas as fases, as medidas obtidas foram empregadas no ajuste de modelos do tipo polinomial e, com base nos modelos adotados, foram efetuadas análises de efeitos de componentes e de superfície de resposta.

O planejamento com misturas é uma técnica estatística de uso comum em inúmeras áreas da experimentação, podendo sempre ser aplicado em experimentos nos quais seja possível atribuir as alterações de propriedades das amostras a variações nas proporções dos seus componentes. Nesse contexto, as amostras são chamadas “misturas” e os fatores considerados na análise global do experimento são denominados “componentes”. Fatores associados ao processamento da mistura, com capacidade análoga à dos componentes de promover alterações nas propriedades das amostras, são denominados “fatores de processo” ou “variáveis de processo”. São fatores distintos dos componentes e são estudados, dentro de um planejamento com misturas, por meio de um planejamento fatorial convencional. A abordagem de um problema experimental por meio da técnica de experimentos com misturas prevê que as variáveis ou fatores escolhidos para descrever o fenômeno em questão sejam proporções, o que cria a condição de dependência entre os níveis dos fatores. A técnica de planejamento fatorial teoricamente não se aplica a estudos da natureza do realizado nesta pesquisa já que exige que as variáveis sejam independentes.

No Capítulo 3, foram apontados os principais fatores intervenientes na produção do ligante asfalto-borracha. Na tentativa de conciliar os objetivos da tese com as restrições de tempo, de equipamentos e de recursos financeiros, às quais qualquer pesquisa desta natureza estaria sujeita, optou-se pela fixação da maioria das variáveis intervenientes e a variação apenas da concentração dos componentes e de duas das três variáveis de processo mais significativas na produção do asfalto-borracha. Já que a avaliação do efeito de componentes com outras características multiplicaria o montante de esforço exatamente pelo número de novos componentes, optou-se pelo emprego de apenas um tipo de ligante asfáltico, um tipo de borracha moída e um tipo de óleo aromático.

Os três componentes avaliados nessa pesquisa são o ligante asfáltico, a borracha moída de pneus e o resíduo de óleo de xisto. Por simplicidade, serão referenciados na abordagem estatística como asfalto, borracha e óleo. As misturas originadas da composição desses materiais podem ser de três tipos: primárias, binárias e ternárias, nomenclatura que indica a presença de apenas um, de apenas dois e dos três componentes, respectivamente. Cada componente deve figurar na mistura com porcentagem maior que zero e o somatório das proporções de todos os componentes deve ser igual à unidade.

Para o caso específico desse estudo, as misturas possíveis são:

- primárias: asfalto;
- binárias: asfalto+borracha e asfalto+óleo;
- ternárias: asfalto+borracha+óleo.

Embora haja a possibilidade teórica da realização de ensaios com todos os materiais isoladamente (misturas unitárias), neste estudo apenas a avaliação de misturas compostas por 100% de asfalto é possível. Utiliza-se o termo “possível” aqui como qualificativo de misturas que atendam simultaneamente a dois requisitos: (1) sejam fisicamente viáveis (exeqüíveis) e (2) sejam de interesse para as finalidades desta pesquisa e da pavimentação de forma geral.

Em virtude das limitações anteriores, o universo experimental para a primeira fase do experimento (região simplex da Figura 4.1) deveria ser delimitado, de forma a englobar apenas as misturas ditas “possíveis”. As limitações impostas, denominadas “restrições” na teoria de planejamento com misturas, normalmente são arbitradas, quando possível, com base na experiência do experimentador e/ou no seu conhecimento sobre o possível comportamento das misturas em questão. Considerando as características do asfalto e da borracha escolhidos, foram arbitradas as seguintes restrições para os três componentes, na primeira fase do experimento: $0,60 \leq x_1 \leq 1,00$ (asfalto); $0,00 \leq x_2 \leq 0,22$ (borracha) e $0,00 \leq x_3 \leq 0,18$ (óleo)

A seleção das misturas que servem de base para a descrição do espaço amostral resultante das restrições impostas também é orientada pela teoria de planejamento com misturas, sendo essa a finalidade principal dessa técnica de delineamento de experimentos. Para sistemas de três componentes, as restrições devem formar uma região poligonal e as misturas a serem avaliadas devem estar localiza-

das, preferencialmente e por ordem de prioridade, nos vértices, nos pontos médios dos lados e no centro geométrico da figura.

Figura 4.1. Simplex formado pelos três componentes e espaço amostral com restrições.

O número de misturas selecionadas deve ser suficiente para um bom detalhamento do espaço amostral. Para isso, é necessário escolher um número mínimo de misturas, localizados nos vértices, nos pontos médios dos lados e no centro geométrico da região, podendo ser acrescentadas outras misturas caso seja conveniente. Um número mínimo de misturas também é exigido para dar suporte ao modelo estatístico escolhido para descrever o fenômeno. Os polinômios de uma determinada ordem exigem um número mínimo de misturas, que proporcionem os graus de liberdade necessários para a estimativa dos coeficientes dos seus termos. As amostras são escolhidas, portanto, com base nas restrições de teores dos componentes e no grau do modelo a ser ajustado. Os modelos mais comumente usados em planejamento com misturas são os polinomiais de grau um, dois ou três (cúbico completo ou cúbico especial). Para este estudo, foi delimitado o espaço amostral indicado na Figura 4.1 e foram escolhidas 9 misturas, como indicado na Figura 4.2. Para descrição do espaço amostral foi escolhido um modelo polinomial de terceiro grau nos componentes, do tipo cúbico especial, com variáveis de processo em grau dois.

A fim de se obter uma descrição mais pormenorizada e precisa dos fenômenos sob investigação, variáveis de processo também foram consideradas no experimento. A seleção dessas variáveis é feita, de forma geral, com base no conhecimento disponível quanto aos fatores que influenciam o comportamento das misturas e nas limitações de tempo e de recursos financeiros dos projetos de pesquisa.

São pelo menos três os fatores intervenientes na preparação de asfaltos-borracha, segundo o atual estado de entendimento do fenômeno de incorporação da borracha ao ligante asfáltico: tempo

de processamento, temperatura de processamento e velocidade de agitação. Devido ao grande número de combinações exigidas pela teoria de planejamentos fatoriais para um planejamento fatorial completo ($9 \times 3^3 = 243$, isto é, 9 misturas, 3 fatores nos níveis mínimo, intermediário e máximo), preferiu-se fixar um dos fatores e considerar somente duas variáveis de processo, apenas nos níveis mínimo e máximo, reduzindo o número de combinações para 36. A velocidade de agitação foi fixada em 4.000 rpm, o tempo nos níveis 90 s e 120 s e a temperatura nos níveis 170°C e 200°C.

Figura 4.2. Espaço amostral com restrições e misturas escolhidas.

Porém, ainda na fase de planejamento do experimento, constatou-se que não seria possível o emprego das variáveis de processo para a mistura primária, composta apenas por asfalto, e para as misturas binárias compostas de asfalto e óleo, uma vez que imposição de altas taxas de cisalhamento a altas temperaturas ao longo de um período grande de tempo poderia comprometer a estrutura química dessas misturas, prejudicando, assim, a qualidade dos produtos finais e da caracterização do fenômeno. A mistura “asfalto”, obviamente, não foi submetida a nenhuma variável de processo. As misturas “asfalto-óleo” foram misturadas em misturador de baixo cisalhamento a 300 rpm, a 135°C, por 20 min.

Para contornar o imprevisto da não aplicação das variáveis de processo às misturas “asfalto” e “asfalto-óleo”, empregou-se, na modelagem, a estratégia de repetir as medidas obtidas nas quatro combinações planejadas. Parece razoável também que mesmo que fossem aplicadas, o efeito das variáveis de processo nessas misturas seria altamente insignificante, uma vez que não há partículas sólidas a serem incorporadas ao ligante asfáltico. A Figura 4.3 mostra o planejamento final com as 9 misturas escolhidas, incluindo as variáveis de processo, totalizando 36 misturas. Na Tabela 4.1, a seguir, estão indicadas as misturas correspondentes aos pontos indicados na Figura 4.3.

Tabela 4.1. Porcentagem dos componentes e variáveis de processo das misturas da primeira fase do experimento.

ponto na Figura 4.3	identificação da mistura*	porcentagem dos componentes			variáveis de processo	
		asfalto	borracha	óleo	temperatura (°C)	tempo (min)
1	100-0-0/x-x	100	0	0	-	-
2	78-22-0/170-90	78	22	0	170	90
	78-22-0/200-90				200	90
	78-22-0/170-120				170	120
	78-22-0/200-120				200	120
3	82-0-18/20-135	82	1	4	20	135
4	60-22-18/170-90	60	22	18	170	90
	60-22-18/200-90				200	90
	60-22-18/170-120				170	120
	60-22-18/200-120				200	120
5	89-11-0/170-90	89	11	0	170	90
	89-11-0/200-90				200	90
	89-11-0/170-120				170	120
	89-11-0/200-120				200	120
6	91-0-9/20-135	91	0	9	20	135
7	69-22-9/170-90	69	22	9	170	90
	69-22-9/200-90				200	90
	69-22-9/170-120				170	120
	69-22-9/200-120				200	120
8	71-11-18/170-90	71	11	18	170	90
	71-11-18/200-90				200	90
	71-11-18/170-120				170	120
	71-11-18/200-120				200	120
9	80-11-9/170-90	80	11	9	170	90
	80-11-9/200-90				200	90
	80-11-9/170-120				170	120
	80-11-9/200-120				200	120

*A identificação das misturas foi feita com base na porcentagem dos componentes e nos níveis das variáveis de processo, assim, o primeiro número corresponde ao teor de asfalto, o segundo ao teor de borracha, o terceiro ao teor de óleo, o quarto ao nível da variável temperatura e o quinto ao nível da variável tempo. A mistura 100-0-0/x-x é o ligante asfáltico de base (CAP 40).

Para a caracterização das misturas compostas na primeira fase, foram selecionados os ensaios discriminados na Tabela 4.2, a seguir, nas temperaturas indicadas. Foi feita a opção de se realizar ensaios para monitoramento de propriedades reológicas empíricas e fundamentais. As propriedades

empíricas foram escolhidas por serem ainda as mais utilizadas no Brasil. Os ensaios de propriedades fundamentais foram escolhidos por proporcionarem uma caracterização mais científica dos ligantes asfálticos e por serem adotados por especificações de países como Estados Unidos e Canadá e países europeus. Práticas de envelhecimento a curto e longo prazos também foram adotadas, a fim de avaliar o efeito dos componentes e das variáveis de processo em misturas em condições envelhecidas.

Figura 4.3. Projeto final da primeira fase do experimento, com detalhamento das misturas escolhidas e das submetidas às variáveis de processo.

Tabela 4.2. Propriedades físicas, temperaturas e métodos de ensaio, para os ligantes asfálticos avaliados na primeira fase do experimento.

propriedade	temperatura (°C)	método de ensaio
resiliência virgem	25	ASTM D 5329-96
ponto de amolecimento virgem, RTFOT e PAV	–	ASTM D 36-95
penetração virgem, RTFOT e PAV	25	ASTM D 5-97
viscosidade aparente (Brookfield) virgem	135, 150 e 175	ASTM D 4402-02
módulo complexo e ângulo de fase virgem	52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88	ASTM D 7175-05
módulo complexo e ângulo de fase RTFOT	52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88	ASTM D 7175-05
viscosidade a baixas taxas	temperaturas altas	não há método disponível
rigidez e taxa de relaxação	-6, -12, -18 e -24	ASTM D6648-01
balanço de massa	163	ASTM D 2872-97

Com base na experiência adquirida na composição das amostras da primeira fase e também nos resultados obtidos e na análise estatística efetuada, foi possível estabelecer as condições para a efetuação da segunda fase do experimento. As misturas com 22% de borracha, mesmo com a adição de

resíduo de óleo de xisto em teores elevados, apresentaram trabalhabilidade ruim, fazendo crer que, para a segunda etapa da pesquisa, seria conveniente trabalhar com teores menores de borracha e, consequentemente, também menores de resíduo de óleo de xisto. O teor de borracha foi limitado a 18% e o de resíduo de óleo de xisto a 14%, segundo as seguintes restrições: $0,68 \leq x_1 \leq 1,00$ (asfalto); $0,00 \leq x_2 \leq 0,18$ (borracha) e $0,00 \leq x_3 \leq 0,14$ (óleo). O espaço amostral final é o indicado na Figura 4.4.

Com vistas ao ajuste do modelo cúbico especial para modelar o comportamento reológico dos ligantes asfálticos da segunda fase, foram selecionadas 8 misturas, indicadas na Figura 4.5 e Tabela 4.3, para explorar o novo espaço amostral delineado. Em função da quase ausente influência estatisticamente significativa dos efeitos das variáveis de processo, observada na primeira fase do experimento, optou-se pela não inclusão dessas variáveis na segunda fase do estudo.

Figura 4.4. Simplex e espaço amostral com restrições da segunda fase do experimento.

Figura 4.5. Projeto final das misturas da segunda fase do experimento.

Tabela 4.3. Porcentagem dos componentes das misturas da segunda fase do experimento.

identificação da mistura*	número da mistura	porcentagem dos componentes		
		asfalto	borracha	óleo
100-0-0	1	100	0	0
93-0-7	2	93	0	7
86-0-14	3	86	0	14
91-9-0	4	91	9	0
77-9-14	5	77	9	14
82-18-0	6	82	18	0
75-18-7	7	75	18	7
68-18-14	8	68	18	14

*A identificação das misturas foi feita com base na proporção dos componentes: o primeiro número corresponde ao teor de asfalto, o segundo ao teor de borracha e o terceiro ao teor de óleo. A mistura 100-0-0 é o ligante asfáltico de base.

As amostras foram preparadas no mesmo nível de cisalhamento empregado na primeira fase da pesquisa (4.000 rpm), a 170°C e 90 min, equivalente à condição (-1,-1) do experimento original, pois representa a condição ideal de preparação das misturas, uma vez que seria a de menor custo de produção. Nessa fase, também estão incluídas misturas do tipo primária (asfalto puro), binária (asfalto+óleo e asfalto+borracha) e terciárias (asfalto+borracha+óleo) e os ligantes asfálticos foram submetidos aos ensaios de caracterização física indicados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Propriedades físicas, temperaturas e métodos de ensaio, para os ligantes asfálticos avaliados na segunda fase do experimento.

propriedade	temperatura (°C)	método de ensaio
resiliência virgem	25	ASTM D 5329-96
ponto de amolecimento virgem, RTFOT e PAV	–	ASTM D 36-95
penetração virgem, RTFOT e PAV	25	ASTM D 5-05a
viscosidade aparente (Brookfield) virgem	150	ASTM D 4402-02
módulo complexo e ângulo de fase PAV	31, 28, 25, 22, 19, 26, 13 e 10	ASTM D 7175-05
rigidez e taxa de relaxação	-6, -12, -18 e -24	ASTM D6648-01
balanço de massa	163	ASTM D 2872-97
estabilidade à estocagem	163	ASTM D 5892-00

O experimento descrito anteriormente foi concebido para verificar a hipótese de que o resíduo de óleo de xisto pode recompor as frações leves do ligante asfáltico consumidas durante a incorporação da borracha, atuando como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha. O processo de avaliação de aceitabilidade da hipótese é experimental e, compreende, basicamente, as seguintes etapas:

(1) preparação de amostras em laboratório segundo a teoria de experimentos com misturas; (2) monitoramento de propriedades físicas de amostras; (3) modelagem estatística e (4) análise de efeitos dos componentes e de superfície de resposta. O problema em questão não é abordado do ponto de vista químico e sim físico, mais especificamente à luz da reologia.

Três teorias dão apoio à hipótese em questão: (1) o asfalto, a borracha e o óleo são materiais de natureza distinta que, aos serem combinados por meio de um processo de mistura, compõem um ligante asfáltico modificado que se supõe homogêneo e estável e que apresenta características próprias em função das proporções dos componentes e das variáveis de processo; (2) o ligante asfáltico modificado obtido tem sua adequação técnica avaliada por meio de propriedades reológicas obtidas de ensaios tradicionais para ligantes asfálticos não-modificados e de ensaios para ligantes asfálticos modificados, levando em consideração as recomendações normativas vigentes e (c) a teoria estatística de experimentos com misturas permite avaliar, com base nas proporções dos componentes e nas combinações das variáveis de processo, os efeitos principais e de interação das variáveis em estudo.

4.2. Materiais utilizados

Os materiais básicos para o desenvolvimento desta pesquisa são o ligante asfáltico, a borracha de pneus moída e o resíduo de óleo de xisto. A borracha de pneu foi fornecida pela empresa Artgoma do Brasil Ltda., de São Paulo, SP, sendo resultado de processo de trituração de rebarbas de recapagem de pneus de veículos pesados (caminhões, ônibus e tratores). A análise granulométrica da borracha é apresentada na Tabela 4.5 e na Figura 4.6. O teor de umidade do material é 3%. O ensaio de termogravimetria indicou a presença de 64,3% de polímeros e plastificantes, 31,4% de negro de fumo e 4,3% de material inorgânico na composição química da borracha.

Tabela 4.5. Composição granulométrica da borracha.

abertura da peneira, mm	1,19	0,59	0,42	0,297	0,175	0,150	0,074	fundo
% passada	100,00	99,24	59,74	44,99	15,84	11,31	2,46	0,00

O agente rejuvenescedor de xisto, tipo AR-5 conforme especificação ASTM D 4552-86, oriundo do resíduo de vácuo de óleo de xisto foi fornecido pela Unidade de Negócios da Industrialização do Xisto (SIX- Petrobras), de São Mateus do Sul, PR. As características do AR-5 estão indicadas na Tabela 4.6. O cimento asfáltico de petróleo CAP 30/45, com classificação PG 70-10 pela especificação Superpave, foi empregado como ligante asfáltico de base. O CAP foi fornecido pela Refinaria Duque de Caxias (Reduc-Petrobras) e os resultados da sua caracterização física estão indicados na Tabela 4.7, a seguir.

Figura 4.6. Curva granulométrica da borracha.

Tabela 4.6. Caracterização do agente rejuvenescedor de xisto AR-5. [Fonte: SIX-Petrobras]

características		método de ensaio	AR-5
ponto de anilina ¹ , °C		ASTM D 611	31,5
viscosidade absoluta, cSt	37,8°C (100°F)	ASTM D 2171	2 232
	40°C (104°F)		1 756
densidade		-	0,9969
VGC ²		ASTM D 2501	0,2076
viscosidade Saybolt Furol, sSF		MB-517	15,32
asfaltenos, % em peso		ASTM D 2007	4,5
ponto de fluidez ³ , °C		ASTM D 97	+12
ponto de fulgor, °C		MB-50	232
carbono aromático, NMR ⁴ %		-	36,9

¹Indica a capacidade de um óleo de dissolver certos materiais com os quais entra em contato. Corresponde à menor temperatura na qual o óleo é completamente miscível com igual volume de anilina. Produtos com alto ponto de anilina são ricos em hidrocarbonetos parafínicos e pobres em naftênicos e aromáticos.

²“Viscosity-gravity constant” (VGC): é uma estimativa da composição de hidrocarbonetos de um óleo. É obtida, segundo ASTM D 2501, pela seguinte equação: $VGC \text{ a } 37,8^{\circ}\text{C} (100^{\circ}\text{F}) = (10G - 1,0752\log(V-38))/10 - \log(V-38)$, onde: G = densidade a 15,6°C (60°F), e V = viscosidade Saybolt-Furol a 37,8°C (100°F). Valores de VGC próximos de 0,80 indicam óleo de características parafínicas e valores próximos de 1,00 indicam óleos com preponderância de hidrocarbonetos aromáticos.

³É a temperatura em que um óleo submetido a um processo de resfriamento pára de fluir. É um indicativo da sua capacidade de ser bombeado.

⁴ “Nuclear magnetic resonance” – ressonância magnética nuclear.

Tabela 4.7. Resultados de caracterização física do CAP 30/45.

característica		método	medidas	
ligante asfáltico virgem				
viscosidade aparente (mPa.s)	135°C	ASTM D4402-02	516,8	
	150°C		244,7	
	175°C		94,6	
penetração, 25°C, 100 g, 5 s, 1/10 mm		ASTM D5-05a	32	
ponto de amolecimento, °C, anel e bola		ASTM D36-95	54,1	
resiliência, 25°C, %		ASTM D5329-96	5,00	
módulo complexo, Pa (esquerda) ângulo de fase, graus (direita)	52°C	ASTM D 7175-05	36939	85,10
	58°C		14400	86,29
	64°C		6092	87,19
	70°C		2750	87,80
	76°C		1284	88,25
	82°C		633	88,80
	88°C		327	89,20
índice de suscetibilidade térmica IST*		-	-1,19	
resíduo do envelhecimento a curto prazo (RTFOT), ASTM D 2872-97				
penetração, 25°C, 100 g, 5 s, 1/10 mm		ASTM D5-05a	23	
ponto de amolecimento, °C, anel e bola		ASTM D36-95	57,9	
módulo complexo, Pa (esquerda) ângulo de fase, graus (direita)	52°C	ASTM D 7175-05	60171	83,39
	58°C		22802	85,33
	64°C		9567	86,76
	70°C		4173	87,84
	76°C		1919	88,60
	82°C		918	89,15
	88°C		471	89,53
índice de suscetibilidade térmica IST*		-	-1,01	
balanço de massa, %		ASTM D2872-97	0,076	
resíduo do envelhecimento a longo prazo (PAV), ASTM D 6521-03a				
ponto de amolecimento, °C, anel e bola		ASTM D36-95	62,6	
penetração, 25°C, 100 g, 5 s, 1/10 mm		ASTM D5-05a	16	
índice de suscetibilidade térmica IST*		-	-0,79	
módulo complexo, MPA (esquerda) ângulo de fase, graus (direita)	31°C	ASTM D 7175-05	5,187	60,14
	28°C		8,810	55,72
	25°C		14,720	50,87
	22°C		23,857	45,87
	19°C		37,553	40,86
	16°C		57,460	35,87
	13°C		86,843	31,04
	10°C		124,467	26,44
rigidez (S[60]), kPa	-6°C	ASTM D6648-01	313,0	
	-12°C		682,0	
	-18°C		914,0	
	-24°C		**	
módulo de relaxação (m[60])	-6°C	ASTM D6648-01	0,394	
	-12°C		0,271	
	-18°C		0,167	
	-24°C		**	

*IST = $\frac{500\log\text{PEN} + 20\text{PA} - 1951}{120 - 50\log\text{PEN} + \text{PA}}$, sendo PEN a penetração, em 0,1 mm, e PA o ponto de amolecimento, em °C.

**Resultados não disponíveis para estas temperaturas.

4.3. Equipamentos

Na produção das misturas asfalto-borracha e asfalto-borracha-óleo, foi utilizado misturador de alto cisalhamento da marca Silverson, modelo L4RT, sob rotação de 4.000 rpm (Figura 4.7), sob as temperaturas e tempos de processamento definidas no delineamento do experimento. Embora sejam de mesmo modelo, o misturador empregado na preparação das amostras da segunda fase não é o mesmo empregado na produção das misturas da primeira fase. Para a preparação das misturas asfalto-óleo, na primeira fase, foi empregado misturador de baixo cisalhamento da marca Ika Labortechnik, modelo RW20 DZM.n e haste R1352 (Figura 4.8), sob rotação de 300 rpm, temperatura de 135°C e tempo de 20 min.

Figura 4.7. Misturador de alto cisalhamento da marca Silverson, modelo L4RT, empregado na confecção das misturas “asfalto-borracha” e “asfalto-borracha-óleo”. A haste ilustrada não é a que foi empregada na preparação das misturas.

Na segunda fase, foi empregado misturador de baixo cisalhamento marca Fisatom modelo 722D, sob rotação de 400 rpm, temperatura de 135°C e tempo de 20 min. Rotações diferentes foram empregadas na produção das misturas asfalto-óleo nas duas fases, a fim de promover a mistura adequada dos materiais em função das características de cada aparelho. Uma manta aquecedora marca Fisatom modelo 647 foi empregado para o condicionamento térmico das misturas durante o processamento. A temperatura foi controlada por meio de um controlador de temperatura externo, ao qual foi conectado um sensor que permanecia imerso na mistura e fixado a uma haste de apoio. Na primeira fase, foram preparadas bateladas de 1,5 l e na segunda, de 3,0 l.

Figura 4.8. Misturador de baixo cisalhamento da marca Labortechnik, modelo RW20, empregado na confecção das misturas “asfalto-óleo” na primeira fase do experimento e detalhe da haste.

Em ambas as fases, o envelhecimento das misturas a curto prazo foi efetuado por meio de estufas de filme fino rotativo (RTFO), conforme método ASTM D 2872-97. Foram empregadas duas estufas, uma da marca Despatch, modelo RTFOT (Figura 4.9), e outra da marca James Cox e Sons, modelo CS 325-A (Figura 4.10, com detalhamento do carrossel, do posicionamento dos frascos e do jato de ar). Paralelamente ao envelhecimento, foi realizado o ensaio de balanço de massa, sob prescrição da referida norma, empregando balança analítica com precisão de décimo de milésimo de grama.

Figura 4.9. Estufa de filme fino rotativo marca Despatch, modelo RTFOT.

Figura 4.10. Estufa de filme fino rotativo (RTFOT) marca James Cox e Sons, modelo CS 325-A e detalhamento do carrossel, do posicionamento dos frascos e do bico de ar.

A estufa RTFO é uma estufa de convecção com aquecimento elétrico, dotada de um termostato capaz de manter a temperatura de $163 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ e de um carrossel com aberturas para conter firmemente presos 8 frascos de vidro na posição horizontal. A velocidade de rotação do carrossel deve ser de $15 \pm 0,2$ rotações/min. Um bico de ar é posicionado na parte inferior da estufa para injetar ar aquecido dentro dos frascos, a uma vazão de 4.000 ± 200 ml/min.

O envelhecimento a longo prazo, do resíduo envelhecido no RTFOT, conforme especificação ASTM 6521-03a, foi efetuado, em ambas as fases, em estufa de vaso pressurizado (PAV) da marca Prentex, modelo 9300 (Figura 4.11, com detalhamento do vaso de pressão, do raque para armazenamento dos pratos e os pratos). A estufa de vaso pressurizado é um equipamento composto basicamente de uma câmara pressurizada, dotada de controladores, medidores e registradores de pressão e de temperatura.

A câmara do PAV deve ter volume suficiente para conter um raque com capacidade para dez pratos de aço inoxidável do tipo TFOT na posição horizontal, de forma que a espessura do filme asfáltico seja aproximadamente uniforme. O vaso deve ter 250 mm de diâmetro e 265 mm de altura, embora pesquisas tenham mostrado que o volume não é um fator significativo sobre a intensidade do envelhecimento. Uma estufa de vácuo é necessária para a retirada de bolhas da amostra após condicionamento.

Os ensaios de viscosidade aparente (ASTM 4402-02) das amostras da primeira fase foram realizados no viscosímetro Brookfield modelo DV II com dispositivo Thermosel (Figura 4.12a), empregando “spindles” 27 e 21, de acordo com o tipo de mistura. Na segunda fase, a viscosidade foi medida em um viscosímetro Brookfield modelo DV III Ultra Programmable Rheometer (Figura 4.12b) também dotado de dispositivo Thermosel, empregando “spindles” 18, 21 e 34. Em ambos os equipamentos, o conjunto é

composto pelo viscosímetro rotacional, propriamente dito, por uma série de hastes (“spindles”) em várias formas e tamanhos, um recipiente para a amostra, uma câmara térmica para manter a amostra na temperatura de ensaio e um controlador de temperatura, capaz de manter a temperatura da amostra com desvio de $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$. O viscosímetro tem por função medir o torque necessário para girar o “spindle”, imerso em uma dada quantidade de ligante asfáltico, a uma velocidade constante determinada, sob uma temperatura especificada, e capaz de converter o torque medido em viscosidade.

Figura 4.11. Estufa de vaso pressurizado (PAV) marca Prentex, modelo 9300 e detalhamento do vaso de pressão, do raque e dos pratos.

Figura 4.12. Viscosímetro Brookfield (a) modelo DV II e Thermosel e (b) modelo DV III Ultra.

Os ensaios de ponto de amolecimento (ASTM D36-95) foram feitos em dois equipamentos, em ambas as fases: um de marca ISL, modelo RB 36 (Figura 4.13a), e outro da marca Herzog, modelo HRB 754 (Figura 4.13b). Em ambos os casos, os materiais empregados são: anéis de latão, esferas de aço, guia com centralizador das esferas, béquer e termômetros.

Figura 4.13. Equipamentos para ensaio de ponto de amolecimento (a) marca ISL modelo RB 36 e (b) marca Herzog, modelo HRB 754.

Os ensaios de penetração (ASTM D5-97) e de resiliência (ASTM D 5329-96) empregaram equipamento marca Humboldt, modelo H1240 (Figura 4.14). O ensaio de penetração emprega um aparato de penetração, que permite a haste de penetração se movimentar verticalmente sem atrito. O peso total do conjunto haste+agulha deve ser de $50,0 \pm 0,05$ g. Pesos adicionais de $50 \pm 0,05$ g e $100 \pm 0,05$ g são disponibilizados para aplicação de carga total de 100 e 200 g, conforme condições específicas do ensaio. O ensaio de resiliência emprega o mesmo equipamento do ensaio de penetração. Nesse caso, a agulha de penetração deve ser substituída pela haste de penetração (Figura 4.14), sendo o peso total da esfera mais a haste de penetração igual a $75 \pm 0,01$ g.

O reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) empregado nos ensaios de módulo complexo e de ângulo de fase das amostras virgens e envelhecidas a curto prazo, da primeira fase do experimento, é da marca Rheometrics, modelo SR-200, de tensão controlada, equipado com sistema Peltier

de controle de temperatura, do Laboratório de Reologia do Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, em São Carlos, SP. Os ensaios de fadiga dos ligantes asfálticos da segunda fase do experimento, empregando amostras envelhecidas no PAV após RTFOT, foram realizados em um reômetro marca TA Instruments, modelo CSA 100, de deformação controlada (Figura 4.15, com detalhamento do banho e da geometria de placas paralelas).

Figura 4.14. Equipamento para ensaios de penetração e de resiliência, marca Humboldt, e dispositivos para ensaios de penetração (agulha) e de resiliência (haste com esfera na ponta).

Um reômetro de cisalhamento dinâmico compõe-se de um conjunto de placas paralelas concêntricas de aço ou alumínio, um mecanismo de controle de temperatura da amostra (câmara ou banho), um mecanismo de aplicação de carga e um sistema de controle do ensaio e de aquisição de dados. Quando é empregado banho, o equipamento é acompanhado de uma unidade para circulação do fluido.

O termo reômetro de cisalhamento dinâmico talvez seja mal colocado, uma vez que forças dinâmicas não sejam consideradas. A palavra “dinâmico” se refere ao modo como a tensão ou deformação aplicada ao corpo-de-prova varia com o tempo. No DSR, as tensões e deformações de cisalhamento variam com o tempo, de negativo para o positivo, de forma senoidal. Esse equipamento fornece valores

de módulo complexo e ângulo de fase para diferentes taxas de carregamento, expressas na forma de frequência, e para diferentes temperaturas de ensaio. Tensões ou deformações de cisalhamento podem ser aplicadas ao corpo-de-prova, montando-o entre placas paralelas ou aplicando torção a vigas de ligante asfáltico.

Figura 4.15. Reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), marca TA Instruments, modelo CSA 100 e detalhamento do banho e da geometria de placas paralelas.

Os reômetros de flexão em viga (BBR) empregados em ambas as fases foram o Thermolectric Bending-beam Rheometer e o Bending Beam Rheometer da Cannon (Figura 4.16, com detalhamento do aparato de calibração). A diferença básica entre os dois equipamentos é o sistema de refrigeração do banho. Este equipamento é composto de uma estrutura para aplicação de carga com suporte para o corpo-de-prova, de um banho com temperatura controlada que mantém o corpo-de-prova na temperatura de ensaio e impõe um empuxo para contrabalançar o peso-próprio da viga, de um transdutor de temperatura com precisão de $0,1^{\circ}\text{C}$ na faixa de -36 a 0°C , de um circulador para o fluido do banho e de um sistema computadorizado de aquisição de dados com condicionador de sinais. Acompanha o equipamento um conjunto de moldes e itens para verificação e calibração do sistema.

O conjunto de aplicação de carga é composto por um atuador de cabeça esférica capaz de aplicar o carregamento no meio do vão da viga, uma célula de carga montada em linha com o atuador, um mecanismo de aplicação e remoção do carregamento e um transdutor de deslocamento fixado ao atuador. O sistema de aplicação de carga é capaz de aplicar uma carga de contato de 35 ± 10 mN

ao corpo-de-prova e manter a carga de ensaio de 980 ± 50 mN com variação de ± 10 mN. A distância entre os apoios para suporte do corpo-de-prova é de 102 mm. O sistema de aquisição de dados deve proporcionar a resolução de 2,5 mN para a carga, 2,5 μ m para o deslocamento e 0,1°C para a temperatura. O molde para corpo-de-prova tem dimensões internas de $6,35 \pm 0,05$ mm x $12,70 \pm 0,05$ mm x 127 ± 5 mm e pode ser de alumínio, aço inoxidável ou silicone.

Figura 4.16. Reômetro de flexão em viga, marca Cannon, modelos Thermoelectric Bending-beam Rheometer e Bending Beam Rheometer e dispositivos para calibração.

4.4. Métodos experimentais

Essa subseção tem por objetivo o detalhamento dos procedimentos empregados no processamento dos ligantes asfálticos, no condicionamento para simulação de envelhecimento e na caracterização física dos mesmos, bem como dos procedimentos para caracterização da borracha. A pormenorização de procedimentos de ensaios de caracterização do óleo de xisto não será apresentada por ser prescindível perante o escopo dessa pesquisa.

4.4.1. Preparação dos ligantes asfálticos

Comentários gerais sobre o processo de preparação das misturas, incluindo deficiências observadas no procedimento e no equipamento adotados, são apresentados na subseção 5.1. do Capítulo 5. Foi fixado um procedimento padronizado para a confecção das misturas, a fim de se tentar controlar

ao máximo a interferência de fatores estranhos ao processamento e mesmo efeitos da variação descontrolada dos fatores teoricamente considerados controlados. A teoria sobre misturas aponta que a ordem de adição dos componentes altera a qualidade do produto final. Por essa razão, adotou-se a mesma seqüência de adição dos componentes, nas quantidades estabelecidas na Tabela 4.1 e 4.3. No caso das misturas asfalto-borracha-óleo, em ambas as fases do experimento, a adição dos materiais foi feita na seguinte ordem:

- primeiro, o ligante asfáltico de base era aquecido e a quantidade corresponde à mistura a ser preparada era vertida para o recipiente de misturação;
- em segundo lugar, o óleo de xisto era vertido para o recipiente na quantidade desejada;
- em seguida, o béquer era colocado na manta de aquecimento, a temperatura da manta e a rotação do misturador de alto cisalhamento eram ajustados e só então a borracha, previamente pesada, era adicionada em pequenas quantidades. O tempo de processamento começava a ser cronometrado após a conclusão da adição da borracha e a estabilização da temperatura.

No caso das misturas asfalto-borracha, em ambas as fases do experimento, o ligante asfáltico de base era aquecido, pesado e vertido no béquer e levado diretamente para o misturador de alto cisalhamento, sendo, então, ajustados a temperatura da manta e a rotação do agitador. Após adicionada a borracha e estabilizada a temperatura, o tempo de processamento começava a ser cronometrado. Conferir Tabela 4.1 para detalhamento das temperaturas e tempos aplicados na composição das misturas asfalto-borracha-óleo e asfalto-borracha, na primeira fase.

Na segunda fase, as misturas asfalto-borracha-óleo e asfalto-borracha foram processadas apenas na condição (-1,-1), isto é, temperatura de 170°C e tempo de 90 min. Para as misturas asfalto-óleo, empregando misturador de baixo cisalhamento, em ambas as fases, o CAP era aquecido, pesado e vertido no béquer, sendo adicionada, na seqüência, a quantidade de óleo prevista. O béquer era, então, ajustado à manta e quando a temperatura de 135°C era alcançada, a rotação do agitador era fixada (300 rpm na primeira fase e 400 rpm na segunda) e o tempo de processamento, de 20 min, passava a ser cronometrado.

4.4.2. Envelhecimento dos ligantes asfálticos a curto prazo em estufa de filme fino rotativo (RTFOT)

O envelhecimento a curto prazo de ligantes asfálticos em laboratório foi realizado com base na norma ASTM D2872-97 ("Standard test method for effect of heat and air on a moving film of asphalt – rolling thin-film oven test"). Neste procedimento, um filme móvel de ligante asfáltico é aquecido em estufa por 85 min a 163°C. Os efeitos do calor e do ar são avaliados com base nas alterações observadas em valores de ensaios de caracterização física medidos antes e depois do tratamento e um procedimento opcional é indicado para a determinação da variação de massa.

O resíduo obtido deste condicionamento é empregado em ensaios de viscosidade e outros ensaios reológicos a fim de avaliar as mudanças ocorridas nas propriedades do ligante asfáltico quando submetido a atividades convencionais de usinagem, a temperaturas da ordem de 150°C. Este procedimento de condicionamento fornece um resíduo que simula as características do ligante asfáltico quando da construção da camada asfáltica. Se a temperatura de usinagem diferir muito de 150°C, um efeito maior ou menor será observado sobre as características avaliadas. A variação de massa medida é um indicativo da volatilidade do material. Em linhas gerais, o método prescreve:

- aquecer a amostra e verter $35 \pm 0,5$ g em cada frasco; permitir o resfriamento da amostra por pelo menos 60 min;
- quando o balanço de massa for efetuado, separar dois frascos para esta determinação; os frascos devem ser pesados após resfriamento;
- o forno deve ser preaquecido por período de 16 h; posicionar os frascos no carrossel e aguardar a estabilização da temperatura; em seguida, iniciar a contagem do tempo de ensaio (85 min);
- terminado o condicionamento, retirar os frascos da estufa; os destinados ao balanço de massa devem resfriar para posterior determinação de massa por período mínimo de 60 min e o material destes frascos não deve ser reaproveitado; o material dos demais frascos deve ser armazenado em um único recipiente e homogeneizado; o resíduo deve ser ensaiado até 72 h após término do envelhecimento.

O efeito do envelhecimento deve ser medido por meio de ensaios de caracterização física realizados com material virgem e com o resíduo envelhecido. A variação de massa deve ser reportada como o percentual da massa original. A perda de massa deve ser indicada com sinal negativo e o ganho com sinal positivo. Este ensaio pode resultar tanto em perda quanto em ganho de massa. Durante o condicionamento, componentes leves do ligante asfáltico volatilizam, provocando uma diminuição da massa, ao mesmo tempo que oxigênio reage com a amostra, causando aumento da massa. O efeito combinado determina se a amostra apresenta perda ou ganho global de massa. Amostras com percentual muito baixo de componentes leves normalmente apresentam ganho, ao passo que amostras com alto teor de voláteis normalmente sofrem perda. Neste experimento, para todas as amostras ensaiadas, quatro frascos foram empregados no ensaio de balanço de massa e o resíduo destes frascos foi reaproveitado.

4.4.3. Envelhecimento dos ligantes asfálticos a longo prazo em estufa de vaso pressurizado (PAV)

Este condicionamento é prescrito pela norma ASTM 6521-03a ("Standard practice for accelerated aging of asphalt binder using a pressurized aging vessel – PAV"). Neste procedimento, uma dada quantidade do resíduo obtido no RTFOT é colocada em pratos de aço inoxidável padrão TFOT e envelhecida sob temperaturas de envelhecimento específicas durante o período de 20 h em um vaso

pressurizado com ar a 2,10 MPa. A temperatura de envelhecimento é selecionada de acordo com o PG do ligante asfáltico. O resíduo obtido é, então, submetido a vácuo em estufa para extração de bolhas.

Este procedimento tem a finalidade de simular o envelhecimento por oxidação que os ligantes asfálticos sofrem durante a vida útil do pavimento e emprega o resíduo obtido do envelhecimento a curto prazo. O resíduo deste condicionamento pode ser usado na estimativa de propriedades físicas ou químicas de ligantes asfálticos após vários anos de envelhecimento em campo, embora não existam correlações entre o tempo de condicionamento no PAV e o tempo equivalente de exposição do material na pista.

Para ligantes asfálticos de diferentes tipos ou obtidos de petróleos diferentes, não há uma correlação única entre o tempo e a temperatura de envelhecimento nesse procedimento e a idade e a temperatura do pavimento. Portanto, para um dado conjunto de condições climáticas, não é possível selecionar o tempo de condicionamento e valores de temperatura e pressão comuns que irão simular as propriedades de todos os ligantes asfálticos após um conjunto específico de condições de exposição em campo.

O grau de endurecimento dos diferentes ligantes asfálticos varia com a temperatura e a pressão no PAV. Dois ligantes asfálticos podem apresentar uma mesma taxa de envelhecimento sob uma determinada condição de temperatura e pressão, mas envelhecer diferentemente sob outra condição. Assim, as taxas relativas de envelhecimento para um conjunto de ligantes asfálticos sob as condições simuladas no PAV podem ser significativamente diferentes das taxas relativas reais destes mesmos materiais em serviço se estiverem sujeitos a condições diferentes de temperatura e de pressão.

Ligantes asfálticos modificados podem apresentar separação de fase ou formação de película durante o condicionamento a curto prazo. Os resultados dos ensaios subseqüentes podem não ser representativos do envelhecimento sofrido por estes materiais nas condições de campo. Separação de fase ou formação de película, ou ambas, também podem ocorrer durante o envelhecimento no PAV. Portanto, esta prática pode não ser adequada para alguns ligantes asfálticos modificados, além de não ter sido ainda validada para ligantes asfálticos contendo materiais particulados.

O envelhecimento dos ligantes asfálticos durante a vida de serviço é afetado pela temperatura e pela pressão do ar e por outras variáveis associadas à mistura asfáltica, como suas proporções volumétricas e permeabilidade, as propriedades dos agregados, e possivelmente outros fatores. Este condicionamento tem a finalidade de proporcionar uma avaliação da resistência relativa de diferentes ligantes asfálticos ao envelhecimento por oxidação sob temperaturas e pressões elevadas, mas não considera variáveis da mistura ou a resistência relativa ao envelhecimento em condições de campo.

O procedimento engloba:

- condicionar a amostra na estufa de filme fino rotativo segundo norma ASTM D2872 (RTFOT);
- preaquecer a estufa;

- adicionar $50 \pm 0,5$ g de amostra nos pratos (filme com espessura de aproximadamente 3,2 mm;
- colocar as amostras no vaso rapidamente para evitar perda excessiva de temperatura; o ensaio tem início após estabilização da temperatura ($100 \pm 0,5^\circ\text{C}$ neste experimento) e da pressão ($2,10 \pm 0,1$ MPa) e deve durar $20 \text{ h} \pm 10 \text{ min}$;
- ao final do tempo de condicionamento, a pressão interna do PAV deve ser liberada lentamente;
- remover as amostras do PAV, colocá-las em estufa a 163°C durante $15 \pm 1 \text{ min}$;
- as amostras devem ser retiradas dos pratos e armazenadas em recipiente exclusivo para cada prato; em seguida, as amostras devem ser levadas para a estufa de vácuo a $170 \pm 5^\circ\text{C}$ por $30 \pm 1 \text{ min}$;
- após retirada das bolhas, a amostra pode ser utilizada para ensaios de caracterização ou pode ser armazenada para usos futuros.

O condicionamento deve ser considerado inválido e as amostras descartadas se a temperatura variar mais que $\pm 0,5^\circ\text{C}$ por mais de 60 min e/ou a pressão variar mais que $\pm 0,1$ MPa. A variação de massa não é medida neste procedimento, já que o ligante asfáltico absorve ar com a pressurização e qualquer ganho de massa é mascarado pelo ar incorporado. Pressões acima de 2,1 MPa não aumentam substancialmente a taxa de envelhecimento e não são necessárias. Um envelhecimento praticamente desconsiderável ocorre sob pressão ambiente durante o período de estabilização da temperatura de ensaio, dado que o resíduo a ser envelhecido já foi exposto à temperatura mais elevada (163°C) no RTFOT.

4.4.4. Ensaio de viscosidade aparente

Este ensaio foi realizado apenas em amostras virgens em conformidade com a norma ASTM D4402-02 (“Standard test method for viscosity determination of asphalt at elevated temperatures using a rotational viscometer”). Um viscosímetro rotacional é empregado na medida da viscosidade aparente do ligante asfáltico sob temperaturas elevadas. O torque aplicado pela haste é empregado na medida da resistência relativa à rotação. A haste gira dentro de um recipiente apropriado, controlado por termostatos, contendo uma amostra de ligante asfáltico. O torque e a velocidade de rotação são usados para determinar a viscosidade em Pa.s, mPa.s ou cP.

Este ensaio é empregado na medida da viscosidade aparente de ligantes asfálticos nas temperaturas de bombeamento, de usinagem e de espalhamento. Alguns ligantes asfálticos podem exibir comportamento não-newtoniano sob as condições prescritas neste método ou sob as temperaturas recomendadas para os ensaios. Uma vez que os valores de viscosidade não-newtoniana não são propriedades absolutas, mas refletem o comportamento do fluido sob as condições específicas em que são medidas, dever-se-ia reconhecer que as medidas efetuadas por meio deste método de ensaio podem não prever o desempenho do ligante asfáltico nas condições de campo. Comparações entre viscosidades

não-newtonianas deveriam apenas ser realizadas para medidas feitas em condições similares de temperatura, taxa de cisalhamento e histórico de cisalhamento. O procedimento resumido é o seguinte:

- ajustar o controlador de temperatura para a temperatura de ensaio e permitir o aquecimento prévio do conjunto;
- selecionar o “spindle” capaz de desenvolver torque entre 10 e 98% da capacidade do aparelho para o número de rotações escolhido. Normalmente, medidas mais precisas são obtidas para maiores porcentagens de torque;
- aquecer a amostra e vertê-la no recipiente próprio, na quantidade especificada, e inserir o recipiente com amostra na câmara térmica;
- conectar o “spindle” ao viscosímetro e imergi-lo na amostra pré-aquecida;
- elevar a amostra a temperatura desejada e aguardar 10 min para equilíbrio térmico e iniciar as leituras, feitas em intervalos de 1 min, no total de três leituras, para cada rotação;
- repetir o procedimento para cada temperatura de ensaio, no caso de ligantes asfálticos não-modificados, e no caso dos modificados com material particulado, utilizar uma amostra nova para cada temperatura de ensaio.

Na primeira fase do experimento, foram realizadas varreduras de taxa de cisalhamento para cada uma das temperaturas de ensaio, nas taxas de cisalhamento possíveis de serem aplicadas dentro da faixa de porcentagem de torque admissível do aparelho, empregados os “spindles” 21, para as misturas asfalto e asfalto-óleo, e 27, para as misturas asfalto-borracha e asfalto-borracha-óleo. Isso implicou na obtenção de viscosidades em faixas de taxa de cisalhamento distintas, uma vez que as amostras estudadas variam desde muito viscosas a pouco viscosas. Foi adotado um intervalo de 5 min para estabilização da rotação entre rotações diferentes aplicadas sob uma mesma temperatura. As amostras foram ensaiadas a 135, 150 e 175°C, sem renovação de amostras, com um período de estabilização de temperatura de 10 min. Três medidas de viscosidade eram realizadas para cada taxa de cisalhamento, a uma dada temperatura, em intervalos de 1 min entre medidas. Em todos os casos, a medida da viscosidade foi realizada da temperatura mais baixa para a mais alta e sempre iniciando com a menor rotação.

Várias dificuldades foram enfrentadas com esse procedimento. No caso de misturas mais instáveis, foi verificado que a viscosidade aumentou com o tempo, ao longo dos três min em que as medidas eram realizadas. Isso se deu, provavelmente, em virtude da separação da borracha, uma vez que as amostras eram submetidas a temperaturas altas durante períodos longos de tempo. Também não foi possível medir a viscosidade de todas as misturas em uma taxa de cisalhamento comum. Isso se deve a limitações inerentes ao aparelho, uma vez que ele trabalha dentro de uma faixa admissível de porcentagem de torque. A lei das potências foi empregada, na tentativa de prever a viscosidade dos ligantes asfálticos a uma mesma taxa de cisalhamento, mas esse procedimento não se mostrou efetivo, uma vez que a faixa de varredura de taxas obtida no ensaio é extremamente restrita e insuficiente para a obtenção de

um ajuste razoável do modelo. Além disso, as amostras de maior consistência não puderam ser ensaiadas a 135°C e outras, de menor consistência, não puderam ser ensaiadas a 175°C.

Os resultados obtidos por meio desse procedimento não permitiram a modelagem da viscosidade nas três temperaturas de ensaio. Em função das dificuldades enfrentadas na primeira fase, procurou-se, na segunda, adotar um procedimento que tentasse contorná-las. Uma das medidas implantadas foi obter as medidas de viscosidade apenas à taxa de $6,8 \text{ s}^{-1}$, conforme indicado pela especificação Superpave, mudando o “spindle” nas situações em que se fizesse necessário. No entanto, as dificuldades com a separação da borracha e a obtenção da viscosidade das amostras mais consistentes a 135°C e das menos consistentes a 175°C permaneceram. O procedimento final adotado foi o seguinte, permitindo a obtenção de valores de viscosidade adequados para o propósito de modelagem:

- a viscosidade do CAP foi medida com “spindle” 21 e das amostras asfalto-óleo foram medidas com “spindle” 18, sem substituição de amostras, sob taxas de cisalhamento arbitrárias, uma vez que são asfaltos newtonianos, nas temperaturas de 120, 135 e 150°C, com três determinações da viscosidade espaçadas de 1 min;
- a viscosidade das amostras asfalto-borracha-óleo foi obtida com “spindle” 18 e das amostras asfalto-borracha foi medida com “spindle” 34, apenas na temperatura de 150°C; foram empregados apenas uma taxa de cisalhamento ($6,8 \text{ s}^{-1}$) e tempos de estabilização de temperatura de 5 min e de taxa de cisalhamento de 3 min, com três determinações da viscosidade espaçadas de 1 min.

4.4.5. Ensaio de ponto de amolecimento pelo método anel e bola

Valores de ponto de amolecimento foram obtidos para amostras virgens e envelhecidas a curto e a longo prazos. O procedimento para este ensaio é prescrito pela norma ASTM D 36-95 (“Standard test method for softening point of bitumen: ring-an-ball apparatus”). Duas pastilhas de ligante asfáltico, moldadas em anéis de latão, apoiando uma esfera de aço, são aquecidas em um banho a taxa de aquecimento controlada. O ponto de amolecimento é reportado como a média das temperaturas nas quais as duas pastilhas amolecem o suficiente para permitir que as esferas, após romperem a pastilha de ligante asfáltico, percorram verticalmente a distância de 25 mm. Em resumo, o método especifica:

- aquecer os anéis e a amostra para moldagem;
- preparar a base de moldagem dos corpos-de-prova com material antiaderente (por exemplo, silicone), ajustar os anéis aquecidos e moldar os corpos-de-prova;
- deixar resfriar por pelo menos 30 min e aparar a amostra com uma espátula aquecida;
- para pontos de amolecimento entre 30 e 80°C, o ensaio deve ser realizado com água destilada; a temperatura do banho para início do ensaio é $5 \pm 1^\circ\text{C}$;

- emergir o béquer com água destilada em água gelada durante 15 min; dentro do béquer devem estar a guia e as amostras já posicionadas e as esferas devem ficar no fundo do recipiente;
- posicionar as esferas sobre a amostra e levar para aquecimento à taxa de 5°C/min;
- registrar as temperaturas de cada amostra no instante em que a esfera encostar no fundo do béquer. Se a diferença entre as duas medidas for maior que 1°C, o ensaio deve ser descartado.

4.4.6. Ensaio de resiliência

O ensaio de resiliência foi realizado apenas em amostras virgins conforme norma ASTM D5329-96 ("Standard test methods for sealants and fillers, hot-applied, for joints and cracks in asphaltic and Portland cement concrete pavements"). O método prescreve, em resumo:

- aquecer a amostra, preparar o corpo-de-prova em cápsula de estanho (177,5 cm³) e deixar resfriar;
- colocar o corpo-de-prova em banho de água a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ durante 2 h imediatamente antes da realização do ensaio;
- remover o corpo-de-prova do banho, secar a superfície com jato de ar e forrá-la com talco, retirando o excesso;
- colocar o corpo-de-prova na posição do ensaio, zerar o indicador de deslocamento e baixar a haste de forma a encostar a esfera na superfície da amostra; soltar o conjunto por 5 s, permitindo que ele penetre na amostra, e registrar a leitura P;
- sem zerar o indicador, pressionar a haste de forma que ela penetre 100 unidades adicionais, isto é, $P + 100$, a uma taxa de penetração uniforme em 10 s;
- manter a haste de penetração fixa durante 5 s e, durante este intervalo, zerar o indicador de deslocamento; na sequência, levantar a haste, deixar a amostra recuperar por 20 s, baixar a haste novamente e registrar a leitura F no indicador;
- repetir a determinação em outros dois pontos igualmente espaçados e a não menos que 13 mm da borda; reportar o valor da resiliência como a média das três determinações obtidas por:

$$\text{resiliência (\%)} = P + 100 - F \quad (4.1)$$

4.4.7. Ensaio de penetração

Valores de penetração foram obtidos de amostras virgens e envelhecidas a curto e a longo prazos. Este ensaio foi realizado conforme norma ASTM D5-97 ("Standard test method for penetration of

bituminous materials”). A penetração é medida com um penetrômetro, por meio do qual uma agulha padrão é introduzida na amostra, sob condições específicas. Em termos gerais, a norma especifica:

- aquecer a amostra, vertê-la na cápsula apropriada (para penetração abaixo de 200 (0,1 mm), o diâmetro deve ser 55 mm e a altura interna de 35 mm) e deixá-la resfriar por 1h a 1h30;
- colocar a amostra em banho de água durante período de 1h a 1h30 à temperatura especificada para o ensaio; neste caso, a temperatura de ensaio foi $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$;
- transferir a amostra imersa em água contida em recipiente apropriado para a posição de ensaio;
- para 25°C , a massa total do conjunto haste+agulha deve ser de $100 \pm 0,1\text{ g}$;
- zerar o indicador de deslocamento e baixar a agulha de forma que ela toque de leve a superfície da amostra; na sequência, soltar o conjunto pelo tempo especificado (neste caso, 5 s) e registrar a leitura; obter três determinações. A máxima diferença entre leitura não deve ultrapassar 2 (0,1 mm) para penetrações entre 0 e 49 (0,1 mm) e 4 (0,1 mm) para penetrações entre 50 e 149 (0,1 mm).

4.4.8. Ensaio de balanço de massa após envelhecimento a curto prazo

Ver detalhes no item 4.4.2.

4.4.9. Ensaio de cisalhamento em regime oscilatório

O método para este ensaio é o ASTM D D7175-05 (“Standard test method for determining the rheological properties of asphalt binder using a dynamic shear rheometer”). Esta norma contém o procedimento para determinação do módulo complexo (G^*) e do ângulo de fase (δ) de ligantes asfálticos, usando o reômetro de cisalhamento dinâmico e a geometria de placas paralelas. Pode ser empregada quando o G^* do material variar entre 100 Pa e 10 MPa, valores tipicamente obtidos entre 4 e 88°C , dependendo do PG, da temperatura de ensaio e dos condicionamentos para envelhecimento das amostras.

Neste ensaio, corpos-de-prova de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, compostos de material virgem ou envelhecido a curto prazo (RTFOT), ou 8 mm de diâmetro por 2 mm de espessura, compostos de material envelhecido a curto e a longo prazos (RTFOT e PAV) são empregados entre as placas paralelas do reômetro. O corpo-de-prova é mantido sob a temperatura de ensaio com variação de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ posicionado entre os pratos superior e inferior do reômetro, em uma câmara ou um ambiente com temperatura controlada. A temperatura empregada nos ensaios está relacionada com a temperatura que o pavimento experimenta nas áreas para as quais o ligante asfáltico é destinado. Durante o ensaio, uma das placas oscila com relação à outra sob frequências e amplitudes de deflexão angular (torque) pré-

selecionadas. Estas amplitudes dependem dos valores de G^* das amostras a serem ensaiadas e foram já selecionadas de forma que, para a maioria dos ligantes asfálticos, o procedimento desta norma proporciona a medida das propriedades viscoelásticas dentro da região de viscoelasticidade linear. A frequência de carregamento especificada pela norma é de 10 rad/s.

O método permite a presença de materiais particulados no ligante asfáltico, porém, com dimensões inferiores a 250 μm . Partículas com dimensões acima deste valor estão próximas da distância entre placas e podem afetar a precisão das medidas, na extensão em que perturbam o perfil de velocidades da amostra, suposto linear. Para que o ligante asfáltico modificado com material particulado possa ser caracterizado com a devida precisão, é recomendado que o tamanho máximo da partícula seja no máximo um quarto da distância entre placas. O projeto de norma da ASTM para uma especificação para ligantes asfalto-borracha ("Standard specification for performance graded rubber-modified asphalt binder") faculta o uso de distância entre placas até 3,00 mm no caso da presença de partículas de borracha com diâmetro superior a 250 μm .

O cálculo do módulo complexo é altamente dependente da medida precisa do diâmetro do corpo-de-prova. Neste procedimento, o diâmetro do corpo-de-prova é adotado como igual ao diâmetro das placas, porém, esta consideração apenas é válida se a amostra for adequadamente aparada. As propriedades físicas dos ligantes asfálticos também são muito sensíveis à temperatura do ensaio e ao histórico de temperaturas do material. É essencial controlar a temperatura de ensaio com variação máxima de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ e controlar o histórico de temperaturas do material para que sejam obtidos resultados repetíveis e reprodutíveis.

Antes da realização do ensaio, é necessário verificar a condição superficial das placas, zerrar a distância entre placas e aquecê-las. Antes da moldagem do corpo-de-prova, é necessário misturar o material, a fim de homogeneizá-lo e garantir a retirada de bolhas. Misturar o material remove associações moleculares reversíveis (endurecimento estérico) que normalmente ocorrem durante a estocagem a temperatura ambiente. A estrutura desenvolvida durante a estocagem pode resultar em módulos superestimados de até 50%.

A transferência da amostra para a placa pode ser feita de três maneiras: vertendo o material do recipiente em que foi aquecido diretamente sobre a placa, transferindo com emprego de ferramenta própria (espátula, bastão ou similar) ou posicionando diretamente sobre a placa a amostra preparada a parte, em molde de silicone. Logo em seguida, a amostra deve ser aparada com uma espátula aquecida. Cuidado especial deve ser tomado ao aparar a amostra para que a sua forma não seja prejudicada, uma vez que o módulo complexo é calculado supondo-se que o diâmetro da amostra é igual ao diâmetro das placas. Se a amostra formar uma superfície côncava ou convexa na sua borda esta suposição não será válida e o valor do módulo será mascarado. Para geometria de placas paralelas, o módulo é proporcional à distância entre placas e inversamente proporcional à quarta potência do raio da amostra.

O procedimento de ensaio é:

- ajustar o aparelho para a temperatura de ensaio e aguardar a estabilização, zerar a distância entre placas, posicionar a amostra entre as placas e aparar-la, aguardar o equilíbrio térmico da amostra por 5 a 10 min; uma vez que este tempo de estabilização pode variar com o tipo de equipamento (banho ou forno) e da temperatura de início do ensaio, um procedimento para definição do tempo necessário para equilíbrio térmico é apresentado no Apêndice D da norma;
- quando forem empregadas várias temperaturas, iniciar com a menor para a geometria de 25 mm e com a maior para a geometria de 8 mm; quando o ensaio for conduzido sob várias frequências, iniciar com a menor;
- quando os ensaios forem realizados a deformação controlada, a faixa de deformação apropriada está indicada na Tabela 4.8:

Tabela 4.8. Valores de deformação a ser aplicada no ensaio de cisalhamento em regime oscilatório.

material	valores limites	deformação visada, %	faixa de deformação, %
asfalto virgem	1,0 G*/sen δ	12	9 a 15
resíduo RTFOT	2,2 G*/sen δ	10	8 a 12
resíduo PAV	5.000 G*sen δ	1	0,8 a 1,2

- quando os ensaios forem realizados a tensão controlada, a faixa de tensão apropriada está indicada na Tabela 4.9:

Tabela 4.9. Valores de tensão a ser aplicada no ensaio de cisalhamento em regime oscilatório.

material	valores limites	deformação visada, kPa	faixa de tensão, kPa
asfalto virgem	1,0 G*/sen δ	0,120	0,090 a 0,150
resíduo RTFOT	2,2 G*/sen δ	0,220	0,180 a 0,260
resíduo PAV	5.000 G*sen δ	500	400 a 600

- ensaios em temperaturas subseqüentes deveriam ser realizados tão rapidamente quanto possível para minimizar o efeito de endurecimento estérico, que pode provocar o aumento do módulo se a amostra ficar muito tempo no reômetro.

Os valores de módulo complexo e de ângulo de fase podem depender da magnitude da deformação de cisalhamento. A tendência para ligantes asfálticos convencionais e modificados é a do aumento do módulo complexo e de ângulo de fase com o aumento da deformação de cisalhamento. Por essa razão, a norma especifica que os valores de tensão ou de deformação aplicados estejam contidos na faixa de viscoelasticidade linear do material, para as condições de temperatura e de frequência de cada ensaio. A região de viscoelasticidade linear é caracterizada por pequenas deforma-

ções, nas quais o módulo é independente da tensão ou deformação aplicada. A região de viscoelasticidade linear é definida como a faixa de tensões ou deformações na qual G^* é superior a 90% do G^* inicial, segundo procedimento constante do Anexo A da norma.

Os ensaios de deformação permanente dos ligantes asfálticos da primeira fase do experimento foram efetuados à temperatura de 52 a 88°C, com incrementos de 6°C, a 10 rad/s. Para todas as amostras, foram ensaiadas réplicas, nas condições virgem e envelhecida a curto prazo. Apenas algumas amostras foram submetidas à varredura de tensão para delimitação da faixa de viscoelasticidade linear, pois verificou-se que os limites de tensão obtidos eram razoavelmente superiores ao nível de tensão empregado para todas as amostras (120 Pa, no caso das amostras virgens e 220 Pa, no caso das amostras envelhecidas a curto prazo).

Foi empregada distância entre placas de 1,70 mm. A julgar pelo critério da norma, a distância deveria ser em torno de 2,4 mm, tendo em vista que aproximadamente 40% das partículas apresentam diâmetros entre 0,59 e 0,42 mm, segundo a distribuição granulométrica da borracha (Tabela 4.5). No entanto, optou-se por um valor intermediário, na tentativa de reduzir o efeito negativo que o aumento da distância entre placas provoca no perfil de velocidades da amostra. Esse valor não pode ser muito maior que 1,0 mm, para garantir o perfil linear de velocidade e também a ocorrência de pequenas deformações na amostra. A fim de avaliar o efeito da distância entre placas, algumas amostras foram ensaiadas com 1,00 e 1,70 mm. Constatou-se que a diferença resultante dessa variação não é superior à própria variabilidade dos resultados.

Já os ensaios de fadiga foram efetuados apenas para os ligantes asfálticos da segunda fase do experimento, em virtude da não disponibilidade de equipamento para a realização de um número grande de ensaios, como o exigido para avaliar as misturas da primeira fase. O reômetro empregado foi o da marca TA Instruments modelo CSA-100, que opera no modo de deformação controlada. Não foram feitas varreduras de deformação para definir a faixa de viscoelasticidade linear. Todas as amostras foram ensaiadas nas oito temperaturas com porcentagem de deformação ajustada para 1%. No entanto, observou-se que o equipamento não conseguiu manter esse nível de deformação nas temperaturas inferiores, aplicando deformações bem menores. Isso de certa forma é positivo, já que nas temperaturas mais baixas, deformações altas podem indicar desvio da região de viscoelasticidade linear.

4.4.10. Ensaio de fluência na flexão

Este ensaio é realizado com base na norma ASTM D6648-01 ("Standard test method for determining the flexural creep stiffness of asphalt binder using the Bending Beam Rheometer – BBR"). O reômetro de flexão em viga é empregado para medir a deflexão no meio do vão de uma viga prismática simplesmente apoiada sujeita a uma carga constante (980 ± 50 mN) aplicada no meio do vão por 240 s.

O equipamento opera apenas no modo de carregamento, não sendo possível obter medidas de deflexão na fase de retirada do carregamento. A carga e a deflexão no meio do vão são monitoradas ao longo do tempo, por meio de um sistema computadorizado de aquisição de dados. O corpo-de-prova é imerso em banho de álcool sob temperatura controlada. As temperaturas para este ensaio estão relacionadas às temperaturas baixas que acometem o pavimento nas regiões para as quais o ligante asfáltico se destina.

Em linhas gerais, o procedimento para a realização deste ensaio envolve:

- preparar o molde, aquecer a amostra, moldar o corpo-de-prova e deixá-lo resfriar a temperatura ambiente por 45 a 60 min; em seguida, aparar a face exposta do corpo-de-prova no nível do molde com uma espátula aquecida; colocar o conjunto em um banho a baixa temperatura ou levá-lo a uma câmara a baixa temperatura para posterior desmoldagem;
- imediatamente após a desmoldagem, imergir o corpo-de-prova no banho na temperatura do ensaio, com variação máxima de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, durante 60 ± 5 min;
- proceder a verificação da carga de contato (35 ± 10 mN) e da carga de ensaio (980 ± 50 mN) conforme procedimento padrão;
- entrar com os dados do ensaio no “software” de controle, posicionar o corpo-de-prova e iniciar o ensaio; o equipamento aplica o pré-carregamento, correspondente à 100% da carga do ensaio, por $1 \pm 0,1$ s e imediatamente em seguida reduz a carga para 35 ± 10 mN e a aplica por $20 \pm 0,1$ s; na seqüência é aplicada a carga de ensaio pelo período de 240 s.

Ensaio nos quais a deflexão no meio do vão seja maior que 4,0 mm são suspeitos e devem ser descartados. Deformações acima deste valor excedem a faixa de resposta linear do ligante asfáltico. Ensaio em que a deflexão no meio do vão seja menor que 0,08 mm também são suspeitos e devem ser descartados, já que a resolução do equipamento pode não ser suficiente para produzir resultados confiáveis.

A rigidez calculada com base nas dimensões do corpo-de-prova, na carga de ensaio e na deflexão do corpo-de-prova no meio do vão, para 8, 15, 30, 60, 120 e 240 s, é dada por :

$$S_m(t) = \frac{PL^3}{4bh^3\delta(t)} \quad (4.2)$$

sendo: $S_m(t)$ = rigidez à fluência na flexão no tempo t, MPa;

P = carga de ensaio aplicada no meio do vão, mN;

L = distância entre apoios, mm;

b = base da viga, mm;

h = altura da viga, mm;

$\delta(t)$ = deflexão do corpo-de-prova no meio do vão no tempo t.

O programa de controle do ensaio ajusta um polinômio de segundo grau ao conjunto de pontos formados pelo logaritmo da rigidez versus o logaritmo do tempo, fornecendo os valores estimados dos coeficientes dos termos e do coeficiente de determinação (R^2) da regressão. A rigidez nos tempos 8, 15, 30, 60, 120 e 240 s é descrita pelo seguinte modelo de regressão:

$$\log S_e(t) = A + B[\log(t)] + C[\log(t)]^2 \quad (4.3)$$

onde A, B e C são os coeficientes da regressão e t o tempo de carregamento.

Os valores de rigidez medida e calculada não devem diferir mais que 2%. A diferença é calculada como:

$$\text{diferença entre rigidezes} = 100 \cdot \frac{\text{rigidez calculada} - \text{rigidez medida}}{\text{rigidez medida}} \quad (4.4)$$

Os valores do módulo de relaxação nos tempos 8, 15, 30, 60, 120 e 240 s são obtidos segundo o modelo de regressão a seguir, correspondendo à derivada da função rigidez em relação ao tempo:

$$m(t) = |B + 2 \cdot C \cdot \log(t)| \quad (4.5)$$

onde B e C são os coeficientes da regressão e t o tempo de carregamento.

Na primeira fase do experimento, as temperaturas de ensaio foram -6, -12, -18 e -24°C. Como esses ensaios são de difícil realização, pois consomem muito tempo com a preparação das amostras, com a moldagem de corpos-de-prova e com o condicionamento dos corpos-de-prova antes dos ensaios, optou-se pela replicação apenas dos ensaios realizados a -12°C. Para as demais temperaturas não foram ensaiadas réplicas. Segundo a especificação Superpave, as medidas de rigidez e de módulo de relaxação devem ser realizadas na temperatura de projeto do pavimento, nesse caso a inferior, acrescida de 10°C. As medidas realizadas correspondem, então, a temperaturas de projeto do pavimento de -16, -22, -28 e -34°C. Na segunda fase, os ensaios foram realizados nas temperaturas de -6, -12, -18 e -24°C, com réplicas nas quatro temperaturas.

4.4.11. Ensaio de varredura de frequência para determinação da viscosidade a baixas taxas

A viscosidade a baixas taxas é empregada no método proposto por Bahia et al. (2001) para a determinação das temperaturas de usinagem e de compactação de misturas asfálticas, quando se

emprega ligantes asfálticos de comportamento pseudoplástico. Uma varredura de viscosidade complexa com a frequência é realizada no DSR, em três temperaturas, nos arredores das temperaturas de usinagem e de compactação das misturas asfálticas. O ensaio é realizado na faixa de frequências de 10^{-2} a 10^2 , com uma tensão cisalhante na faixa de viscoelasticidade linear do material. Apenas os asfaltos-borracha com 11% de borracha da primeira fase do experimento foram ensaiados. A tensão de 15 Pa foi empregada para todas as varreduras, independentemente do material e da temperatura de ensaio.

4.4.12. Ensaio de estabilidade à estocagem

Este ensaio é especificado pela norma ASTM D 5892-00 ("Standard test method for type IV polymer modified asphalt cement for use in pavement construction"). É empregado na avaliação da compatibilidade entre polímero e ligante asfáltico durante estocagem sem agitação sob altas temperaturas. A separação do polímero do ligante asfáltico é avaliada por meio da comparação de valores de ponto de amolecimento, obtidos das partes superior e inferior de um tubo preenchido com amostra, após submetido ao condicionamento.

Em linhas gerais, o procedimento é o seguinte:

- aquecer a amostra e verter 50 g no tubo (25,4 mm de diâmetro e 139,7 mm de comprimento) já posicionado no raque;
- dobrar a ponta do tubo duas vezes, de forma a lacrá-lo;
- colocar o raque com os tubos em estufa a $163 \pm 5^\circ\text{C}$ durante o período de $48 \pm 1\text{h}$; no final do período, remover o raque da estufa e colocá-lo imediatamente no freezer ou banho a $-6,7 \pm 5^\circ\text{C}$, tomando o cuidado de manter os tubos sempre na vertical, durante no mínimo 4 h para solidificar completamente a amostra;
- após remover os tubos do freezer ou banho, cortá-los em três porções iguais, descartando a porção central; colocar o topo e o fundo em béqueres separados em estufa para fluir e, em seguida, moldar os corpos-de-prova para ensaio de ponto de amolecimento;
- a estabilidade à estocagem ou a compatibilidade entre polímero e ligante asfáltico é avaliada pela diferença entre os pontos de amolecimento do topo e do fundo.

5.4.13. Ensaio de caracterização da borracha

O ensaio de granulometria foi realizado conforme norma ASTM D5644-96 ("Standard test method for rubber compounding materials – determination of particle size distribution of recycled vulcaniza-

te particulate rubber”). No procedimento, não foram empregadas bolas de borracha, pois o uso é opcional para materiais mais grossos que 425 μm (peneira 40). A massa de borracha utilizada foi de 100g e a de talco foi de 5 g (quantidade especificada para borracha mais grossa que 300 μm ou peneira 50). A soma das massas do material retido em cada peneira e no fundo não deve ser menor que a soma da massa de borracha e de talco menos 2 g ou maior que a soma da massa de borracha com 100% da massa de talco. Para compensar a adição do talco, a massa do fundo é ajustada pelo seguinte cálculo:

$$x = y - (z - 100) \quad (4.6)$$

sendo: x = massa de borracha no fundo;
 y = massa total no fundo (borracha+talco);
 z = massa total de todas as peneiras mais a massa do fundo.

O ensaio de umidade foi realizado conforme norma ASTM D1509-95 (“Standard test methods for carbon black – heating loss”). O método é específico para negro de fumo, sendo adaptado para a borracha. Foi empregado o método A que utiliza estufa de convecção. Em linhas gerais, o método especifica:

- secar a cápsula e a tampa, com a tampa removida, a 125°C por 30 min e levá-las ao dessecador para resfriamento a temperatura ambiente;
- pesar a cápsula com a tampa e em seguida pesar 2 g de material;
- levar a cápsula destampada para a estufa, a 125 $\pm$ 5°C, por 1h;
- tampar a cápsula e transferi-la para o dessecador. Retirar a tampa e permitir o resfriamento a temperatura ambiente. Repor a tampa e pesar;
- repetir o procedimento para uma segunda amostra.

A umidade é calculada como:

$$H = 100 \cdot \frac{B - C}{B - A} \quad (4.7)$$

sendo: H = perda devido ao aquecimento;
 A = massa da cápsula com tampa, g;
 B = massa da cápsula com tampa + amostra, antes do aquecimento, g;
 C = massa da cápsula com tampa + amostra depois do aquecimento, g.

O ensaio de termogravimetria é empregado para a determinação dos teores de material orgânico, de negro de fumo e de material inorgânico presentes na borracha. O equipamento empregado foi uma termobalança da marca TA Instruments, modelo TGA 2950. O ensaio tem como princípio a perda de

massa do material, em função da temperatura ou do tempo, com uma taxa de aquecimento definida e uma atmosfera controlada. A amostra é colocada no porta-amostra, é obtido equilíbrio térmico a 50°C e, em seguida, o material é aquecido até 550°C, à razão de 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 50 ml/min. Na seqüência, o material é aquecido de 550 a 850°C, à razão de 20°C/min, em atmosfera de oxigênio e fluxo de gás de 50 ml/min.

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Esse capítulo é destinado à apresentação dos resultados obtidos nos ensaios de caracterização física dos ligantes asfálticos estudados na primeira e na segunda fases do experimento. Essa seção está dividida em duas partes, a primeira correspondente aos resultados de ensaios com os ligantes asfálticos da primeira fase, destinados à modelagem de propriedades, e a segunda referente aos resultados de ensaios com os ligantes asfálticos da segunda fase, destinados à validação dos modelos. Por brevidade, apenas parte dos resultados será mostrada neste capítulo. Os demais gráficos e tabelas estão reunidos no Apêndice A (eletrônico).

5.1. Processamento das misturas

Merecem destaque algumas ocorrências durante os procedimentos de preparação das misturas em laboratório, na primeira fase do trabalho, em particular as dificuldades experimentadas no controle das variáveis de processo na preparação das misturas com maior teor de borracha moída (22%). Durante a fase de delineamento do experimento, optou-se pela fixação da velocidade de agitação e pela variação da temperatura e do tempo de processamento, nos níveis máximo e mínimo. Na prática, no entanto, o controle desses fatores não foi completo, o que gerou variações inesperadas na rotina de processamento, impondo condições de interação de certa forma distintas entre as amostras.

Esse descontrole parcial das variáveis ditas “controladas” se deu, basicamente, pelas variações de rotação do equipamento e de temperatura ao longo do tempo de processamento e em virtude da dificuldade em estabelecer o tempo exato de interação. A impossibilidade do controle preciso das variáveis de processo certamente interferiu sobre a qualidade dos produtos obtidos e, assim, parte

da variabilidade dos resultados se deve às imprecisões ligadas ao controle das variáveis de processamento.

Especialmente as misturas 78-22-0, 69-22-9 e 60-22-18, em função do alto teor de borracha moída, impuseram uma série de dificuldades ao controle das variáveis de processamento. Por causa da grande quantidade de borracha, a adição não pode ser feita instantaneamente, exigindo ser colocada em pequenas porções, o que consome algum tempo. Surgiu, então, a questão: qual seria o momento exato do início do processamento, a fim de controlar a variável tempo? Adotou-se, para todas as misturas, a prática de iniciar a contagem do tempo apenas após a adição de toda a borracha e assim que a temperatura do meio e a rotação do equipamento estivessem estabilizados.

Na prática, o tempo consumido na adição de 22% de borracha moída era de 3 a 4 vezes maior que o consumido na adição de 11%. É evidente que este tempo adicional, não contabilizado, interferiu sobre o fenômeno de interação entre os componentes e, com certeza, provocou uma condição de processamento distinta das obtidas para as misturas com 11% de borracha. A presença do resíduo de óleo de xisto facilitou a operação de adição da borracha, diminuindo o tempo necessário para adicioná-la, porém, não na extensão em que se poderia esperar.

O misturador se mostrou ineficiente na homogeneização das misturas com 22% de borracha, independentemente do teor de resíduo de óleo de xisto. Observou-se que apenas a porção interna das misturas, especialmente em torno da haste cisalhante, era homogeneizada satisfatoriamente. As porções mais externas, próximas da parede e da boca do béquer, não sofreram boa homogeneização, por apresentarem alta viscosidade. Isso se deu, provavelmente, em razão da perda de calor para o ambiente, uma vez que havia folga entre a parede do béquer e a parede da manta e também porque a parte superior do béquer ficava fora da manta. Tais condições prejudicaram o perfeito controle da temperatura de processamento.

Foram verificadas também algumas variações de rotação do misturador e de temperatura durante o tempo de interação das misturas com 22% de borracha. No caso das misturas com 11% de borracha, não ocorreram variações nem de rotação nem de temperatura. As misturas com resíduo de óleo de xisto apresentaram pequena perda de voláteis durante o tempo de mistura, porém acredita-se que essa perda não tenha sido significativa a ponto de prejudicar a qualidade das amostras.

Na segunda fase do experimento, cuidados foram tomados para que os problemas enfrentados na primeira fase não se repetissem. Uma primeira medida foi reduzir o percentual de borracha moída, e consequentemente de resíduo de óleo de xisto, de forma a se compor misturas de menor consistência. Com a redução do teor de borracha, o tempo de adição também sofreu redução razoável. Além disso, adotou-se o procedimento de auxiliar a mistura da borracha com o ligante asfáltico no início do processamento, empregando uma espátula. Observou-se que em poucos minutos a borracha ficava bem dispersa no meio e que, em função disso, o misturador conseguia agitar adequadamente todo o material

contido no bquer, lembrando ainda que na segunda fase a massa por batelada foi o dobro da produzida na primeira fase. Acredita-se que, por causa desses cuidados, as misturas compostas na segunda fase tenham sofrido um processamento mais adequado que as da primeira fase. possvel que esses efeitos se reflitam em resultados mais coerentes e com menor disperso que os originais, embora isso seja difcil de ser avaliado.

5.2. Resultados da primeira fase do experimento

Nesta subseo, so apresentados os resultados dos ensaios de caracterizao dos ligantes asflticos da primeira fase do experimento. As amostras virgens foram submetidas aos ensaios de:

- viscosidade aparente a 135, 150 e 175C, sob taxas variadas de cisalhamento;
- penetrao a 25C;
- ponto de amolecimento;
- resilincia a 25C;
- cisalhamento dinmico, a 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88C, com medidas de G^* e δ ;

As amostras envelhecidas a curto prazo (RTFOT) foram submetidas aos ensaios de:

- penetrao a 25C;
- ponto de amolecimento;
- balano de massa;
- cisalhamento dinmico, a 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88C, com medidas de G^* e δ .

As amostras envelhecidas a longo prazo (RTFOT e PAV) foram submetidas aos ensaios de:

- penetrao a 25C;
- ponto de amolecimento;
- fluncia na flexo a -6, -12, -18 e -24C, com medidas de $S(60)$ e $m(60)$.

Ao longo dessa subseo, a nomenclatura empregada para referenciar as misturas : teor de asfalto – teor de borracha – teor de leo / temperatura – tempo. Por exemplo, a mistura 89-11-0/200-120 composta de 89% de asfalto, 11% de borracha, 0% de leo e foi processada a 200C durante 120 min.

5.2.1. Ensaios de viscosidade aparente (ASTM D4402-02)

As Figuras de 5.1 a 5.8 apresentam um comparativo das viscosidades aparentes das 27 amostras, separadas por percentual do componente, em funo da temperatura de realizao dos ensaios e

da taxa de cisalhamento. As misturas 60-22-18, apesar do alto teor de resíduo de óleo de xisto, impuseram algumas dificuldades na medida da viscosidade, que só foi possível sob taxas de cisalhamento muito baixas, empregando spindle 27, e iniciando-se as leituras com a temperatura de 175°C. A mistura 60-22-18/200-90 permitiu o emprego de taxas superiores às empregadas nas demais e a mistura 60-22-18/170-120 só permitiu a leitura da viscosidade a 175°C. Não foi possível executar a medida da viscosidade da mistura 82-0-18, com o spindle 18, por apresentar viscosidades muito baixas nas temperaturas escolhidas. Pelo mesmo motivo, não foi possível medir a viscosidade a 175°C da amostra 91-0-9 com o spindle 18.

Figura 5.1. Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da mistura 100-0-0/x-x.

Figura 5.2. Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da mistura 80-11-9 para cada combinação das variáveis de processo. [Nomenclatura: temperatura-tempo de mistura/temperatura de ensaio]

Figura 5.3. Viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento da mistura 78-22-0 para as variáveis de processo. [Nomenclatura: temperatura-tempo de mistura/temperatura de ensaio]

Figura 5.4. Viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento da mistura 71-11-18 para as variáveis de processo. [Nomenclatura: temperatura-tempo de mistura/temperatura de ensaio]

Uma vez que grande parte das amostras avaliadas corresponde a materiais com comportamento pseudoplástico, é imperativo que se comparem os valores de viscosidade medidos a uma mesma taxa de cisalhamento. Em virtude da grande diversidade de amostras, desde muito viscosas a pouco viscosas e desde muito pseudoplásticas a newtonianas, e de limitações inerentes ao equipamento, não foi possível a determinação de valores de viscosidade sob as mesmas taxas de cisalhamento, a fim de se comparar os resultados. Para efetuar a medida da viscosidade, o viscosímetro Brookfield solicita a amostra por meio da rotação do “spindle”, a uma dada velocidade em rotações por minuto e associada a uma taxa de cisalhamento, e mede o torque gerado. Quanto maior a velocidade do “spindle”, maior é a resis-

tência ao fluxo e maior é a porcentagem de torque aplicada. Como os materiais apresentam consistências distintas, porcentagens de torque distintas são geradas ao se aplicar a mesma taxa de cisalhamento em amostras diferentes.

Figura 5.5. Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da mistura 69-22-9 para cada combinação das variáveis de processo. [Nomenclatura: temperatura-tempo de mistura]

Figura 5.6. Viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento da mistura 60-22-18 para as combinações das variáveis de processo. [Nomenclatura: temperatura-tempo de mistura/temperatura de ensaio]

Muitas vezes, a porcentagem de torque necessária para obter uma dada taxa de cisalhamento no material fica fora da faixa de sensibilidade do equipamento, inviabilizando a medida. Se o material é muito viscoso, a porcentagem de torque fica na faixa de sensibilidade do equipamento a taxas de

cisalhamento muito baixas. Se o material é muito pouco viscoso, a porcentagem de torque fica na faixa de sensibilidade do equipamento a taxas mais altas. Por esse motivo, o equipamento empregado é pouco eficiente ou praticamente ineficaz para medir a viscosidade em um amplo espectro de taxas de cisalhamento. O emprego de uma faixa mais ampla de porcentagens de torque e de “spindles” com diâmetros diferentes permite a obtenção de medidas de viscosidade em faixas mais amplas de taxas de cisalhamento. A taxa de cisalhamento aumenta com o aumento do diâmetro do “spindle”. Mesmo assim, a eficiência desse tipo de aparelho não é superior à de reômetros mais sofisticados, que varrem faixas mais amplas de taxas de cisalhamento, em regime permanente, ou de frequências, em regime oscilatório, embora o formato da amostra seja diferente da empregada no viscosímetro Brookfield.

Figura 5.7. Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da mistura 89-11-0 para cada combinação das variáveis de processo. [Nomenclatura: temperatura-tempo de mistura]

Figura 5.8. Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da mistura 91-0-9/135-20.

Para contornar essa dificuldade na comparação dos resultados, foi utilizada a lei das potências, comumente empregada na modelagem da suscetibilidade à taxa de cisalhamento em polímeros, para interpolar ou extrapolar os valores de viscosidade para uma mesma taxa. A taxa escolhida para comparação das amostras foi a de $6,8 \text{ s}^{-1}$, a mesma adotada pela especificação Superpave. Na prática, boa parte das determinações de viscosidade foi realizada a $6,8 \text{ s}^{-1}$. No entanto, a extrapolação pela lei das potências é bastante conveniente para a finalidade para a qual foi empregada, uma vez que essa taxa está bem próxima das utilizadas para a medida da viscosidade de todas as amostras. O erro das estimativas é pequeno, uma vez que o modelo cobre uma faixa de taxas de cisalhamento bem ampla e, nesse caso, as faixas de taxas, em virtude das limitações do equipamento, são extremamente restritas.

Uma vez que se dispunha de uma quantidade de dados de viscosidade muito grande, pretendia-se utilizá-los para a determinação das temperaturas de usinagem e de compactação de misturas asfálticas, conforme método recentemente proposto para a determinação de tais temperaturas para ligantes asfálticos modificados (BAHIA et al. 2001; KHATRI et al. 2001). Este método prescreve a realização de ensaios de viscosidade aparente em viscosímetro Brookfield sob temperaturas diferentes, sob taxas de cisalhamento variáveis, e a estimativa da viscosidade a taxas baixas por meio do modelo de Cross (CROSS, 1969). Os valores da viscosidade a taxas baixas em função da temperatura de ensaio são empregados na estimativa das temperaturas de usinagem (correspondente à viscosidade de 3 Pa.s) e de compactação (correspondente à viscosidade de 6 Pa.s). Durante a análise dos dados, constatou-se a impossibilidade de ajuste do modelo para boa parte das misturas ensaiadas. Isto se deve à coleta de dados em uma faixa extremamente restrita de taxas de cisalhamento, o que não permitiu a estimativa dos coeficientes do modelo. A análise inicialmente planejada ficou, assim, inviabilizada.

A substituição sucessiva dos “spindles”, de forma a se conseguir a ampliação da faixa de taxas de cisalhamento aplicadas, é uma alternativa interessante, porém, pode se tornar inviável em virtude do aumento de tempo necessário para completar o experimento, uma vez que cada substituição de “spline” implicaria também na substituição da amostra. Uma alternativa mais prática e efetiva é a realização de medidas de viscosidade em regime permanente, em função da taxa de cisalhamento, em reômetros de deformação controlada, ou da viscosidade complexa (η^*), em função da frequência, em reômetros de tensão controlada, o que permite a estimativa da viscosidade a taxas baixas de forma direta e precisa, como exemplificado em Anderson et al. (2002). A variação da taxa de cisalhamento ou da frequência na faixa de 10^{-2} a 10^2 é suficiente para a estimativa direta da viscosidade a baixas taxas. Os resultados das varreduras de viscosidade complexa com a frequência serão apresentados em item posterior, juntamente com a análise das temperaturas de usinagem e de compactação.

A Figura 5.9 apresenta os valores do índice “n” da lei das potências e a Figura 5.10 mostra os resultados de viscosidade, nas três temperaturas de ensaio, à taxa de cisalhamento de $6,8 \text{ s}^{-1}$. Dos valores indicados no gráfico, parte foi medida e parte foi estimada por meio da lei das potências. As misturas do bloco 60-22-18 foram eliminadas dos gráficos, pois não permitiram a medida da viscosidade.

Outras misturas, cujos valores não estão indicados nos gráficos, não permitiram a medida da viscosidade ou a estimativa do índice “n”. Não se sabe se as misturas testadas se enquadram nos requisitos das especificações ASTM D 6114-97, pois as medidas efetuadas empregaram “spindles” diferentes dos referenciados nessa norma. As Tabelas A.1 e A.2 no Apêndice A (eletrônico) apresentam, respectivamente, os valores do coeficiente “n” da lei das potências e os valores de viscosidade aparente a $6,8\text{s}^{-1}$.

Figura 5.9. Coeficiente “n” da lei das potências para as três temperaturas de ensaio. [Nomenclatura: teor de asfalto – teor de borracha – teor de óleo / temperatura – tempo]

Figura 5.10. Comparativo da viscosidade a $6,8\text{ s}^{-1}$ nas três temperaturas de ensaio. [Nomenclatura: teor de asfalto – teor de borracha – teor de óleo / temperatura – tempo]

As Figuras 5.9 e 5.10 exemplificam a forma de apresentação dos resultados em gráficos, que será mantida em toda esta seção. As amostras foram divididas em blocos, em função dos teores de borracha moída e de resíduo de óleo de xisto. Na sequência, da esquerda para a direita, são apresentados os blocos correspondentes aos teores de borracha de 0, 11 e 22%. Dentro dos blocos referentes ao teor de borracha, as amostras estão locadas por teor crescente de resíduo de óleo de xisto, da esquerda para a direita. As três primeiras amostras (da esquerda para a direita) correspondem às que apresentam 0% de borracha moída e teores de resíduo de óleo de xisto de 0, 9 e 18%. Em função das restrições e suposições descritas no delineamento do experimento, os valores de cada propriedade das amostras com 0% de borracha foram repetidas para as quatro combinações das variáveis de processo. Por isso, em vez de um valor para cada combinação das variáveis de processo, é apresentado apenas um valor, que vale para as quatro combinações das variáveis de processo. O segundo bloco corresponde às amostras com 11% de borracha, em que os teores de resíduo de óleo de xisto são de 0, 9 e 18%. Para cada teor de resíduo de óleo de xisto são indicados quatro valores, relativos às variáveis de processo. O mesmo vale para as amostras com 22% de borracha.

5.2.2. Ensaio de ponto de amolecimento (ASTM D36-95)

Os ensaios de ponto de amolecimento foram realizados com as misturas na condição virgem, envelhecida a curto prazo (RTFOT) e a longo prazo (PAV). Pelo delineamento do experimento, seriam necessárias pelo menos duas determinações de ponto de amolecimento para cada amostra. Na prática, foram feitas algumas determinações adicionais para algumas misturas. As Tabelas A.3, A.4 e A.5 trazem os valores do ponto de amolecimento das amostras virgens, RTFOT e PAV, respectivamente. As Tabelas A.6, A.7 e A.8 mostram as diferenças entre médias do ponto de amolecimento entre as amostras virgens e RTFOT, virgem e PAV e RTFOT e PAV, respectivamente. A Figura A.1 traz uma comparação gráfica dos resultados obtidos para cada condição e a Figura A.2 mostra um comparativo geral dos resultados obtidos nas três condições. A Figura A.3 ilustra o efeito do envelhecimento a curto e longo prazo sobre o ponto de amolecimento, indicado pela diferença entre os valores das amostras virgens e RTFOT, virgens e PAV e RTFOT e PAV. A Figura A.4 apresenta um comparativo geral do efeito do envelhecimento sobre o ponto de amolecimento.

5.2.3. Ensaio de penetração (ASTM D5-05a)

Os ensaios de penetração foram realizados com as misturas na condição virgem, envelhecida a curto prazo (RTFOT) e envelhecida a curto e a longo prazos (RTFOT e PAV). Foram feitas três determinações para cada amostra. As Tabelas A.9, A.10 e A.11 trazem os valores de penetração das

amostras virgem, RTFOT e PAV, respectivamente, e as Tabelas A.12, A.13 e A.14 trazem os valores das relações entre as penetrações RTFOT/virgem, PAV/virgem e (RTFOT+PAV)/RTFOT. A Figura A.5 mostra os valores médios de penetração para as três condições de ensaio, a Figura A.6 traz uma comparação dos resultados médios obtidos para as três condições de ensaio, a Figura A.7 mostra os valores médios das relações entre penetrações RTFOT/virgem (penetração retida), PAV/virgem e (PAV+RTFOT)/RTFOT e a Figura A.8 mostra uma comparação das relações entre valores médios de penetração das amostras virgens, após RTFOT e após RTFOT+PAV.

5.2.4. Ensaio de balanço de massa (ASTM D2872-97)

A Tabela A.15 mostra os valores de balanço de massa das amostras envelhecidas a curto prazo (RTFOT). A Figura A.9 apresenta a comparação dos resultados do ensaio de balanço de massa.

5.2.5. Ensaio de resiliência (ASTM D2872-97)

A Tabela A.16 apresenta os valores de resiliência das amostras virgens, a 25°C. A Figura A.10 ilustra graficamente o comparativo dos resultados médios de resiliência.

5.2.6. Ensaio de fluência na flexão (ASTM D6648-01)

As amostras submetidas aos ensaios de fluência na flexão foram envelhecidas a longo prazo (PAV), após terem sido envelhecidas a curto prazo (RTFOT). As Tabelas de A.17 a A.20 trazem os valores rigidez nas temperaturas de -16, -22°C, -28°C e -34°C, respectivamente. As Tabelas de A.21 a A.24 mostram os valores de taxa de relaxação nas quatro temperaturas. As Figuras de A.11 a A.14 apresentam comparativos dos valores de rigidez e de taxa de relaxação nas quatro temperaturas. As Figuras A.15 e A.16 mostram comparativos gerais dos valores de rigidez e de taxa de relaxação, respectivamente, para as quatro temperaturas de ensaio. Alguns corpos-de-prova excederam a deformação máxima admissível para o ensaio (4,00 mm) ou romperam na fase de pré-carregamento e, por isso, foram eliminados.

5.2.7. Ensaio de cisalhamento em regime oscilatório (ASTM D7175-05)

Os ensaios de cisalhamento em regime oscilatório das amostras virgens e RTFOT foram empregados no monitoramento do módulo complexo e do ângulo de fase. Com base nessas proprieda-

des, foram determinados o parâmetro de deformação permanente da especificação Superpave, $G^*/\text{sen}\delta$, e o parâmetro $G^*/(1-1/\text{sen}\delta\text{tg}\delta)$ (Shenoy, 2001; 2002), nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C. Por indisponibilidade de equipamento, os ensaios de fadiga das amostras da primeira fase do experimento não foram efetuados.

Para as amostras virgens, as Tabelas de A.25 a A.31 apresentam os valores de G^* nas temperaturas, respectivamente, de 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C, e as Tabelas de A.32 a A.38, de A.39 a A.45 e de A.46 a A.52 mostram os valores de δ , do parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ e do parâmetro $G^*/(1-1/\text{sen}\delta\text{tg}\delta)$, respectivamente, nessas sete temperaturas. As Figuras A.17 e A.18 apresentam os valores médios de duas réplicas de G^* , nas temperaturas, respectivamente, de 52, 58, 64 e 70 e 76, 82 e 88°C. As Figuras A.19 e A.20 mostram os valores médios de duas réplicas de δ , as Figuras A.21 e A.22 mostram os valores médios de duas réplicas do parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ e as Figuras A.23 e A.24 apresentam os valores médios de duas réplicas do parâmetro $G^*/(1-1/\text{sen}\delta\text{tg}\delta)$ também nessas sete temperaturas.

Para as amostras envelhecidas a curto prazo (RTFOT), as Tabelas de A.53 a A.59 apresentam os valores de G^* nas temperaturas, respectivamente, de 52, 58, 64 e 70 e 76, 82 e 88°C, e as Tabelas de A.60 a A.66, de A.67 a A.73 e de A.74 a A.80 mostram os valores de δ , do parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ e do parâmetro $G^*/(1-1/\text{sen}\delta\text{tg}\delta)$, respectivamente, nessas sete temperaturas. As Figuras A.25 e A.26 apresentam os valores médios de duas réplicas de G^* , nas temperaturas, respectivamente, de 52, 58, 64 e 70 e 76, 82 e 88°C. As Figuras A.27 e A.28 mostram os valores médios de duas réplicas de δ , as Figuras A.29 e A.30 mostram os valores médios de duas réplicas do parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ e as Figuras A.31 e A.32 apresentam os valores médios de duas réplicas do parâmetro $G^*/(1-1/\text{sen}\delta\text{tg}\delta)$ também nessas sete temperaturas.

Índices de envelhecimento foram determinados, com base na razão entre o valor da propriedade após envelhecimento a curto prazo e antes, nas sete temperaturas adotadas para a análise, a fim de avaliar o efeito do envelhecimento a curto prazo sobre as misturas. As Tabelas de A.81 a A.87 apresentam os índices de envelhecimento baseados nos valores de G^* nas temperaturas, respectivamente, de 52, 58, 64 e 70 e 76, 82 e 88°C, e as Tabelas de A.88 a A.94, de A.95 a A.101 e de A.102 a A.108 mostram os índices de envelhecimento baseados nos valores de δ , do parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ e do parâmetro $G^*/(1-1/\text{sen}\delta\text{tg}\delta)$, respectivamente, nessas sete temperaturas. As Figuras A.33 e A.34 apresentam os índices de envelhecimento médios de duas réplicas de G^* , nas temperaturas, respectivamente, de 52, 58, 64 e 70 e 76, 82 e 88°C. As Figuras A.35 e A.36, A.37 e A.38 e A.39 e A.40 mostram os índices de envelhecimento médios baseados em duas réplicas de δ , do parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ e do parâmetro $G^*/(1-1/\text{sen}\delta\text{tg}\delta)$, respectivamente, nessas sete temperaturas.

As temperaturas de especificação para temperaturas altas, correspondentes à temperatura em que o parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ atinge o valor de 1kPa, para as amostras virgens, e de 2,2 kPa, para as

amostras envelhecidas a curto prazo, estão indicadas, respectivamente, nas Tabelas A.109 e A.110. As temperaturas de especificação também foram determinadas com base no parâmetro $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$, proposto por Shenoy (2001) e estão apresentadas nas Tabelas A.111 e A.112, para as amostras virgens e para as envelhecidas a curto prazo, respectivamente. Nas Tabelas A.113 e A.114 estão indicados os PGs finais de acordo com os critérios Superpave e Shenoy (2001), respectivamente. Os valores indicados correspondem à média de duas determinações. Os valores limites do parâmetro de Shenoy (2001) são os mesmos adotados para o parâmetro da especificação Superpave.

Um comparativo das temperaturas de especificação para temperaturas altas, determinadas por meio do critério da especificação Superpave é indicado na Figura A.41, para as amostras virgens e para as RTFOT. A Figura A.42 apresenta um comparativo global das temperaturas determinadas pelo critério da especificação Superpave. Um comparativo das temperaturas de especificação determinadas por meio do critério de Shenoy (2001) é indicado na Figura A.43, para as amostras virgens e para as RTFOT. A Figura A.44 apresenta um comparativo global das temperaturas determinadas pelo critério de Shenoy (2001). As Figuras A.45 e A.46 mostram um comparativo das temperaturas de especificação determinadas pelos dois critérios, respectivamente, para as amostras virgens e RTFOT. A Figura A.47 apresenta os PGs finais com base em ambos os critérios e a Figura A.48 apresenta um comparativo dos PG por ambos os critérios.

A temperatura de especificação a baixas temperaturas corresponde à temperatura em que a rigidez atinge o valor de 300 MPa ou a taxa de relaxação atinge o valor de 0,3. Ambos os critérios são empregados e o PG final do ligante asfáltico corresponde ao menor PG obtido por ambos os critérios. A Tabela A.115 mostra as temperaturas de especificação segundo o critério de rigidez, a Tabela A.116 mostra as temperaturas de especificação com base no critério de taxa de relaxação e a Tabela A.117 traz os PGs finais, segundo o critério Superpave. A Figura A.49 apresenta as temperaturas de especificação quando a rigidez é 300 MPa e a Figura A.50 mostra as temperaturas de especificação quando a taxa de relaxação é 0,3. A Figura A.51 apresenta o PG final a baixas temperaturas dos ligantes asfálticos estudados.

As Tabelas de A.118 a A.121 apresentam os valores do índice de suscetibilidade térmica, obtido pela razão entre o valor de cada propriedade a 52°C e a 88°C, para G^* , δ , $G^*/\sin\delta$ e $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$, na condição virgem, e as Tabelas de A.122 a A.125 apresentam os índices de suscetibilidade térmica para essas mesmas propriedades para as misturas envelhecidas a curto prazo. A Figuras A.52 apresenta os valores do índice de suscetibilidade térmica para G^* , δ , $G^*/\sin\delta$ e $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$, na condição virgem, e a Figura A.53 apresenta os índices de suscetibilidade térmica para essas mesmas propriedades para as misturas envelhecidas a curto prazo. As Figuras de A.54 a A.57 apresentam os comparativos dos índices de suscetibilidade para G^* , δ , $G^*/\sin\delta$ e $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ para as amostras virgens e envelhecidas a curto prazo.

5.2.8. Ensaios de varredura de frequência para determinação da viscosidade a baixas taxas

As Figuras 5.11 e de A.58 a A.68 apresentam os resultados da varredura de frequência das amostras que contêm 11% de borracha. Os valores da viscosidade a baixas taxas (η_0) foram obtidos desses gráficos, por extrapolação, e estão indicados na Tabela 5.1, em função das temperaturas empregadas nos ensaios. A extrapolação foi feita visualmente, sem a aplicação de modelos. A Tabela 5.2 mostra os valores das temperaturas de usinagem e de compactação dessas amostras, considerando uma viscosidade de 3 Pa.s para mistura e 6 Pa.s para compactação.

Figura 5.11. Varredura de frequência da amostra 89-11-0/170-90.

Tabela 5.1. Viscosidade a taxas baixas.

misturas	temperatura (°C)	η^* (Pa.s)
89-11-0/170-90	120	12,0
	140	3,5
	150	3,0
89-11-0/200-90	120	17,0
	140	6,0
	155	3,5
89-11-0/170-120	120	12,2
	140	4,5
	155	2,5
89-11-0/200-120	120	15,5
	140	5,0
	155	2,3
80-11-9/170-90	100	25,2
	120	6,6
	140	3,0

[Nomenclatura: teor de asfalto – teor de borracha – teor de óleo / temperatura – tempo]

Tabela 5.1. Viscosidade a taxas baixas (cont.).

misturas	temperatura (°C)	η^* (Pa.s)
80-11-9/200-90	100	33,0
	120	10,2
	140	4,2
80-11-9/170-120	100	45,5
	120	10,0
	140	5,0
80-11-9/200-120	100	26,4
	120	9,0
	140	3,6
71-11-18/170-90	100	14,3
	120	4,6
	130	2,8
71-11-18/200-90	100	19,5
	120	6,5
	130	4,0
71-11-18/170-120	100	20,0
	120	6,5
	130	4,7
71-11-18/200-120	100	-
	120	10,0
	130	7,0

[Nomenclatura: teor de asfalto – teor de borracha – teor de óleo / temperatura – tempo]

Tabela 5.2. Temperaturas de usinagem e de compactação em função da viscosidade a taxas baixas.

misturas	temperatura de usinagem (°C)	temperatura de compactação (°C)
89-11-0/170-90	150,0	131,3
89-11-0/200-90	156,5	140,0
89-11-0/170-120	150,3	134,0
89-11-0/200-120	150,0	136,8
80-11-9/170-90	140,0	122,3
80-11-9/200-90	147,0	132,0
80-11-9/170-120	147,5	133,0
80-11-9/200-120	143,2	129,0
71-11-18/170-90	128,7	115,2
71-11-18/200-90	136,5	122,3
71-11-18/170-120	137,5	123,7
71-11-18/200-120	156,0	134,8

[Nomenclatura: teor de asfalto – teor de borracha – teor de óleo / temperatura – tempo]

5.3. Resultados da segunda fase do experimento

Nesta subseção, serão apresentados os resultados dos ensaios de caracterização das misturas da segunda fase do experimento. As amostras virgens foram submetidas aos seguintes ensaios:

- viscosidade aparente a 150°C, a taxa de cisalhamento de 6,8s⁻¹;
- penetração a 25°C;
- ponto de amolecimento;
- resiliência a 25°C;
- estabilidade à estocagem, avaliada por meio de ponto de amolecimento.

As amostras envelhecidas a curto prazo (RTFOT) foram submetidas aos ensaios de:

- penetração a 25°C;
- ponto de amolecimento;
- balanço de massa.

As amostras envelhecidas a curto e a longo prazos (RTFOT e PAV) foram submetidas aos seguintes ensaios:

- penetração a 25°C;
- ponto de amolecimento;
- fluência na flexão a -6, -12, -18 e -24°C, com medidas de S(60) e m(60);
- cisalhamento dinâmico, para avaliar a resistência à fadiga das amostras, nas temperaturas de 31, 28, 25, 22, 19, 16, 13 e 10°C.

Ao longo dessa subseção, a nomenclatura empregada para referenciar as misturas é: teor de asfalto – teor de borracha – teor de óleo. Por exemplo, a mistura 77-9-14 é composta de 77% de asfalto, 9% de borracha e 14% de resíduo de óleo de xisto.

5.3.1. Ensaios de viscosidade aparente (ASTM D4402-02)

Na segunda fase do experimento, o procedimento para a medida da viscosidade foi outro, conforme exposto no item 4.4.4, no Capítulo 4. A viscosidade das amostras modificadas com borracha foi medida apenas a 150°C, à taxa de 6,8s⁻¹. A viscosidade das amostras convencionais e modificadas apenas com resíduo de óleo de xisto foi medida nas temperaturas de 120, 135 e 150°C, sem cuidados especiais com a taxa de cisalhamento, uma vez que se tratam de materiais newtonianos. A Tabela A.126 traz os valores de viscosidade a 150°C e 6,8 s⁻¹ e a Figura 5.12 mostra os valo-

res médios de viscosidade. O padrão dos gráficos nesta seção é o exemplificado na Figura 5.12, em que as amostras são identificadas pelas proporções dos componentes.

Figura 5.12. Viscosidade aparente das amostras da segunda fase do experimento, a $6,8s^{-1}$ e $150^{\circ}C$. [Nomenclatura: teor de asfalto – teor de borracha – teor de óleo]

5.3.2. Ensaios de ponto de amolecimento (ASTM D36-95)

Os ensaios de ponto de amolecimento foram realizados com as misturas na condição virgem, RTFOT e RTFOT+PAV, como na primeira fase do experimento. Nessa fase, foram feitas duas determinações para cada mistura. As Tabelas de A.127 a A.129 trazem os valores de ponto de amolecimento das amostras nas três condições. As Tabelas de A.130 a A.132 apresentam os valores das diferenças entre valores de ponto de amolecimento entre as amostras virgem e RTFOT, virgem e PAV e RTFOT e (RTFOT+PAV), respectivamente. A Figura A.69 traz uma comparação dos resultados obtidos para cada condição e a Figura A.70 mostra um comparativo geral dos resultados obtidos nas três condições. A Figura A.71 ilustra o efeito do envelhecimento a curto e a longo prazos sobre o ponto de amolecimento, indicado pela diferença entre os valores das amostras virgem e RTFOT, virgem e PAV e RTFOT e PAV. A Figura A.72 apresenta um comparativo geral do efeito do envelhecimento sobre o ponto de amolecimento.

5.3.3. Ensaios de penetração (ASTM D5-05a)

Como na primeira fase, os ensaios de penetração foram realizados com as misturas na condição virgem, RTFOT e RTFOT+PAV. Foram feitas três determinações para cada amostra. As Ta-

belas de A.133 a A.135 apresentam os valores de penetração para as amostras nas três condições. As Tabelas de A.136 a A.138 trazem os valores das relações entre penetrações: RTFOT/virgem, (RTFOT+PAV)/virgem e (RTFOT+PAV)/RTFOT, respectivamente. A Figura A.73 mostra os valores médios de penetração para as três condições de ensaio, a Figura A.74 traz uma comparação dos resultados obtidos para as três condições de ensaio, a Figura A.75 mostra os valores das relações entre penetrações RTFOT/virgem (penetração retida), PAV/virgem e PAV/(RTFOT+PAV) e a Figura A.76 traz o comparativo das relações entre valores de penetração nas três condições.

5.3.4. Ensaio de balanço de massa (ASTM D2872-97)

A Tabela A.139 traz os valores de balanço de massa. A Figura A.77 apresenta uma comparação dos resultados deste ensaio. Valores positivos indicam ganho de massa, devido à ocorrência de oxidação, e negativos indicam perda de massa, por evaporação de frações leves.

5.3.5. Ensaio de resiliência (ASTM D2872-97)

A Tabela A.140 traz os valores de resiliência, a 25°C, das amostras virgens. A Figura A.78 apresenta o comparativo dos resultados médios de resiliência.

5.3.6. Ensaio de fluência na flexão (ASTM D6648-01)

As Tabelas de A.141 a A.143 apresentam os valores de rigidez nas temperaturas de -16, -22°C e -28C, respectivamente, e as Tabelas de A.144 a A.146 trazem os valores de taxa de relaxação nestas mesmas temperaturas. As Figuras A.79 a A.81 apresentam comparativos dos valores de rigidez e de taxa de relaxação para as temperaturas, respectivamente, de -16, -22°C e -28C. Diferentemente da primeira fase, nessa fase nem todas as misturas foram avaliadas a -34°C, apenas aquelas para as quais foi necessário um nível a mais de temperatura para determinação do PG a baixas temperaturas. As Figuras A.82 e A.83 mostram comparativos gerais dos valores de rigidez e de taxa de relaxação para as três temperaturas de ensaio. Algumas amostras não constam dos gráficos porque excederam a deformação máxima admissível para o ensaio (4,00 mm) na temperatura de -6°C.

A Tabela A.147 traz as temperaturas de especificação a baixas temperaturas segundo o critério de rigidez S(60), a Tabela A.148 traz as temperaturas de especificação a baixas temperaturas segundo o critério de taxa de relaxação m(60) e a Tabela A.149 apresenta o PG final dos ligantes as-

fálticos a baixas temperaturas segundo o critério Superpave. As Figuras A.84 e A.85 apresentam as temperaturas de especificação para o critério de rigidez e de taxa de relaxação do Superpave e a Figura A.86 apresenta o PG final a baixas temperaturas dos ligantes asfálticos estudados.

5.3.7. Ensaio de estabilidade à estocagem (ASTM D5892-00)

A Tabela A.150 apresenta os valores de ponto de amolecimento do topo e do fundo do tubo empregado no ensaio de estabilidade à estocagem. A Tabela A.151 apresenta a diferença entre pontos de amolecimento entre fundo e topo. A Figura A.87 apresenta a comparação dos valores de ponto de amolecimento do topo e do fundo do tubo. A Figura A.88 mostra os valores médios da diferença entre pontos de amolecimento do topo e do fundo e a Figura A.89 apresenta o comparativo dos valores de ponto de amolecimento no topo e no fundo, após ensaio de estabilidade, e os valores de ponto de amolecimento das amostras originais.

5.3.8. Ensaio de cisalhamento dinâmico (ASTM D7175-05)

Os ensaios de cisalhamento dinâmico foram empregados no monitoramento do módulo complexo e do ângulo de fase, apenas das amostras envelhecidas a longo prazo (PAV), nas temperaturas de 31, 28, 25, 22, 19, 16, 13 e 10°C. Com base nos valores obtidos, foram calculados os parâmetros de fadiga $G^*/\sin\delta$ da especificação Superpave, nas mesmas temperaturas. As Tabelas de A.152 a A.159 trazem os valores de G^* nas temperaturas de 31, 28, 25, 22, 19, 16, 13 e 10°C, respectivamente. As Tabelas de A.160 a A.167 apresentam os valores de δ nas temperaturas indicadas, as Tabelas de A.168 a A.175 trazem os valores do parâmetro $G^*/\sin\delta$ nas temperaturas indicadas e a Tabela A.176 apresenta os valores de temperatura em que o parâmetro de fadiga do Superpave atinge o valor de 5 MPa. A Figura A.90 apresenta os valores de G^* a 33, 28, 25 e 22°C e a Figura A.91 traz os valores de G^* a 19, 16, 13 e 10°C. A Figura A.92 apresenta os valores de δ a 33, 28, 25 e 22°C e a Figura A.93 traz os valores de δ a 19, 16, 13 e 10°C. A Figura A.94 apresenta os valores de $G^*/\sin\delta$ a 33, 28, 25 e 22°C e a Figura A.95 traz os valores de $G^*/\sin\delta$ a 19, 16, 13 e 10°C. A Figura A.95 apresenta os valores da temperatura em que os ligantes asfálticos rompem à fadiga segundo o critério da especificação Superpave.

ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Este capítulo é destinado à análise dos dados apresentados no capítulo anterior. O delineamento do experimento foi efetuado prevendo a realização de análise por meio de técnicas estatísticas, por isso, a análise dos dados é exclusivamente estatística (ou quantitativa). Apenas os dados do índice de pseudoplasticidade (índice “n” da lei das potências), da viscosidade aparente das misturas da primeira fase do experimento, da viscosidade a baixas taxas e das temperaturas de usinagem e de compactação são avaliados por meio de análise qualitativa, uma vez que não se dispõe da quantidade suficiente de dados para a efetuação da modelagem estatística.

Essa seção está dividida em quatro partes, a primeira correspondente à descrição das hipóteses e do procedimento empregados na análise estatística dos dados, a segunda referente à apresentação dos modelos e dos gráficos gerados pela análise estatística das propriedades modeladas na primeira fase do experimento, a terceira referente à validação dos modelos da primeira fase e à apresentação dos modelos e dos gráficos gerados pela análise estatística das propriedades modeladas na segunda fase do experimento e a quarta correspondente à discussão dos resultados da análise estatística.

6.1. Hipóteses e procedimento empregados na análise dos resultados

Esta subseção tem por objetivo a apresentação das hipóteses e do procedimento adotados na análise estatística dos resultados dos ensaios. Essa análise está fundamentada no estudo de modelos estatísticos lineares polinomiais, do tipo cúbico especial, efetuado por meio do pacote estatístico Minitab versão 14.1. Os modelos empregados na modelagem das propriedades monitoradas na primeira fase do experimento apresentam interações até de terceira ordem para os componentes e até de segunda ordem para as variáveis de processo. Os efeitos principais e de interação das variáveis de processo foram avalia-

dos por meio de análise de média, efetuada nesse mesmo pacote estatístico. Os modelos empregados na modelagem das propriedades monitoradas na segunda fase do experimento apresentam termos até de terceira ordem para os componentes apenas, uma vez que as variáveis de processo não foram consideradas nessa fase. Com base nos modelos obtidos, gráficos de efeitos dos componentes e superfícies de resposta tipo “contour plot” foram gerados pelo pacote estatístico e são discutidos.

6.1.1. Hipóteses adotadas na análise

O fenômeno em estudo nesse experimento é, fundamentalmente, um problema de interação entre componentes físicos. O asfalto, a borracha e o óleo, sob as condições especificadas de temperatura e de tempo, interagem de forma complexa, resultando ligantes asfálticos modificados cujo comportamento físico é avaliado por meio de ensaios de laboratório, em sua maioria, tradicionalmente empregados para caracterizar ligantes asfálticos não-modificados. Foram selecionados na ausência de ensaios específicos e de uso consagrado para caracterização desse tipo de material, supondo sejam suficientemente sensíveis para distinguir as diferenças provocadas pelas variações nas proporções dos componentes e nas variáveis de processo. Técnicas de envelhecimento acelerado foram selecionadas para condicionar as misturas e complementar o estudo.

Os resultados coletados são empregados no ajuste de modelos polinomiais próprios para a modelagem de problemas com misturas. Esses modelos descrevem a variabilidade de uma dada propriedade em função das variações nas proporções dos componentes e nas variáveis de processo. Representam, portanto, modelos que descrevem os efeitos dos componentes e das variáveis de processo e das interações entre essas variáveis. Apesar de o fenômeno em questão ser fundamentalmente de interação, não é objetivo desta tese modelar a interação asfalto-borracha para fins de proposta de um modelo genérico de interação, embora a forma como o assunto é abordado permita esta possibilidade.

Efeitos de multicolinearidade, típicos de regiões experimentais altamente restritas como a empregada neste estudo, e de heterocedasticidade, presente em alguns dos modelos e provocadas por características inerentes aos materiais, dificultam a proposição dos modelos obtidos como modelos genéricos de interação asfalto-borracha. Os modelos são empregados fundamentalmente para a avaliação das condições em que o resíduo de óleo de xisto pode ser empregado sem prejudicar as propriedades exigidas dos ligantes asfálticos para pavimentação. Gráficos de efeitos de componentes e superfícies de resposta são os recursos básicos empregados nessa avaliação. Parâmetros de especificações de ligantes asfálticos não-modificados e de especificações para ligantes asfalto-borracha são empregados para delimitar áreas do espaço amostral em que figuram misturas asfalto-borracha-óleo que atendem aos requisitos de tais especificações.

Por que optar exclusivamente por modelos lineares do tipo polinomial? O fenômeno em estudo é típico de experimentos com misturas, os quais tradicionalmente são modelados por polinômios (CORNELL, 2002). Ao se adotar, por exemplo, um modelo polinomial do tipo cúbico especial, dispõe-se de 28 termos para descrever as diversas interações entre componentes e variáveis de processo, o que possibilita uma descrição detalhada dos efeitos das variáveis em questão. Modelos não-lineares talvez pudessem também ser indicados para a modelagem da interação entre variáveis, porém essa análise talvez fosse suficientemente complexa a fim de justificar um estudo particular.

6.1.2. Procedimento de análise

Os dados coletados nos ensaios são inseridos no pacote estatístico Minitab, versão 14.1, na seção “delineamento de experimentos” para ajuste dos modelos polinomiais. A análise de regressão fornece a estimativa dos coeficientes dos termos dos modelos, com os seus respectivos testes de significância, bem como valores de coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{AJUSTADO}), coeficiente de determinação para previsão ($R^2_{\text{PREVISÃO}}$), o desvio padrão amostral (s) e gráficos de resíduos para a análise de resíduos dos modelos. O teste de hipóteses para a avaliação da significância dos termos do modelo é dado por:

$$H_0: \beta = 0 \text{ (o coeficiente do termo é igual a zero)}$$

$$H_1: \beta \neq 0 \text{ (o coeficiente do termo é diferente a zero)}$$

Esse teste indica se o coeficiente é zero (não é significativo no nível de significância α adotado, então deve ser excluído) ou é diferente de zero (é significativo, no nível de significância adotado, e deve ser mantido no modelo). Se $p > \alpha$, o valor de t calculado pertence à região de não rejeição de H_0 , podendo-se concluir que o coeficiente do termo é zero; do contrário, é diferente de zero. O teste indica se, estatisticamente, o termo é zero ou não, dependendo da relação entre o valor do coeficiente e seu erro padrão.

O pacote estatístico empregado disponibiliza quatro métodos diferentes de ajuste dos modelos, baseados na técnica de regressão de mínimos quadrados: “mixture regression”, “stepwise”, “forward selection” e “backward elimination”. O método “mixture regression” não foi empregado, pois não elimina automaticamente os termos não-significados no nível de confiança adotado. Os modelos foram gerados pelo método “stepwise”, com nível de significância de 5%.

Regiões experimentais resultantes de restrições das porcentagens dos componentes, como a originada no delineamento deste experimento, normalmente influenciam a qualidade dos modelos resultantes, produzindo coeficientes altamente correlacionados. É possível reduzir esse efeito ao transformar os componentes em pseudocomponentes (CORNELL, 2002; MEYERS e MONTGOMERY, 1995). Os

pseudocomponentes têm a função de ampliar a região experimental restrita de forma que a porcentagem mínima de cada componente seja zero. Esse procedimento torna a região restrita em pseudocomponentes igual à região sem restrições em proporções reais.

Embora o efeito de multicolinearidade esteja presente, o que é indicado pelos valores altos do fator de inflação da variância (FIV) ou VIF ("variance inflation factor") nos relatórios do Minitab, não se recorreu à modelagem em pseudocomponentes. Segundo a literatura, FIVs acima de 10 indicam efeito expressivo de multicolinearidade. A modelagem em pseudocomponentes é um dos artifícios para contornar o problema da multicolinearidade, no entanto não permite a interpretação dos coeficientes do modelo.

Por causa do efeito da multicolinearidade (MONTGOMERY e PECK, 1992), o significado físico das interações do modelo pode ser prejudicado. Mesmo assim, os modelos podem ser empregados para estimativas de novas ocorrências. No caso deste experimento, a análise estatística se baseia fundamentalmente na avaliação dos efeitos dos componentes, por meio de gráficos de efeitos de componentes, e na variação das propriedades modeladas, sobre a região experimental, por meio de superfícies de resposta. Independentemente da existência de correspondência física (CORNELL, 2002), os modelos podem ser empregados para previsão sem quaisquer restrições, desde que a previsão seja realizada dentro dos limites da região experimental.

O modelo cúbico especial, sem as variáveis de processo, é descrito por:

$$\eta = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (6.1)$$

Quando consideradas duas variáveis de processo, o modelo apresenta o seguinte formato:

$$\begin{aligned} \eta = & \sum_{i=1}^q \beta_i^0 x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij}^0 x_i x_j + \beta_{ijk}^0 x_i x_j x_k + \left(\sum_{i=1}^q \beta_i^m x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij}^m x_i x_j + \beta_{ijk}^m x_i x_j x_k \right) z_m + \\ & + \left(\sum_{i=1}^q \beta_i^{12} x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij}^{12} x_i x_j + \beta_{ijk}^{12} x_i x_j x_k \right) z_1 z_2 \end{aligned} \quad (6.2)$$

com $i, j, k = 1, 2, \dots, q$, sendo q o número de componentes da mistura, e $m = 1, 2$, sendo m o número de variáveis de processo, β_i , β_{ij} e β_{ijk} as estimativas dos coeficientes dos termos x_i , x_{ij} e x_{ijk} , respectivamente, x_i , x_j e x_k correspondentes aos teores de asfalto, de borracha e de óleo, respectivamente, z_m o valor codificado da variável de processo m e z_1 e z_2 os valores codificados das variáveis de processo temperatura e tempo de processamento, respectivamente.

A Tabela 6.1 indica quais os termos presentes em cada modelo, inclusive para os modelos cúbico completo (apresentam contrastes), quadrático e linear, embora apenas o modelo cúbico

especial tenha sido empregado. O modelo 6.1 é empregado na modelagem de propriedades dos ligantes asfálticos na segunda fase do experimento e o modelo 6.2 é empregado na modelagem de propriedades dos ligantes asfálticos na primeira fase do experimento.

Tabela 6.1. Termos presentes em cada modelo.

termos	cúbico completo	cúbico especial	quadrático	linear
x_1	■	■	■	■
x_2	■	■	■	■
x_3	■	■	■	■
x_1x_2	■	■	■	
x_1x_3	■	■	■	
x_2x_3	■	■	■	
$x_1x_2x_3$	■	■		
$x_1x_2(x_1 - x_2)$	■			
$x_1x_3(x_1 - x_3)$	■			
$x_2x_3(x_2 - x_3)$	■			
x_1T	■	■	■	■
x_2T	■	■	■	■
x_3T	■	■	■	■
x_1x_2T	■	■	■	
x_1x_3T	■	■	■	
x_2x_3T	■	■	■	
$x_1x_2x_3T$	■	■		
$x_1x_2(x_1 - x_2)T$	■			
$x_1x_3(x_1 - x_3)T$	■			
$x_2x_3(x_2 - x_3)T$	■			
x_1t	■	■	■	■
x_2t	■	■	■	■
x_3t	■	■	■	■
x_1x_2t	■	■	■	
x_1x_3t	■	■	■	
x_2x_3t	■	■	■	
$x_1x_2x_3t$	■	■		
$x_1x_2(x_1 - x_2)t$	■			
$x_1x_3(x_1 - x_3)t$	■			
$x_2x_3(x_2 - x_3)t$	■			
x_1Tt	■	■	■	■
x_2Tt	■	■	■	■
x_3Tt	■	■	■	■
x_1x_2Tt	■	■	■	
x_1x_3Tt	■	■	■	
x_2x_3Tt	■	■	■	
$x_1x_2x_3Tt$	■	■		
$x_1x_2(x_1 - x_2)Tt$	■			
$x_1x_3(x_1 - x_3)Tt$	■			
$x_2x_3(x_2 - x_3)Tt$	■			

Legenda: x_1 = asfalto, x_2 = borracha, x_3 = óleo, T = temperatura e t = tempo; ■ indica presença do termo.

Os valores do R^2 , do R^2_{AJUSTADO} e do $R^2_{\text{PREVISÃO}}$ são dados, respectivamente, por:

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (6.3)$$

$$R^2_{\text{AJUSTADO}} = 1 - \frac{\frac{SSE}{n-1}}{\frac{SST}{n-1}} = 1 - \left(\frac{n-1}{n-p} \right) (1 - R^2) \quad (6.4)$$

$$R^2_{\text{PREVISÃO}} = 1 - \frac{PRESS}{SST} \quad (6.5)$$

onde: n = número total de observações, inclui as réplicas de todas as misturas;

p = número de misturas ou, neste caso, número de termos do modelo;

$SSR = \sum_{u=1}^N (\hat{y}_u - \bar{y})^2$ (6.6), sendo $\hat{y}_u$ o valor fornecido pelo modelo no ponto u e $\bar{y}$ a média de n ;

$SSE = \sum_{u=1}^N (y_u - \hat{y}_u)^2$ (6.7), sendo y_u o valor medido;

$SST = \sum_{u=1}^N (y_u - \bar{y})^2$ (6.8)

$PRESS = \sum_{i=1}^n \left(\frac{e_i}{1-h_i} \right)^2$ (6.9), sendo e_i o resíduo i e h_i o “leverage value” da observação i .

Para ajustar os modelos, foram levados em consideração os critérios tradicionais recomendados pela estatística para verificar a adequabilidade das regressões. Os gráficos de resíduos padronizados versus valores ajustados e o de distribuição normal de resíduos foram empregados na avaliação visual da qualidade da distribuição dos resíduos. Os primeiros foram empregados para verificar a existência de tendências na distribuição dos resíduos, indicando a necessidade de termos adicionais no modelo, e a existência de heterocedasticidade (tendência de afunilamento dos resíduos, indicando a presença de variância heterogênea). A verificação da homogeneidade da variância ficou restrita à análise visual, não sendo realizados testes de desigualdade de variâncias (testes de Bartlett e Levene). Os gráficos de distribuição normal são empregados para avaliar se a distribuição dos resíduos é normal. O teste de Anderson-Darling foi feito, para avaliar a distribuição normal dos resíduos, mas mesmo assim a análise foi feita apenas visualmente.

Nos casos em que a análise visual dos gráficos de resíduos indicava que os modelos não estariam bem ajustados, estudou-se a possibilidade de extrair os pontos indicados como “outliers” pelo

Minitab. O critério empregado pelo Minitab é o que aponta como “outlier” a medida cujo resíduo padronizado não está contido no intervalo entre -2 e +2. Parte dos modelos ficou bem ajustada, sem a necessidade de extração de “outliers”. Nos casos em que era possível justificar, alguns “outliers” foram excluídos. Nesses casos, são apresentados o modelo original e o final e os gráficos de resíduos do modelo original e do final. Em alguns casos, a retirada dos “outliers” não melhorou os ajustes e em outros não foi possível justificar a retirada dos “outliers”.

Os testes para avaliar a significância estatística dos efeitos principais e de interação entre as variáveis de processo foram feitos por meio de testes de média, no Minitab, empregando nível de significância de 5 e 10%. Os dados coletados na segunda fase do experimento foram empregados para a validação de parte dos modelos de regressão obtidos na primeira fase. A validação foi efetuada por meio da avaliação da associação entre os valores previstos pelos modelos e os medidos, utilizando uma regressão linear sem intercepto.

Obtidos os modelos de regressão, foram gerados gráficos de efeitos dos componentes e superfícies de resposta. Um gráfico de efeitos dos componentes mostra o efeito que cada componente, isoladamente, tem sobre a resposta, com base no modelo ajustado. Este tipo de gráfico indica o efeito da variação da proporção de um dado componente, mantendo constante a relação entre proporções dos demais. Isto quer dizer que ao avaliar o efeito da variação da proporção de borracha, por exemplo, as proporções de asfalto e de óleo na mistura também variam, mas a relação entre estes últimos dois componentes se mantém constante. As alterações nas proporções dos componentes cujos efeitos estão sendo avaliados em paralelo com as variações nos demais componentes podem ser entendidas como uma direção ao longo da região experimental. Cada linha no gráfico indica o efeito de mudar o componente correspondente em uma linha imaginária (direção) conectando a mistura de referência (normalmente o centróide da região experimental) ao vértice da região experimental e a mistura de referência ao lado oposto ao vértice.

É preciso entender que a análise de efeitos de componentes exposta por este tipo de gráfico é apenas uma dentre muitas possibilidades de análise (várias direções). A direção escolhida, nesta análise, corresponde à reta ligando o vértice ao lado oposto da região experimental, passando pela mistura de referência, que, neste caso, é o centróide das regiões delimitadas nas Figura 4.3 e 4.5. Esse tipo de gráfico pode ser empregado para identificar o componente que influencia mais a resposta. A amplitude horizontal indica a faixa de variação da proporção dos componentes, nos limites indicados no delineamento do experimento, partindo da mistura de referência para +50% da faixa de variação e para -50% desta faixa. A amplitude vertical indica a intensidade do efeito da variação da proporção do componente na mistura sobre a propriedade. Uma maneira mais rápida de analisar os efeitos é ver a porcentagem de cada componente aumentando da direita para a esquerda, dentro da sua respectiva faixa de variação.

Ao interpretar um gráfico de efeitos de componentes, é necessário observar que:

- todos os componentes são interpretados em relação à mistura de referência;
- os componentes que apresentam maior efeito na resposta apresentarão curvas com maior inclinação;
- componentes que apresentam faixas mais amplas de ocorrência (limite superior – limite inferior) apresentarão curvas mais extensas, componentes com faixas mais restritas apresentarão curvas mais curtas;
- o efeito total de um componente depende da sua faixa de ocorrência e da inclinação da curva correspondente. O efeito total de um componente é definido pela diferença na resposta entre o ponto na curva correspondente ao seu limite superior e o ponto na curva correspondente ao seu limite inferior;
- componentes com curvas aproximadamente horizontais, em relação à mistura de referência, não apresentam virtualmente nenhum efeito sobre a resposta;
- componentes com curvas semelhantes apresentarão efeitos semelhantes sobre a resposta;
- os componentes não têm efeitos totalmente isolados, uma vez que alterar a proporção de um implica em alterar a de pelo menos um dos complementares.

Enquanto analisando os gráficos de efeitos de componentes, é importante ter em mente que estes resultados são obtidos ao se caminhar ao longo de uma dada direção dentro do simplex. Outras análises são possíveis em outras direções. Este tipo de gráfico representa um artifício estatístico para tentar entender como cada componente afeta a resposta individualmente, uma vez que não é possível variar a proporção de um componente mantendo constantes as proporções dos demais. Em termos práticos, os três componentes atuam em conjunto e os efeitos deles sobre a resposta dependem dos efeitos de interação entre eles. Estes efeitos de interação dependem das proporções dos componentes e dos níveis das variáveis de processo e são ilustrados de uma forma mais efetiva e realística pelas superfícies de resposta.

As superfícies de resposta permitem mostrar como uma resposta se relaciona com os componentes da mistura, com base no modelo ajustado. Nesses gráficos, a superfície de resposta é vista como um plano bidimensional, no qual todos os pontos que apresentam a mesma resposta estão conectados para produzir curvas de nível. As superfícies de resposta são úteis para estabelecer valores ideais de uma dada propriedade e as misturas ideais correspondentes. Representam uma ferramenta efetiva na determinação de regiões em que o resíduo de óleo de xisto pode ser empregado em conjunto com a borracha, funcionando, eventualmente, como um óleo extensor.

Cabe ressaltar que os modelos apresentados são limitados ao tipo de ligante asfáltico, de borracha moída e de resíduo de óleo de xisto empregados, aos níveis arbitrados para as variáveis de processo e às condições experimentais adotadas para este estudo, não podendo ser generalizados para qualquer tipo de ligante asfáltico, de borracha moída e de resíduo de óleo de xisto ou qualquer outro óleo com características similares ou de variáveis de processo fora das faixas adotadas nesse estudo.

6.2. Análise estatística dos resultados da primeira fase do experimento

Esta subseção tem por finalidade a apresentação dos resultados da análise estatística dos dados obtidos na primeira fase do experimento. Serão apresentados em blocos na seguinte sequência: modelos, gráficos de efeitos dos componentes e superfícies de resposta. Ao final são apresentados comentários sobre a análise de médias, acerca da significância estatística dos efeitos principais e de interação das variáveis de processo. Em função do grande número de modelos e gráficos gerados, optou-se por alocá-los nos apêndices. O Apêndice B (impresso) apresenta os modelos de regressão, o Apêndice C (eletrônico) traz os gráficos da análise de resíduos, o Apêndice D (impresso) apresenta os gráficos da análise de efeitos dos componentes e o Apêndice E (impresso) traz as superfícies de resposta.

6.2.1. Modelos

Os modelos de regressão foram ajustados no pacote estatístico Minitab 14.1. No Apêndice B estão apresentados os modelos de regressão e as suas respectivas estatísticas. Foram modeladas as seguintes propriedades:

- ponto de amolecimento virgem, RTFOT e PAV;
- diferença entre pontos de amolecimento virgem e RTFOT, virgem e PAV e RTFOT e PAV;
- penetração virgem, RTFOT e PAV;
- relação entre valores de penetração RTFOT/virgem, PAV/virgem e PAV/RTFOT;
- balanço de massa;
- resiliência das amostras virgens;
- rigidez e módulo de relaxação a baixas temperaturas;
- módulo complexo e ângulo de fase virgem e RTFOT, a 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C;
- relações entre valores de G^* virgem e RTFOT, nas sete temperaturas citadas;
- relações entre valores de δ virgem e RTFOT, nas sete temperaturas citadas;
- $G^*/\sin\delta$ virgem e RTFOT, nas sete temperaturas citadas;
- relações entre valores de $G^*/\sin\delta$ virgem e RTFOT, nas sete temperaturas citadas;
- valores de $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ virgem e RTFOT, nas sete temperaturas citadas;
- relações entre valores de $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ virgem e RTFOT, nas sete temperaturas citadas;
- temperaturas de especificação para temperaturas elevadas, nas condições virgem e RTFOT, segundo os critérios Superpave e Shenoy (2001);
- temperaturas de especificação a baixas temperaturas;

- índices de suscetibilidade térmica virgem e RTOFT para valores de G^* , δ , $G^*/\sin\delta$ e $G^*/(1-1/(\sin\delta\lg\delta))$.

6.2.2. Gráficos de efeitos de componentes da primeira fase do experimento

As Figuras de D.1 a D.117 apresentam os gráficos de efeitos de componentes, relativos aos modelos de B.1 a B.117. A Tabela 6.2 apresenta um resumo dos efeitos dos componentes sobre as propriedades avaliadas. Na análise dos efeitos dos componentes, avalia-se o efeito que a variação na proporção de um componente tem sobre a resposta, considerando as respectivas faixas de variação de cada componente. A intensidade do efeito representa a taxa de variação da resposta por unidade percentual do componente, por exemplo, 2 unidade de variação na propriedade a cada 1% de borracha. Como as faixas de variação dos componentes são diferentes, a intensidade dos seus efeitos pode ser semelhante, o que é identificado por curvas paralelas, mas a magnitude dos seus efeitos, calculada como a diferença entre os valores da propriedade nos extremos da faixa de variação de cada componente, será distinta.

6.2.3. Superfícies de resposta (gráficos de contorno) da primeira fase do experimento

As Figuras de E.1 a E.117 apresentam as superfícies de resposta, relativas aos modelos de B.1 a B.117.

6.2.4. Variáveis de processo

A análise de significância dos efeitos principais e de interação das variáveis de processo sobre as propriedades avaliadas foi efetuada no pacote estatístico Minitab 14.1, empregando a análise de médias, para os níveis de confiança de 95 e 90%. Em ambos os níveis de confiança, os efeitos principais e de interação das variáveis de processos são estatisticamente não-significativos, para todas as propriedades avaliadas, indicando que não há evidência estatística de que as variáveis de processo, nos níveis adotados neste experimento, sejam expressivas a ponto de influenciar a interação entre o ligante asfáltico, a borracha moída e o resíduo de óleo de xisto.

6.3. Análise estatística dos resultados da segunda fase do experimento

Esta subseção tem por finalidade a apresentação dos resultados da análise estatística dos dados obtidos na segunda fase do experimento. Serão apresentados em blocos na seguinte seqüência: validação dos modelos obtidos na primeira fase do experimento, modelos adicionais, gráficos de efeitos dos componentes e superfícies de resposta. O Apêndice B (impresso) apresenta os modelos de regressão, o Apêndice C (eletrônico) traz os gráficos da análise de resíduos, o Apêndice D (impresso) apresenta os gráficos da análise de efeitos dos componentes e o Apêndice E (impresso) traz as superfícies de resposta.

6.3.1. Validação dos modelos obtidos na primeira fase do experimento

A Tabela 6.3 traz o coeficiente de determinação da relação entre valores previstos e medidos, para uma regressão linear sem intercepto, para algumas das propriedades modeladas na primeira fase do experimento. Os R^2 obtidos para a maioria das propriedades são altos e bastante satisfatórios, indicando a adequação dos modelos de regressão ajustados para previsão de novas observações. Os modelos de regressão para os índices de envelhecimento baseados nas medidas de ponto de amolecimento apresentam coeficiente de determinação razoavelmente baixos, o que se reflete na validação.

6.3.2. Modelos adicionais

Os modelos de regressão foram ajustados no pacote estatístico Minitab 14.1. No Apêndice B estão apresentados os modelos de regressão e as suas respectivas estatísticas. Foram modeladas as seguintes propriedades:

- viscosidade a 150°C;
- estabilidade;
- módulo complexo e ângulo de fase PAV a 31, 28, 25, 22, 19, 16, 13 e 10°C;
- $G^*\sin\delta$ a 31, 28, 25, 22, 19, 16, 13 e 10°C.

6.3.3. Gráficos de efeitos de componentes da segunda fase do experimento

As Figuras de D.118 a D.143 apresentam os gráficos de efeitos de componentes, relativos aos modelos de B.118 a B.143. A Tabela 6.4 apresenta um resumo dos efeitos dos componentes sobre as propriedades avaliadas.

Tabela 6.3. Associação entre valores medidos e previstos de algumas propriedades modeladas.

propriedade	R ² (sem intercepto)
ponto de amolecimento virgem	0,997
ponto de amolecimento RTFOT	0,999
ponto de amolecimento PAV	0,999
ponto de amolecimento RTFOT-virgem	0,591
ponto de amolecimento PAV-RTFOT	0,697
ponto de amolecimento PAV-virgem	0,904
penetração virgem	0,924
penetração RTFOT	0,977
penetração PAV	0,997
penetração RTFOT/virgem	0,985
penetração PAV/virgem	0,983
penetração PAV/RTFOT	0,973
balanço de massa	0,845
resiliência	0,973
rigidez -22°C	0,991
taxa de relaxação -22°C	0,999
temperatura de especificação com base em S(60)	0,998
temperatura de especificação com base em m(60)	0,998
temperatura PG a baixas temperaturas	0,999

Tabela 6.4. Efeitos dos componentes sobre as propriedades modeladas na segunda fase do experimento.

propriedade	asfalto	borracha	óleo
viscosidade aparente, 150°C, 6,8s ⁻¹	reduz	aumenta, efeito aproximadamente linear, menos efetiva nas proporções altas	reduz, efeito linear
estabilidade à estocagem	ponto de máximo em torno dos 15%	ponto de máximo em torno dos 11%	ponto de mínimo em torno dos 10%
G* 31°C	aumenta	reduz, efeito linear	reduz, efeito linear
G* 28°C	aumenta	reduz, efeito linear	reduz, efeito linear
G* 25°C	aumenta	reduz, efeito linear	reduz, efeito linear
G* 22°C	aumenta	reduz, efeito linear	reduz, efeito linear
G* 19°C	aumenta	reduz, efeito linear	reduz, efeito linear
G* 16°C	aumenta	reduz, efeito linear	reduz, efeito linear
G* 13°C	aumenta	reduz, efeito linear	reduz, efeito linear
G* 10°C	aumenta	reduz, efeito linear	reduz, efeito linear
δ 31°C	ponto de máximo em torno dos 16%	reduz, efeito linear	aumenta, efeito aproximadamente linear, pouco efetivo nos teores altos
δ 28°C	ponto de máximo em torno dos 10%	reduz, efeito linear	aumenta, efeito aproximadamente linear, pouco efetivo nos teores altos

(continua)

Tabela 6.4. Efeitos dos componentes sobre as propriedades avaliadas na segunda fase do experimento. (cont.)

propriedade	asfalto	borracha	óleo
δ 25°C	reduz, efeito aproximadamente linear	aumenta, efeito linear	aumenta, efeito aproximadamente linear, pouco efetivo nos teores altos
δ 22°C	reduz, efeito linear	aumenta, efeito aproximadamente linear, pouco efetiva nos teores baixos	aumenta, efeito linear
δ 19°C	reduz, efeito linear	aumenta, efeito aproximadamente linear, pouco efetiva nos teores baixos	aumenta, efeito linear
δ 22°C	reduz, efeito linear	aumenta, efeito aproximadamente linear, pouco efetiva nos teores baixos	aumenta, efeito linear
δ 19°C	reduz, efeito linear	aumenta, efeito aproximadamente linear, pouco efetiva nos teores baixos	aumenta, efeito linear
δ 16°C	reduz, efeito linear	aumenta, efeito aproximadamente linear, pouco efetiva nos teores baixos	aumenta, efeito linear
δ 13°C	reduz, efeito linear	aumenta, efeito aproximadamente linear, pouco efetiva nos teores baixos	aumenta, efeito linear
δ 10°C	reduz, efeito linear	aumenta, efeito aproximadamente linear, pouco efetiva nos teores baixos	aumenta, efeito linear
G*sen δ 31°C	aumenta	reduz, efeito linear	reduz, efeito linear
G*sen δ 28°C	aumenta	reduz, efeito linear	reduz, efeito linear
G*sen δ 25°C	aumenta	reduz, efeito linear	reduz, efeito linear
G*sen δ 22°C	aumenta	reduz, efeito linear	reduz, efeito linear
G*sen δ 19°C	aumenta	reduz, efeito linear	reduz, efeito linear
G*sen δ 16°C	aumenta, efeito linear	reduz, efeito linear	reduz, efeito linear
G*sen δ 13°C	aumenta, efeito linear	reduz, efeito linear	reduz, efeito linear
G*sen δ 10°C	aumenta, efeito linear	reduz, efeito linear	reduz, efeito linear
T _{fadiga}	aumenta, efeito linear	reduz, efeito linear	reduz, efeito linear

6.3.4. Superfícies de resposta (gráficos de contorno) da segunda fase do experimento

As Figuras de E.118 a E.143 apresentam as superfícies de resposta, relativas aos modelos de B.118 a B.143.

6.4. Comentários sobre as propriedades, parâmetros e índices modelados

Ponto de amolecimento. Como indicado pelas Figuras D.1 a D.3, os efeitos da proporção de borracha moída e de resíduo de óleo de xisto são antagônicos: a borracha tende a aumentar o ponto de amolecimento e o resíduo de óleo tende a diminuir.

mento e o óleo tende a diminuí-lo. O efeito da proporção de borracha é praticamente linear. Na condição virgem, o efeito da proporção de borracha moída é linear para teores acima de aproximadamente 5%, sendo seu efeito praticamente inexpressivo nos teores abaixo de 5%. Nas condições RTFOT e PAV, o efeito da borracha é linear para todas as concentrações. O efeito da proporção de resíduo de óleo de xisto é linear nas três condições. Em algumas condições de processamento, o efeito da proporção de asfalto é praticamente nulo.

O envelhecimento tende a reduzir a intensidade dos efeitos da borracha e do óleo sobre o ponto de amolecimento. Tomando a condição (1,1) como exemplo, nas condições virgem, RTFOT e PAV, as taxas de aumento do ponto de amolecimento da borracha são, respectivamente, 0,60, 0,57 e 0,49, e as taxas de redução do ponto de amolecimento do óleo são, respectivamente, 0,78, 0,57 e 0,55.

Na extensão em que o ponto de amolecimento consegue detectar a contribuição do ligante asfáltico ao comportamento à deformação permanente das misturas asfálticas, a borracha, em termos do seu comportamento global ao longo do tempo, contribui com a resistência à deformação permanente da camada asfáltica, embora a intensidade do seu efeito seja reduzida. Já o resíduo de óleo de xisto, à luz dos resultados de ponto de amolecimento, tem efeito negativo sobre o comportamento à deformação permanente do ligante asfáltico, porém o envelhecimento reduz a intensidade desse efeito negativo com o tempo. A intensidade do efeito do envelhecimento sobre a intensidade dos efeitos dos componentes varia com as condições de processamento.

As Figuras de E.1 a E.3 mostram as superfícies de resposta para o ponto de amolecimento nas condições virgem, RTFOT e PAV, respectivamente. As curvas de nível praticamente perpendiculares ao lado borracha-óleo do simplex indicam que, por conta dos efeitos de interação, o efeito da concentração de asfalto é pouco significativo e os efeitos da borracha e do óleo são predominantes. O aspecto similar das curvas de nível nas condições virgem, RTFOT e PAV indicam que o envelhecimento afeta ligeiramente os efeitos de interação entre os componentes. Em linhas gerais, ao fixar o teor de borracha, o óleo tende a diminuir o ponto de amolecimento.

Penetração. Como indicado nas Figuras de D.7 a D.9, os efeitos das proporções de borracha e de óleo são bastante influenciados pelas condições de envelhecimento. Na condição virgem, o efeito da borracha é parabólico, com ponto de máximo nas proximidades da mistura de referência. O modelo B.7 indica que a penetração aumenta com a concentração de borracha para teores entre 0 e aproximadamente 11% e que a penetração diminui para proporções de borracha acima de 11%. Já o efeito do óleo de xisto é praticamente linear, atuando no sentido de aumentar a penetração. A amplitude das curvas na Figura D.7 indica que o resíduo de óleo de xisto afeta a penetração de maneira mais intensa que a borracha.

Já na condição RTFOT (Figura D.8), a proporção de borracha atua no sentido de aumentar a penetração, qualquer que seja a concentração. Os efeitos da borracha e do óleo são praticamente

lineares e se mostram concorrentes, com o resíduo de óleo de xisto apresentando efeito mais intenso sobre o aumento da penetração que a borracha. Na condição PAV (Figura D.9), os efeitos da concentração de borracha e de óleo são praticamente iguais: ambos tendem a aumentar linearmente a penetração. Tanto na condição RTFOT quanto na PAV, o asfalto tende a diminuir a penetração, como também verificado para a condição virgem.

A julgar pela inclinação das curvas, o envelhecimento a curto prazo tende a inverter o efeito da borracha sobre a penetração e o envelhecimento a longo prazo tende a destacar o efeito da borracha em aumentar a penetração. A taxa de aumento da penetração da borracha na condição RTFOT, para a condição (1,1), é 0,79 e na condição PAV é 1,05. O envelhecimento tende a reduzir a intensidade do efeito do resíduo de xisto em aumentar a penetração, especialmente na condição a longo prazo. As taxas de redução da penetração do óleo, nas condições virgem, RTFOT e PAV, na condição (1,1), são, respectivamente, 4,09, 2,34 e 0,98.

O efeito do envelhecimento sobre o efeito dos componentes é interessante. A borracha, em algumas concentrações, diminui a penetração do material virgem, porém passa a aumentar a penetração, em qualquer concentração, à medida que o material envelhece. Também se observa que quanto maior o efeito do envelhecimento, mais destacado é o efeito da borracha em aumentar a penetração. Já o óleo de xisto sofre redução da intensidade do seu efeito à medida que o material envelhece. Embora sejam materiais de natureza bastante distinta, borracha e óleo apresentam efeito idêntico sobre a penetração quando o material é envelhecido a longo prazo. O envelhecimento praticamente não interfere sobre o efeito do asfalto na mistura. Embora sejam materiais de natureza relativamente similar, asfalto e óleo apresentam efeito bastante distinto sobre a penetração.

Na extensão em que a penetração consegue detectar a contribuição do ligante asfáltico ao comportamento à fadiga das misturas asfálticas, a borracha, em termos do seu comportamento global ao longo do tempo, contribui com a resistência à fadiga da camada asfáltica. O envelhecimento acelerado em laboratório indica que a borracha tende a aumentar seu efeito positivo sobre a resistência à fadiga com o tempo. Já o resíduo de óleo de xisto, à luz dos resultados de penetração, tem efeito positivo sobre o comportamento à fadiga do ligante asfáltico, porém o envelhecimento reduz a intensidade desse efeito positivo com o tempo.

As Figuras E.7 a E.9 mostram as superfícies de resposta para a penetração nas condições virgem, RTFOT e PAV, respectivamente. Em linhas gerais, as misturas com maior penetração tendem a ser aquelas com teores altos de borracha e óleo, porém o envelhecimento altera o efeito de interação entre os componentes. A Figura E.7 mostra que os efeitos de interação entre os componentes dependem bastante das condições das variáveis de processo. Nas condições (-1, -1) e (1,1), fixando o teor de borracha, a penetração aumenta com o teor de óleo, de forma mais intensa, para teores de borracha intermediários. Já nas condições (-1,1) e (1, -1), o efeito do óleo é mais intenso para teores altos de borracha. A Figura E.8 indica que o efeito do óleo tem intensidade similar para qualquer teor de borracha (curvas

aproximadamente paralelas). Já a Figura E.9 mostra que, para um teor fixo de borracha, a penetração aumenta com o teor de óleo, mas com um comportamento distinto dos verificados nas Figuras E.7 e E.8.

Balanco de massa. A borracha tende a aumentar a perda de massa para concentrações entre 0 e em torno de 14% (Figura D.13). A partir dessa concentração, a borracha passa a contribuir com a resistência ao envelhecimento a curto prazo, reduzindo a perda de massa. O resíduo de óleo de xisto aumenta a perda de massa linearmente. Na condição (1,1), a taxa é de 0,052%.

Os valores admissíveis de perda de massa variam conforme a especificação, mas em linhas gerais, os limites variam entre 1,0 e 0,5. O valor 0,5 é mais conservador e é o adotado pelo Regulamento Técnico 3/2005 da ANP para ligantes asfálticos não-modificados e também pelas normas europeia (EN 12591-99) e americana (revisão da AASHTO MP1, de 2002, que inclui requisitos adicionais de perda de massa). O projeto de norma ASTM para ligantes asfalto-borracha mantém o requisito em 1,0%. A versão anterior da especificação brasileira também especificava o valor de 1,0%, embora o método empregado no envelhecimento a curto prazo fosse o TFOT e não o RTFOT.

A Figura E.13 mostra as superfícies de resposta para o balanço de massa. Adotando o limite de 0,5%, misturas empregando quaisquer teores de borracha entre 0 e 22% não deveriam empregar mais que 7% de resíduo de óleo de xisto. Adotando o limite de 1,0%, o limite sobe para 15%, mas na condição (1,1) o limite de óleo chega aos 18%. No limite intermediário de 0,8%, o limite seria 11% de óleo. As superfícies indicam que, em função dos efeitos de interação, o efeito predominante é o do óleo, que é desfavorável: ao se fixar um teor de borracha, o óleo tende a aumentar a perda de massa, com maior intensidade para teores intermediários de borracha. Nos teores baixos e altos de borracha, a intensidade do efeito desfavorável do óleo é menor.

Resiliência. A borracha moída aumenta linearmente a resiliência e o resíduo de óleo de xisto a reduz (Figura D.14). Na condição (1,1), a borracha reduz a resiliência à taxa de 1,76% e o óleo a aumenta à taxa de 0,79%. A Figura E.14 mostra as superfícies de resposta para a resiliência. Levando em conta os efeitos de interação, as superfícies indicam que, fixando o teor de borracha, o óleo tende a reduzir a resiliência.

A especificação ASTM para o asfalto-borracha (ASTM D 6114) especifica diferentes limites mínimos de resiliência, dependendo do tipo de asfalto-borracha. Segundo esta norma, materiais de maior consistência (tipo 1) devem ter resiliência mínima de 25%, de consistência intermediária (tipo 2), devem ter resiliência mínima de 20%, e de consistência baixa (tipo 3), resiliência mínima de 10%. Para se obter ligantes asfalto-borracha com resiliência mínima de 10%, teores de óleo entre 0 e 18% podem ser empregados desde que a concentração de borracha seja de no mínimo 5%. Para se obter resiliência mínima de 20%, o teor de borracha mínimo para qualquer teor de óleo deve ser 12% e para se obter resiliência mínima de 25%, o teor de borracha mínimo para qualquer teor de óleo deve ser de 16%.

Rigidez a baixas temperaturas. A Figura D.15 mostra os efeitos dos componentes sobre a rigidez a -22°C . Tanto a borracha quanto o óleo contribuem para a redução da rigidez, o que é positivo em termos de resistência à formação de trincas de origem térmica. Ambos os efeitos são lineares, porém teores altos de borracha se mostram pouco efetivos na redução da rigidez nesta temperatura. A borracha é mais efetiva que o óleo na redução da rigidez: na condição (1,1), a borracha reduz a rigidez a uma taxa de 14,4 e o óleo a uma taxa de 6,3. Interessante observar que, embora sejam materiais de natureza bem distinta, borracha e óleo atuam de forma similar sobre a rigidez e que, embora sejam materiais de natureza bem similar, asfalto e óleo atuam de forma distinta sobre a rigidez.

As Figuras E.15 mostra as superfícies de resposta para a rigidez $S(60)$ a -22°C . As superfícies indicam que, para um teor fixo de borracha, a rigidez diminui com o teor de óleo. A rigidez aumenta à medida que se caminha na direção de misturas com baixos teores de borracha e de óleo. A norma ASTM D 6373-99 e o projeto de norma ASTM para o ligante asfalto-borracha especificam o valor limite de 300 MPa para a rigidez. Com base nesse limite, as superfícies de resposta indicam que a concentração mínima de 10% de borracha é recomendada para óleo na faixa de 0 a 18%.

Taxa de relaxação a baixas temperaturas. A Figura D.16 mostra os efeitos dos componentes sobre a taxa de relaxação a -22°C . Tanto a borracha quanto o óleo contribuem para o aumento da taxa de relaxação, o que é positivo em termos de resistência à formação de trincas de origem térmica. Ambos os efeitos são lineares e de intensidade praticamente similar. Borracha e óleo aumentam a taxa de relaxação a uma taxa aproximada de 0,0065 na condição (1,1). Interessante observar que, embora sejam materiais de natureza bem distinta, borracha e óleo atuam de forma similar sobre a taxa de relaxação e que, embora sejam materiais de natureza bem similar, asfalto e óleo atuam de forma distinta sobre a taxa de relaxação. Embora não exista correlação entre a taxa de relaxação e a penetração PAV, as Figuras D.9 e D.16, em termos de forma das curvas, apresentam uma semelhança particularmente curiosa.

A Figura E.16 mostra as superfícies de resposta para a taxa de relaxação $m(60)$ a -22°C . As superfícies indicam que, para um teor fixo de borracha, a taxa de relaxação aumenta com o teor de óleo. A taxa de relaxação é maior para misturas que contenham teores altos de borracha e de óleo. A norma ASTM D 6373-99 e o projeto de norma ASTM para o ligante asfalto-borracha especificam o valor limite de 0,3 MPa para a taxa de relaxação. Com base nesse limite, as superfícies de resposta indicam que a concentração mínima de 8% de borracha é recomendada para óleo na faixa de 0 a 18%.

Seguindo a lógica da especificação Superpave para classificar os ligantes asfálticos, o teor mínimo de 10% de borracha deve ser empregado, para teores de óleo de 0 a 18%, para os requisitos de propriedades dos ligantes asfálticos a baixas temperaturas sejam atendidos.

G* nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente. As Figuras de D.17 a D.23 apresentam os efeitos dos componentes sobre o módulo complexo das amostras virgens nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76,82 e 88°C. Em linhas gerais, os efeitos da borracha e do óleo são antagônicos: a borracha tende a aumentar G* e o óleo tende a diminuí-lo. O efeito da borracha é linear em todas as concentrações apenas a 58°C e o efeito do óleo é linear em todas as concentrações apenas a 82°C. Nos demais casos, o efeito da borracha é aproximadamente linear, sendo pouco efetivo nas concentrações baixas, e o efeito do óleo é aproximadamente linear, sendo pouco efetivo nas concentrações altas. A temperatura de ensaio não afeta o efeito geral da borracha e do óleo. A Tabela 6.5 apresenta a variação média de G* provocada pelo aumento de 1% na proporção de borracha e óleo, em suas respectivas faixas de variação, na combinação (1,1) das variáveis de processo. Nesta tabela, o sinal positivo indica aumento de G* e o negativo indica redução de G*.

Tabela 6.5. Variação média de G* virgem para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (1,1) das variáveis de processo.

temperatura de ensaio (°C)	efeito da borracha (kPa)	efeito do óleo (kPa)
52	+ 0,71	– 2,06
58	+ 0,53	– 1,15
64	+ 0,44	– 0,53
70	+ 0,32	– 0,34
76	+ 0,22	– 0,19
82	+ 0,14	– 0,13
88	+ 0,09	– 0,05

Embora os efeitos da borracha e do óleo mantenham suas próprias tendências à medida que aumenta a temperatura de ensaio, a intensidade dos efeitos desses componentes varia, como pode ser observado na Tabela 6.5. Com o aumento da temperatura de ensaio, a intensidade do efeito da borracha em aumentar G* diminui e a intensidade do efeito do óleo em reduzir G* também diminui. A intensidade do efeito do óleo em reduzir G* é maior que a intensidade do efeito da borracha em aumentar G* para temperaturas de 52 a aproximadamente 70°C, mas essa discrepância diminui com o aumento da temperatura. Para temperaturas superiores a 70°C, as intensidades dos efeitos da borracha e do óleo na variação de G* são similares em magnitude embora atuem em sentidos opostos.

As Figuras de D.45 a D.51 apresentam os efeitos dos componentes sobre o módulo complexo das amostras RTFOT nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76,82 e 88°C. Em linhas gerais, como observado para G* das amostras virgens, os efeitos da borracha e do óleo são antagônicos: a borracha tende a aumentar G* e o óleo tende a diminuí-lo. O efeito da borracha é linear em todas as concentrações nas temperaturas de 58, 64, 70 e 76°C e o efeito do óleo é linear em todas as concentrações apenas a 88°C. Nos demais casos, o efeito da borracha é aproximadamente linear, sendo pouco efetivo nas con-

centrações baixas, e o efeito do óleo é aproximadamente linear, sendo pouco efetivo nas concentrações altas. O efeito da borracha é razoavelmente diferenciado na temperatura de 52°C: nas condições (-1, -1) e (-1,1) ocorre aumento de G^* nas concentrações baixas e intermediárias, mas seu efeito é pouco expressivo nas proporções altas; nas condições (1, -1) e (1,1), o efeito da borracha é praticamente nulo. A Tabela 6.6 apresenta a variação média de G^* provocada pelo aumento de 1% na proporção de borracha e óleo, em suas respectivas faixas de variação, na combinação (1,1) das variáveis de processo. Nesta tabela, o sinal positivo indica aumento de G^* e o negativo indica redução de G^* .

Tabela 6.6. Variação média de G^* RTFOT para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (1,1) das variáveis de processo.

temperatura de ensaio (°C)	efeito da borracha (kPa)	efeito do óleo (kPa)
52	+ 0,02	- 2,65
58	+ 0,33	- 1,36
64	+ 0,32	- 0,76
70	+ 0,26	- 0,44
76	+ 0,20	- 0,27
82	+ 0,15	- 0,14
88	+ 0,09	- 0,10

Os dados da Tabela 6.6 indicam que a temperatura de ensaio reduz a intensidade do efeito da borracha em aumentar G^* e a intensidade do efeito do óleo em reduzir G^* . A intensidade do efeito do óleo em reduzir G^* é maior que a intensidade do efeito da borracha em aumentar G^* para temperaturas de 52 a aproximadamente 76°C, mas essa discrepância diminui com o aumento da temperatura. Para temperaturas superiores a 76°C, as intensidades dos efeitos da borracha e do óleo na variação de G^* são similares em magnitude embora atuem em sentidos opostos.

Ao se comparar as Tabelas 6.5 e 6.6, temperatura a temperatura, observa-se que as intensidades do efeito da borracha são ligeiramente superiores na condição virgem, nas temperaturas mais baixas, e similares, nas temperaturas mais altas. Já a intensidade do óleo é maior em todas as temperaturas na condição RTFOT, embora sejam similares nas temperaturas mais altas. O envelhecimento a curto prazo aparentemente afeta pouco a intensidade do efeito da borracha e parece aumentar ligeiramente a intensidade do efeito do óleo.

As Figuras de E. 17 a E.23 mostram as superfícies de resposta para G^* virgem nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76,82 e 88°C. Em linhas gerais, para um teor fixo de borracha, o óleo tende a reduzir o valor do módulo. A temperatura de ensaio aparentemente afeta os efeitos de interação entre os componentes: nas temperaturas de 52 e 58°C, os três componentes interagem e afetam o módulo, já a partir de 64°C, o efeito do asfalto é pequeno e os efeitos de interação da borracha e do óleo passam a

predominar. As superfícies da Figura E.23 mostram uma anomalia: erros nas medidas se refletem no modelo provocando o surgimento de regiões com módulo menor que zero.

As Figuras de E.45 a E.51 mostram as superfícies de resposta para G^* RTFOT nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76,82 e 88°C. Em linhas gerais, para um teor fixo de borracha, o óleo tende a reduzir o valor do módulo. A 52°C, a redução do módulo com o óleo é mais expressiva nas concentrações intermediárias de borracha nas condições (-1, -1) e (-1,1) e tem praticamente a mesma intensidade nas demais condições de processamento. A 58°C, o efeito da concentração de óleo aparenta ser independente do teor de borracha (curvas aproximadamente paralelas). A partir de 64°C, os efeitos da borracha e do óleo passam a predominar e o efeito do asfalto é praticamente nulo.

δ nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente. As Figuras de D.24 a D.30 apresentam os efeitos dos componentes sobre o ângulo de fase das amostras virgens nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76,82 e 88°C. Em linhas gerais, os efeitos da borracha e do óleo são antagônicos: a borracha tende a reduzir δ e o óleo tende a aumentá-lo. O efeito da borracha é linear em todas as concentrações apenas a 52, 58 e 64°C e o efeito do óleo é linear em todas as concentrações apenas a 52, 58 e 64°C e nas condições (1, -1) e (-1,1) a 88°C. Nas temperaturas de 70, 76, 82 e 88°C, o efeito da borracha é aproximadamente linear, sendo pouco efetivo nas concentrações baixas.

O efeito do óleo é aproximadamente linear a 70, 76, 82 e nas condições (-1, -1) e (1,1) a 88°C, sendo menos efetivo nas concentrações altas nas condições (-1, -1) e (1,1) a 88°C. Nas temperaturas de 52, 58 e 64°C, nas condições (1, -1) e (1,1) a 70°C e nas condições (-1,1) e (1,1) a 76, 82 e 88°C, o efeito do óleo é concorrente com o do asfalto, mas menos intenso. Nas condições (-1, -1) e (-1,1) a 70°C, nas condições (-1, -1) e (1, -1) a 76 e 82°C e na condição (1, -1) a 88°C, a efeitos do óleo e do asfalto são concorrentes e de intensidade similar. Apenas na condição (-1, -1) a 88°C os efeitos do óleo e do asfalto são concorrentes, mas o óleo tem efeito mais intenso. A temperatura de ensaio não afeta o efeito geral da borracha e do óleo. A Tabela 6.7 apresenta a variação média de δ provocada pelo aumento de 1% na proporção de borracha e óleo, em suas respectivas faixas de variação, na combinação (1,1) das variáveis de processo. Nesta tabela, o sinal positivo indica aumento de δ e o negativo indica redução de δ .

Os dados da Tabela 6.7 apontam que, com o aumento da temperatura de ensaio, a intensidade do efeito da borracha em reduzir δ diminui e a intensidade do efeito do óleo em aumentar δ varia ligeiramente, mas é pouco expressiva. A intensidade do efeito da borracha em reduzir δ é maior que a intensidade do efeito do óleo em aumentar δ para todas as temperaturas, mas essa discrepância diminui com o aumento da temperatura.

As Figuras de D.52 a D.58 apresentam os efeitos dos componentes sobre o ângulo de fase das amostras RTFOT nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76,82 e 88°C. Em linhas gerais, como observado para δ das amostras virgens, os efeitos da borracha e do óleo são antagônicos: a borracha tende a

reduzir δ e o óleo tende a aumentá-lo. O efeito da borracha e do óleo é linear em todas as concentrações nas temperaturas de 52, 58, 64, 70 e 76°C. Nas temperaturas de 82 e 88°C, a borracha apresenta efeito aproximadamente linear, sendo pouco efetiva nas concentrações baixas.

Tabela 6.7. Variação média de δ virgem para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (1,1) das variáveis de processo.

temperatura de ensaio (°C)	efeito da borracha (graus)	efeito do óleo (graus)
52	- 1,50	+ 0,25
58	- 1,45	+ 0,33
64	- 1,43	+ 0,32
70	- 1,35	+ 0,33
76	- 1,26	+ 0,28
82	- 1,15	+ 0,27
88	- 0,96	+ 0,25

O óleo apresenta efeito aproximadamente linear nas temperaturas de 82 e 88°C, sendo pouco efetivo nas concentrações altas na condição (-1, -1) e nas concentrações baixas na (1, -1) em ambas as temperaturas. Nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76 e 82°C, os efeitos do asfalto e do óleo são concorrentes, mas o efeito do asfalto é mais intenso que o do óleo. A 88°C, o efeito do asfalto também concorre com o do óleo, mas é mais intenso que o do óleo nas condições (1, -1) e (-1,1) e tem intensidade similar na (-1, -1) e (1,1). A Tabela 6.8 apresenta a variação média de δ provocada pelo aumento de 1% na proporção de borracha e óleo, em suas respectivas faixas de variação, na combinação (1,1) das variáveis de processo. Nesta tabela, o sinal positivo indica aumento de δ e o negativo indica redução de δ .

Os dados da Tabela 6.8 mostram que a temperatura de ensaio reduz a intensidade do efeito da borracha em reduzir δ , de forma mais expressiva nas temperaturas mais elevadas, e também afeta muito pouco a intensidade do efeito do óleo em aumentar δ . Há evidências de que a temperatura de ensaio não afeta a intensidade do efeito da borracha entre 52 e 76°C e que a intensidade do efeito do óleo é praticamente independente da temperatura de ensaio. O efeito da borracha em reduzir δ é maior que o efeito do óleo em aumentar δ para todas as temperaturas de ensaio, mas essa discrepância diminui com o aumento da temperatura.

Ao se comparar as Tabelas 6.7 e 6.8, temperatura a temperatura, observa-se que as intensidades do efeito da borracha e do óleo são praticamente independentes do efeito do envelhecimento a curto prazo.

As Figuras de E.24 a E.30 mostram as superfícies de resposta para o ângulo de fase das amostras virgens. As Figuras E.24 e E.25 mostram que o efeito do óleo é praticamente nulo nas tempera-

turas de 52 e 58°C. A partir de 64°C, para um teor fixo de borracha, o óleo passa a aumentar o ângulo de fase. Por causa de anomalias nas medidas, os modelos a partir de 76°C passam a exibir valores de ângulo de fase superiores a 90°C em algumas regiões.

Tabela 6.8. Variação média de δ RTFOT para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (1,1) das variáveis de processo.

temperatura de ensaio (°C)	efeito da borracha (graus)	efeito do óleo (graus)
52	- 1,33	+ 0,27
58	- 1,41	+ 0,29
64	- 1,41	+ 0,33
70	- 1,41	+ 0,34
76	- 1,33	+ 0,23
82	- 1,15	+ 0,32
88	- 0,90	+ 0,32

As Figuras de E.52 a E.58 mostram as superfícies de resposta para o ângulo de fase das amostras RTFOT. As Figuras E.52 e E.53 mostram que o efeito do óleo é praticamente nulo nas temperaturas de 52 e 58°C. A partir de 64°C, para um teor fixo de borracha, o óleo passa a aumentar o ângulo de fase. Em função dos efeitos de interação, na condição (1, -1) a 64, 70, 82 e 88°C, para concentrações altas de borracha, teores altos de óleo tendem a aumentar o ângulo de fase com maior intensidade. Também na condição (-1, -1), nessas mesmas temperaturas, para concentrações altas de borracha, concentrações intermediárias de óleo aumentam o ângulo de fase com maior intensidade.

$G^*/\text{sen}\delta$. As Figuras de D.31 a D.37 apresentam os efeitos dos componentes sobre o parâmetro de deformação permanente da especificação Superpave das amostras virgens nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C. Em linhas gerais, os efeitos da borracha e do óleo são antagônicos: a borracha tende a aumentar $G^*/\text{sen}\delta$ e o óleo tende a diminuí-lo. O efeito da borracha é aproximadamente linear em todas as temperaturas de ensaio, sendo pouco efetiva nas concentrações baixas. O efeito do óleo é linear apenas a 76 e a 82°C.

Nas demais temperaturas de ensaio, o efeito do óleo é aproximadamente linear, sendo pouco efetivo nas concentrações altas. A temperatura de ensaio não afeta o efeito geral da borracha e do óleo. A Tabela 6.9 apresenta a variação média de $G^*/\text{sen}\delta$ provocada pelo aumento de 1% na proporção de borracha e óleo, em suas respectivas faixas de variação, na combinação (1,1) das variáveis de processo. Nesta tabela, o sinal positivo indica aumento de $G^*/\text{sen}\delta$ e o negativo indica redução de $G^*/\text{sen}\delta$.

Tabela 6.9. Variação média de $G^*/\sin\delta$ virgem para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (1,1) das variáveis de processo.

temperatura de ensaio (°C)	efeito da borracha (kPa)	efeito do óleo (kPa)
52	+ 0,89	– 2,63
58	+ 0,80	– 1,08
64	+ 0,54	– 0,72
70	+ 0,38	– 0,38
76	+ 0,24	– 0,28
82	+ 0,16	– 0,18
88	+ 0,10	– 0,07

A Tabela 6.9. mostra que, com o aumento da temperatura de ensaio, a intensidade do efeito da borracha em aumentar $G^*/\sin\delta$ diminui e a intensidade do efeito do óleo em reduzir $G^*/\sin\delta$ também diminui. A intensidade do efeito do óleo em reduzir $G^*/\sin\delta$ é maior que a intensidade do efeito da borracha em aumentar $G^*/\sin\delta$ para temperaturas de 52 a aproximadamente 70°C, mas essa discrepância diminui com o aumento da temperatura. Para temperaturas superiores a 70°C, as intensidades dos efeitos da borracha e do óleo na variação de $G^*/\sin\delta$ são similares em magnitude embora atuem em sentidos opostos.

As Figuras de D.45 a D.51 apresentam os efeitos dos componentes sobre o parâmetro de deformação permanente da especificação Superpave das amostras RTFOT nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C. Em linhas gerais, como observado para $G^*/\sin\delta$ das amostras virgens, os efeitos da borracha e do óleo são antagônicos: a borracha tende a aumentar $G^*/\sin\delta$ e o óleo tende a diminuí-lo. O efeito da borracha é linear em todas as concentrações nas temperaturas de 52, 58 e 70°C e o efeito do óleo é linear em todas as concentrações apenas a 82 e a 88°C. A 76, 82 e 88°C, o efeito da borracha é aproximadamente linear, sendo pouco efetivo nas concentrações baixas. A 64°C, a borracha tem efeito linear nas condições (-1, -1) e (-1,1) e tem efeito aproximadamente linear e é menos efetiva nas proporções baixas nas condições (1, -1) e (1,1).

O efeito do óleo é aproximadamente linear, sendo pouco efetivo nas concentrações altas, nas temperaturas de 52, 58 e 64°C. Nas temperaturas de 70 e 76°C, o óleo tem efeito linear nas condições (1, -1) e (-1,1) e tem efeito aproximadamente linear e é menos efetivo nas proporções baixas nas condições (-1, -1) e (1,1). A temperatura de ensaio não afeta o efeito geral da borracha e do óleo. A Tabela 6.10 apresenta a variação média de $G^*/\sin\delta$ provocada pelo aumento de 1% na proporção de borracha e óleo, em suas respectivas faixas de variação, na combinação (1,1) das variáveis de processo. Nesta tabela, o sinal positivo indica aumento de $G^*/\sin\delta$ e o negativo indica redução de $G^*/\sin\delta$.

Tabela 6.10. Variação média de $G^*/\sin\delta$ RTFOT para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (1,1) das variáveis de processo.

temperatura de ensaio (°C)	efeito da borracha (kPa)	efeito do óleo (kPa)
52	+ 0,30	– 3,03
58	+ 0,52	– 1,58
64	+ 0,44	– 0,89
70	+ 0,28	– 0,52
76	+ 0,21	– 0,28
82	+ 0,15	– 0,19
88	+ 0,09	– 0,11

Os dados da Tabela 6.10 indicam que a temperatura de ensaio, em linhas gerais, reduz a intensidade do efeito da borracha em aumentar $G^*/\sin\delta$ e a intensidade do efeito do óleo em reduzir $G^*/\sin\delta$. A intensidade do efeito do óleo em reduzir $G^*/\sin\delta$ é maior que a intensidade do efeito da borracha em aumentar $G^*/\sin\delta$ para todas as temperaturas de ensaio, mas essa discrepância diminui com o aumento da temperatura. Nas temperaturas mais altas, as intensidades dos efeitos da borracha e do óleo na variação de $G^*/\sin\delta$ são similares em magnitude embora atuem em sentidos opostos.

Ao se comparar as Tabelas 6.9 e 6.10, temperatura a temperatura, observa-se que as intensidades do efeito da borracha são ligeiramente superiores na condição virgem, nas temperaturas mais baixas, e similares, nas temperaturas mais altas. Já a intensidade do óleo é maior em todas as temperaturas na condição RTFOT, embora nas temperaturas mais altas as intensidades sejam similares. O envelhecimento a curto prazo aparentemente afeta pouco a intensidade do efeito da borracha e parece aumentar ligeiramente a intensidade do efeito do óleo.

As Figuras de E.31 a E.37 mostram as superfícies de resposta para o parâmetro $G^*/\sin\delta$ virgem nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C. Para teores fixos de borracha, o óleo tende a reduzir o valor do parâmetro. A norma ASTM D6373-99 e o projeto de norma ASTM para o ligante asfalto-borracha limitam o valor mínimo de $G^*/\sin\delta$ virgem em 1,0 kPa. Valores inferiores a esse limite não são observados nas temperaturas de 52 e 58°C (Figuras E.31 e E.32). A partir de 64°C (Figuras E.33 a E.37), valores inferiores a 1kPa são observados e, com o aumento da temperatura, ocorre aumento da região em que figuram misturas que não atendem esse requisito de especificação. A 64°C, não são recomendadas misturas que contenham até 3,0% de borracha e entre 11,0 e 14,0% de óleo na condição (-1, -1), até 6,0% de borracha e entre 10,0 e 16,0% de óleo na condição (1, -1) e até 12,5% de borracha e acima de 10,0% de óleo na condição (1,1); na condição (-1,1), todas as concentrações de borracha e de óleo são recomendadas. Esses limites foram obtidos traçando retas paralelas aos lados do simplex e, por essa razão, misturas que atendem o requisito foram excluídas. Particularmente a partir de 70°C, a estimativa das faixas de concentrações desaconselhadas é muito grosseira, pois exclui muitas misturas que aten-

dem esse requisito. A partir de 70°C, as misturas que não atendem o requisito estão localizadas na região à direita do simplex e uma seleção criteriosa das proporções adequadas dos componentes deve ser feita empregando pacote estatístico.

As Figuras de E.59 a E.65 mostram as superfícies de resposta para o parâmetro $G^*/\sin\delta$ RTFOT nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C. Para teores fixos de borracha, o óleo tende a reduzir o valor do parâmetro. A norma ASTM D6373-99 e o projeto de norma ASTM para o ligante asfalto-borracha limitam o valor mínimo de $G^*/\sin\delta$ RTFOT em 2,2 kPa. Valores inferiores a esse limite não são observados nas temperaturas de 52, 58 e 64°C. A partir de 64°C, valores inferiores a 2,2 kPa são observados e, com o aumento da temperatura, ocorre aumento da região em que figuram misturas que não atendem esse requisito de especificação. A estimativa das faixas de concentrações aconselhadas, como realizada para o modelo $G^*/\sin\delta$ virgem a 64°C, não é indicada para as temperaturas a partir de 70°C, já que excluiria diversas misturas que atendem o requisito. A partir de 70°C, como indicado para os modelos $G^*/\sin\delta$ virgem, as misturas que não atendem o requisito estão localizadas na região à direita do simplex e uma seleção criteriosa das concentrações adequadas dos componentes deve ser feita empregando pacote estatístico.

$G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$. As Figuras de D.38 a D.44 apresentam os efeitos dos componentes sobre o parâmetro de deformação permanente de Shenoy (2001) das amostras virgens nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C. Em linhas gerais, os efeitos da borracha e do óleo são antagônicos: a borracha tende a aumentar $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ e o óleo tende a diminuí-lo. O efeito da borracha é parabólico nas temperaturas de 52, 58 e 64°C, com ponto de mínimo em torno dos 6%, e é aproximadamente linear nas demais temperaturas, sendo pouco efetiva nas concentrações baixas.

O efeito do óleo é linear em todas as concentrações apenas a 64°C. A 52 e 58°C, o efeito do óleo é aproximadamente linear, sendo pouco efetivo nas concentrações altas. Nas temperaturas de 70, 76, 82 e 88°C, o óleo tem efeito linear nas condições (-1,1) e (1,1), e aproximadamente linear mas pouco efetivo nos teores altos na (-1,-1) e nos baixos na (1,-1). A temperatura de ensaio não afeta o efeito geral da borracha e do óleo. A Tabela 6.11 apresenta a variação média de $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ provocada pelo aumento de 1% nas proporções de borracha e óleo, em suas respectivas faixas de variação, na combinação (1,1) das variáveis de processo. Nesta tabela, o sinal positivo indica aumento de $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ e o negativo indica redução de $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$.

A Tabela 6.11 aponta que, com o aumento da temperatura de ensaio, a intensidade do efeito da borracha em aumentar $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ diminui e a intensidade do efeito do óleo em reduzir $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ também diminui. A intensidade do efeito da borracha em aumentar $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ é maior que a intensidade do efeito do óleo em reduzir $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ para as temperaturas em que

foi possível realizar essa análise. Para temperaturas altas, as intensidades dos efeitos da borracha e do óleo na variação de $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ são similares em magnitude embora atuem em sentidos opostos.

Tabela 6.11. Variação média de $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ virgem para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na condição (1,1) das variáveis de processo.

temperatura de ensaio (°C)	efeito da borracha (kPa)	efeito do óleo (kPa)
52	*	- 13,37
58	*	- 3,83
64	*	- 1,62
70	+ 1,28	- 0,96
76	+ 0,67	- 0,39
82	+ 0,37	- 0,20
88	+ 0,20	- 0,10

*o efeito é parabólico nesta temperatura

As Figuras de D.45 a D.51 apresentam os efeitos dos componentes sobre o parâmetro de deformação permanente de Shenoy (2001) das amostras RTFOT nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76,82 e 88°C. Em linhas gerais, como observado para $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ das amostras virgens, os efeitos da borracha e do óleo são antagônicos: a borracha tende a aumentar $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ e o óleo tende a diminuí-lo. O efeito da borracha é aproximadamente linear em todas as temperaturas de ensaio, sendo pouco efetivo nas concentrações baixas. O efeito do óleo é linear nas condições (1, -1) e (-1,1) e aproximadamente linear e menos efetivo nas proporções baixas nas condições (-1, -1) e (1,1), em todas as temperaturas a não ser a 58°C. A 58°C, o efeito do óleo é linear nas condições (1, -1) e (-1,1), como nas demais temperaturas, porém é aproximadamente linear e menos efetivo nas proporções baixas na condição (1,1) e com ponto de mínimo ao redor de 11% na (-1,1). A temperatura de ensaio não afeta o efeito geral da borracha e do óleo. A Tabela 6.12 apresenta a variação média de $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ provocada pelo aumento de 1% na proporção de borracha e óleo, em suas respectivas faixas de variação, na combinação (1,1) das variáveis de processo. Nesta tabela, o sinal positivo indica aumento de $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ e o negativo indica redução de $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$.

Os dados da Tabela 6.12 indicam que a temperatura de ensaio reduz a intensidade do efeito da borracha em aumentar $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ e a intensidade do efeito do óleo em reduzir $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$. A intensidade do efeito do óleo em reduzir $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ é maior que a intensidade do efeito da borracha em aumentar $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ para temperaturas de 52 a aproximadamente 76°C, mas essa discrepância diminui com o aumento da temperatura. Para temperaturas superiores a 76°C, as intensidades dos efeitos da borracha e do óleo na variação de $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ são similares em magnitude embora atuem em sentidos opostos.

Tabela 6.12. Variação média de $G^*/(1-1/(\sin\delta))$ RTFOT para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na condição (1,1) das variáveis de processo.

temperatura de ensaio (°C)	efeito da borracha (kPa)	efeito do óleo (kPa)
52	+ 8,48	– 9,12
58	+ 4,93	– 5,61
64	+ 2,35	– 2,81
70	+ 1,20	– 1,33
76	+ 0,64	– 0,63
82	+ 0,30	– 0,30
88	+ 0,16	– 0,13

Ao se comparar as Tabelas 6.11 e 6.12, temperatura a temperatura, observa-se que as intensidades do efeito da borracha são similares nas temperaturas mais altas. Já a intensidade do óleo, em linhas gerais, é maior na condição RTFOT. O envelhecimento a curto prazo aparentemente afeta pouco a intensidade do efeito da borracha e parece aumentar ligeiramente a intensidade do efeito do óleo.

As Figuras de E.38 a E.44 mostram as superfícies de resposta para o parâmetro $G^*/(1-1/(\sin\delta))$ virgem nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C. Em linhas gerais, a borracha tende a aumentar o índice e o óleo a diminuir. Aplicando o limite de 1,0 kPa para esse índice, conforme recomenda Shenoy (2001), observa-se que em todas as temperaturas de ensaio são verificadas regiões em que figuram valores inferiores a 1,0 kPa. Essas regiões são em geral caracterizadas por teores de baixos a intermediários de borracha e por teores de óleo ao longo de toda a sua faixa de variação, em alguns casos, e em outros para teores de óleo de intermediários a altos. Nota-se uma influência significativa das combinações das variáveis de processo sobre os efeitos de interação dos componentes. Os efeitos de interação também são influenciados pela temperatura de ensaio, mas esse efeito não é tão notável quanto sobre o parâmetro de deformação permanente da especificação Superpave.

As Figuras de E.66 a E.72 mostram as superfícies de resposta para o parâmetro $G^*/(1-1/(\sin\delta))$ RTFOT nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C. Em linhas gerais, a borracha tende a aumentar o índice e o óleo a diminuir, como já observado na condição virgem. Aplicando o limite de 2,2 kPa para esse índice, conforme recomenda Shenoy (2001), observa-se que em todas as temperaturas de ensaio são verificadas regiões em que figuram valores inferiores a 2,2 kPa. Nota-se influência significativa da temperatura de ensaio e das combinações das variáveis de processo sobre os efeitos de interação entre os componentes. Como já observado para o parâmetro $G^*/(1-1/(\sin\delta))$ virgem, as regiões em que figuram valores inferiores a 2,2 kPa são caracterizadas por teores de baixos a intermediários de borracha e por teores de óleo ao longo de toda a sua faixa de variação, em alguns casos, e, em outros, para teores de óleo de intermediários a altos. Apenas a 52°C nas condições (-1, -1) e (1, -1), não figuram valores inferiores a 2,2 kPa.

Viscosidade aparente a 150°C. A Figura D.118 mostra os efeitos dos componentes sobre a viscosidade aparente obtida a 150°C e $6,8s^{-1}$. Esse modelo foi gerado com base em amostras processadas apenas na combinação (-1,-1) das variáveis de processo. A borracha aumenta a viscosidade à razão de 243 cP para cada 1% e o óleo reduz a viscosidade a uma taxa de 99 cP/1%. O efeito da borracha é aproximadamente 2,5 mais intenso que o do óleo em alterar a viscosidade. A Figura E.118 mostra a superfície de resposta para a viscosidade aparente, com indicação do limite de 3,0 Pa.s especificado pela norma ASTM D 6373-99 e também pela proposta de norma ASTM para o ligante asfalto-borracha, na temperatura de 135°C.

Ambos os documentos indicam que este limite pode ser desconsiderado caso seja garantido que o ligante asfáltico pode ser apropriadamente bombeado e misturado sob temperaturas que atendam todos os requisitos de segurança. Em função da flexibilidade permitida por norma para o limite de viscosidade, empregou-se o limite de 3,0 Pa.s para o modelo obtido a 150°C. O efeito da borracha, como se observa na Figura E.118 é predominante nos teores mais baixos. A partir de teores intermediários de borracha, o óleo passa a atuar de forma mais efetiva. As misturas admissíveis, segundo esse critério, seriam as compostas por teores de borracha de baixos a intermediários, para quaisquer teores de óleo. A superfície de resposta indica que teores de borracha inferiores a 7% deveriam ser empregados, de forma a se obter misturas com viscosidade inferior a 3,0 Pa.s a 150°C.

Estabilidade à estocagem. A Figura D.119 mostra os efeitos dos componentes sobre a estabilidade à estocagem avaliada pela diferença entre pontos de amolecimento. Esse modelo foi gerado com base em amostras processadas apenas na combinação (-1,-1) das variáveis de processo. O efeito da borracha é parabólico, com ponto de máximo em torno dos 11%, indicando que teores baixos não seriam recomendados em termos de estabilidade à estocagem. O efeito do óleo também é parabólico, com ponto de mínimo em torno dos 10%, indicando que teores altos não seriam recomendados.

Não existem limites de estabilidade à estocagem para asfalto-borracha produzida em terminal. Na proposta de norma da ASTM para este tipo de asfalto-borracha, constam apenas ensaios reológicos da especificação Superpave, o ensaio de ponto de fulgor e o teor máximo de borracha a ser adicionada. No entanto, existem limites em especificações européias e americanas, para ligante asfáltico modificado por SBS, que variam de 2 a 5°C, no máximo, sendo que muitas delas optam por especificar valor a anotar ou valor a ser negociado entre cliente e produtor.

A Figura E.119 indica que, para atender o limite máximo de 2°C (valor mais conservador), apenas misturas com teores baixos de borracha (até 5%) e com qualquer teor de resíduo de óleo de xisto (região superior direita do simplex) ou apenas misturas com teores altos de borracha e de resíduo de óleo de xisto (região inferior do simplex) poderiam ser compostas. Já para atender o limite máximo de 5 °C, há um número maior de alternativas para se compor misturas. Na região superior direita do simplex estão localizadas as misturas com teor de borracha até 10% que podem ser compostas com qualquer teor de resíduo

de óleo de xisto entre 0 a 14%. Além desta, surge uma outra região na parte inferior próxima do vértice inferior do simplex, em que figuram misturas com teores altos de borracha e de resíduo de óleo de xisto.

Para compatibilizar menores teores de borracha (até 3,0% ou 6,5%, dependendo do limite assumido para a estabilidade à estocagem) pode não haver necessidade do resíduo de óleo de xisto porque a aromaticidade do ligante asfáltico pode ser suficiente para inchar a borracha, dispersar os asfaltenos do CAP e a borracha moída. No entanto, com altos teores de borracha (na faixa de 14,3 a 18,0%), a aromaticidade do CAP não é mais suficiente, havendo necessidade da adição de óleo extensor (de 4,7 a 14%), que é rico em carbonos aromáticos, para possibilitar o inchamento e a dispersão tanto dos asfaltenos quanto da própria borracha.

Em função dos efeitos de interação entre os componentes, misturas compostas com teores intermediários de borracha e qualquer teor de resíduo de óleo de xisto não se mostraram estáveis à estocagem, segundo o critério empregado em sua determinação. Esses resultados reforçam o consenso da literatura de que o fenômeno de interação asfalto-borracha é complexo e ainda não totalmente conhecido. Medidas de módulo complexo e de ângulo de fase poderiam auxiliar em se obter uma compreensão mais ampla do fenômeno de estabilidade à estocagem do asfalto-borracha.

G* nas temperaturas de ocorrência de fadiga. As Figuras de D.120 a D.127 mostram os efeitos dos componentes sobre o módulo complexo de amostras envelhecidas a curto e a longo prazos, nas temperaturas de 31, 28, 25, 22, 19, 16, 13 e 10°C. Tanto a borracha quanto o óleo reduzem o módulo linearmente. A temperatura de ensaio não afeta o efeito geral da borracha e do óleo. A Tabela 6.13 apresenta a variação média de G* provocada pelo aumento de 1% na proporção de borracha e óleo, em suas respectivas faixas de variação. Esse modelo foi gerado com base em amostras processadas apenas na combinação (-1, -1) das variáveis de processo. Nesta tabela, o sinal positivo indica aumento de G* e o negativo indica redução de G*.

Tabela 6.13. Variação média de G* para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (-1, -1) das variáveis de processo.

temperatura de ensaio (°C)	efeito da borracha (MPa)	efeito do óleo (MPa)
31	- 0,12	- 0,14
28	- 0,21	- 0,23
25	- 0,36	- 0,38
22	- 0,61	- 0,60
19	- 1,00	- 0,88
16	- 1,41	- 1,01
13	- 2,47	- 1,86
10	- 3,58	- 2,62

A Tabela 6.13 aponta que a intensidade dos efeitos da borracha e do óleo em reduzir G^* aumenta à medida que a temperatura diminui. Nas temperaturas mais altas, as intensidades são similares, mas, a partir de 16°C, a borracha passa a ter um efeito mais intenso na redução de G^* . Interessante observar que, mesmo sendo materiais de natureza distinta, borracha e óleo atuam na mesma direção sobre G^* nesta faixa de temperaturas.

As Figuras de E.120 a E.127 mostram as superfícies de resposta para G^* nas temperaturas de 31, 28, 25, 22, 19, 16, 13 e 10°C. Em linhas gerais, para um teor fixo de borracha, o óleo tende a reduzir o valor de G^* . A temperatura de ensaio afeta o efeito de interação entre os componentes, alterando levemente o formato das curvas de nível, especialmente na região em que figuram misturas com teores altos de borracha e de óleo.

δ nas temperaturas de ocorrência de fadiga. As Figuras de D.128 a D.135 mostram os efeitos dos componentes sobre o ângulo de fase de amostras envelhecidas a curto e a longo prazos nas temperaturas de 31, 28, 25, 22, 19, 16, 13 e 10°C. Nas temperaturas de 31 e 28°C, a borracha reduz linearmente o ângulo de fase. A 25°C, a borracha aumenta linearmente o ângulo de fase e nas temperaturas de 22 a 10°C, a borracha aumenta o ângulo de fase, com efeito aproximadamente linear, mas é pouco efetiva nos teores baixos. Nas temperaturas de 31 a 25°C, o óleo aumenta o ângulo de fase, com efeito aproximadamente linear, mas é pouco efetivo nas concentrações altas. Nas temperaturas de 22 a 10°C, o óleo aumenta linearmente o ângulo de fase.

A temperatura de ensaio não afeta o efeito geral do óleo, mas da borracha sim: nas temperaturas mais altas, a borracha reduz o ângulo de fase, mas nas temperaturas mais baixas a borracha aumenta o ângulo de fase. A Tabela 6.14 apresenta a variação média de δ provocada pelo aumento de 1% na proporção de borracha e óleo, em suas respectivas faixas de variação. Esses modelos foram gerados com base em amostras processadas apenas na combinação (-1, -1) das variáveis de processo. Nesta tabela, o sinal positivo indica aumento de δ e o negativo indica redução de δ .

A Tabela 6.14 aponta que o efeito da borracha sobre δ muda com a temperatura de ensaio: à medida que a temperatura diminui, a borracha deixa de diminuir o ângulo de fase e passa a aumentar. Já a intensidade do efeito do óleo aumenta ligeiramente até um ponto de máximo e volta a diminuir, à medida que a temperatura de ensaio diminui. Interessante observar que, mesmo sendo materiais de natureza distinta, borracha e óleo atuam na mesma direção sobre δ nesta faixa de temperaturas.

As Figuras de E.128 a E.135 mostram as superfícies de resposta para o ângulo de fase nas temperaturas de 31, 28, 25, 22, 19, 16, 13 e 10°C. Em linhas gerais, a borracha e o óleo tendem a aumentar o ângulo de fase. A temperatura de ensaio afeta consideravelmente os efeitos de interação dos componentes. Nas temperaturas de 31 e 28°C, para um teor fixo de borracha, o óleo é mais efetivo em aumentar o ângulo de fase para concentrações mais baixas de borracha. Já a 25°C, o efeito predomina-

te é o do óleo, sendo o efeito da borracha menos expressivo. Nas temperaturas de 31, 28 e 25°C, a região com valores mais altos de δ é aquela em que se encontram misturas com teores baixos a intermediários de borracha e altos de óleo. A partir de 22°C, o teor de borracha passa a ser mais efetivo no aumento do ângulo de fase e a região com valores mais altos de δ é aquela em que figuram misturas com teores altos de borracha e de óleo.

Tabela 6.14. Variação média de δ para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (-1, -1) das variáveis de processo.

temperatura de ensaio (°C)	efeito da borracha (graus)	efeito do óleo (graus)
31	- 0,29	+ 0,39
28	- 0,08	+ 0,55
25	+ 0,04	+ 0,59
22	+ 0,18	+ 0,65
19	+ 0,32	+ 0,71
16	+ 0,43	+ 0,74
13	+ 0,46	+ 0,66
10	+ 0,52	+ 0,61

G*sen δ nas temperaturas de ocorrência de fadiga. As Figuras de D.136 a D.143 mostram os efeitos dos componentes sobre o parâmetro de fadiga da especificação Superpave de amostras envelhecidas a curto e a longo prazos nas temperaturas de 31, 28, 25, 22, 19, 16, 13 e 10°C. Tanto a borracha quanto o óleo reduzem o valor do parâmetro linearmente. A temperatura de ensaio não afeta o efeito geral da borracha e do óleo. A Tabela 6.15 apresenta a variação média de G*sen δ provocada pelo aumento de 1% na proporção de borracha e óleo, em suas respectivas faixas de variação. Esses modelos foram gerados com base em amostras processadas apenas na combinação (-1, -1) das variáveis de processo. Nesta tabela, o sinal positivo indica aumento de G*sen δ e o negativo indica redução de G*sen δ .

A Tabela 6.15 aponta que a intensidade dos efeitos da borracha e do óleo em reduzir G*sen δ aumentam à medida que a temperatura diminui. Nas temperaturas mais altas, as intensidades são similares, mas, a partir de 19°C, a borracha passa a ter um efeito mais intenso na redução de G*sen δ . Interessante observar que, mesmo sendo materiais de natureza distinta, borracha e óleo atuam na mesma direção sobre G*sen δ nesta faixa de temperaturas.

As Figuras de E.136 a E.143 mostram as superfícies de resposta para o parâmetro G*sen δ nas temperaturas de 31, 28, 25, 22, 19, 16, 13 e 10°C. Em linhas gerais, a borracha e o óleo aumentam o valor desse parâmetro. A temperatura de ensaio afeta ligeiramente os efeitos de interação entre os com-

ponentes, como pode ser notado pelas diferenças nos aspectos das curvas de nível, especialmente na região em que figuram misturas com teores elevados de borracha e de óleo.

Tabela 6.15. Variação média de $G^*\text{sen}\delta$ para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (-1, -1) das variáveis de processo.

temperatura de ensaio (°C)	efeito da borracha (MPa)	efeito do óleo (MPa)
31	- 0,11	- 0,12
28	- 0,18	- 0,19
25	- 0,30	- 0,28
22	- 0,47	- 0,40
19	- 0,70	- 0,54
16	- 1,00	- 0,68
13	- 1,36	- 0,84
10	- 1,69	- 0,98

A norma ASTM D6373-99 e o projeto de norma ASTM para o ligante asfalto-borracha especificam o limite máximo de 5,0 MPa para o parâmetro de fadiga da especificação Superpave. Considerando esse limite, nota-se que a 31°C todas as misturas atendem esse requisito, mas a partir de 28°C, algumas misturas passam a não atendê-lo. A 28°C, as misturas caracterizadas por teores baixos de borracha e de óleo não atendem o requisito. À medida que a temperatura de ensaio diminui, a região de misturas não-recomendáveis aumenta e, nas temperaturas mais baixas, apenas as misturas com teores altos de borracha e de óleo se enquadram no requisito de fadiga. A 10°C, nenhuma mistura é considerada apropriada à luz desse parâmetro.

Temperaturas de especificação. As Figuras de D.101 a D.106 apresentam os efeitos dos componentes sobre a temperatura de especificação para temperaturas elevadas, obtida segundo os critérios da especificação Superpave e de Shenoy (2001), empregando os limites do critério de deformação permanente da especificação Superpave para ligantes virgens e RTFOT. Qualquer que seja a forma de obtenção da temperatura de especificação, os efeitos da borracha e do óleo são antagônicos: a borracha tende a aumentar a temperatura de especificação e o óleo tende a diminuí-la. Embora os efeitos sejam antagônicos, a intensidade dos efeitos é semelhante em todos os casos. A borracha tem efeito linear, sendo pouco expressiva nas concentrações baixas nas condições (-1, -1) e (-1,1) da Tespec obtida segundo o critério Superpave para ligantes virgens (Figura D.101) e nas condições (-1, -1) e (1,1) da Tespec obtida segundo o critério de Shenoy (2001) para ligantes virgens (Figura D.103). O óleo tem efeito linear.

Na condição (1,1) da Tespec TA Superpave virgem (Figura D.101), a borracha aumenta a temperatura de especificação a uma taxa de 1,2 e o óleo a reduz a uma taxa de 0,9. Na condição (1,1) da

TA Superpave RTFOT (Figura D.102), a borracha aumenta a temperatura de especificação a uma taxa de 0,8 e o óleo a reduz a uma taxa de 0,9. Aparentemente, o envelhecimento a curto prazo reduz a intensidade do efeito da borracha e praticamente não afeta a intensidade do efeito do óleo. Na condição (1,1) da Tespec TA Shenoy (2001) virgem (Figura D.103), a borracha aumenta a temperatura de especificação a uma taxa de 1,2 e o óleo a reduz a uma taxa de 0,9. Na condição (1,1) da TA Shenoy (2001) RTFOT (Figura D.104), a borracha aumenta a temperatura de especificação a uma taxa de 0,9 e o óleo a reduz a uma taxa de 0,9. Aparentemente, o envelhecimento a curto prazo reduz a intensidade do efeito da borracha e praticamente não afeta a intensidade do efeito do óleo. Comparativamente, quer na condição virgem quer na RTFOT, os efeitos dos componentes e a intensidade dos efeitos dos componentes sobre os critérios do Superpave e de Shenoy (2001) são semelhantes.

Na condição (1,1) da Tespec TA PG Superpave (Figura D.105), a borracha aumenta a temperatura de especificação a uma taxa de 0,8 e o óleo a reduz a uma taxa de 0,9. Na condição (1,1) da TA Shenoy (2001) (Figura D.106), a borracha aumenta a temperatura de especificação a uma taxa de 1,2 e o óleo a reduz a uma taxa de 0,7. À luz do critério Superpave, é possível aumentar um grau na escala PG a cada 7,5% de borracha adicionada e reduzir um grau a cada 6,7% de óleo adicionado. Segundo o critério de Shenoy (2001), seria possível aumentar um grau a cada 5,0% de borracha adicionada e reduzir um grau a cada 8,6% de óleo adicionado. Comparativamente, o critério Superpave ameniza o efeito da borracha e destaca o do óleo, ao passo que o critério de Shenoy (2001) destaca o efeito da borracha e ameniza o do óleo.

A Figura D.144 mostra os efeitos dos componentes para a temperatura de ruptura à fadiga segundo o critério Superpave. Borracha e óleo contribuem para a redução da temperatura de ocorrência de fadiga do ligante asfáltico com intensidades semelhantes: a borracha com taxa de 0,55 e o óleo com taxa de 0,48. Importante lembrar que neste caso as misturas foram processadas apenas na condição (-1, -1). Curioso observar que, mesmo sendo materiais de natureza distinta, borracha e óleo têm efeito similar sobre a resistência à fadiga do ligante asfáltico e que, mesmo sendo materiais de natureza similar, asfalto e óleo têm efeito antagônico sobre a resistência à fadiga.

As Figuras de D.108 a D.109 mostram os efeitos dos componentes sobre a temperatura de especificação para temperaturas baixas, obtida segundo o critério da especificação Superpave. Os efeitos da borracha e do óleo são similares em todos os casos: borracha e óleo tendem a reduzir a temperatura de especificação (o valor absoluto da temperatura aumenta), com intensidades semelhantes. Os efeitos podem ser considerados lineares, embora as curvas apresentem certa curvatura. Na condição (1,1) (Figura D.109), a borracha reduz a temperatura de especificação a uma taxa de -0,47 (o valor absoluto da temperatura aumenta) e o óleo a uma taxa de -0,35. É possível aumentar um grau na escala PG a cada 12,8% de borracha adicionada e reduzir um grau a cada 17,1% de óleo adicionado. Curioso observar que, mesmo sendo materiais de natureza distinta, borracha e óleo têm efeito similar sobre a temperatura

de especificação a temperaturas baixas do ligante asfáltico e que, mesmo sendo materiais de natureza similar, asfalto e óleo têm efeito antagônico sobre a temperatura de especificação.

As Figuras E.101 e 102 mostram as superfícies de resposta para a temperatura de especificação obtida segundo o critério Superpave para amostras virgens e RTFOT, respectivamente. Para um mesmo teor de borracha, a temperatura diminui com o teor de óleo. Em linhas gerais, teores mais altos de borracha são mais expressivos em aumentar a temperatura. Nas condições (-1, -1) e (-1,1) das amostras virgens (Figura E.101), teores altos de óleo têm efeito pouco expressivo. As temperaturas de especificação mais altas estão localizadas na região mais à esquerda do simplex.

As Figuras E.103 e 104 mostram as superfícies de resposta para a temperatura de especificação obtida segundo o critério de Shenoy (2001) para amostras virgens e RTFOT, respectivamente. Para um mesmo teor de borracha, a temperatura diminui com o teor de óleo. Em linhas gerais, teores mais altos de borracha são mais expressivos em aumentar a temperatura. Nas condições (-1, -1) e (1,1) das amostras virgens e na condição (-1, -1) das amostras RTFOT, teores altos de óleo têm efeito pouco expressivo. As temperaturas de especificação mais altas estão localizadas na região mais à esquerda do simplex.

A Figura E.105 mostra as superfícies de resposta para a temperatura de especificação segundo o critério Superpave. Os efeitos de interação são semelhantes nas diversas combinações das variáveis de processo. A borracha tem efeito mais intenso nas concentrações mais altas. As misturas que figuram no canto esquerdo do simplex têm PG mais alto. A Figura E.106 mostra as superfícies de resposta para a temperatura de especificação segundo o critério de Shenoy (2001). Os efeitos de interação são afetados ligeiramente pelas combinações das variáveis de processo. Em linhas gerais, teores mais altos de borracha têm efeito mais expressivo sobre o PG. Nas condições (-1, -1) e (1,1), o efeito do óleo é pouco expressivo nos teores altos de borracha. As misturas que figuram no canto esquerdo do simplex têm PG mais alto.

A Figura E.144 mostra a superfície de resposta para a temperatura de ruptura por fadiga, segundo o critério da especificação Superpave ($G_{sen\delta} < 5,0$ MPa). A superfície indica que as misturas compostas por teores altos de borracha e de óleo romperiam por fadiga a temperaturas mais baixas.

As Figuras E.107 e E.108 mostram as superfícies de resposta para a temperatura de especificação com base nos valores de $S(60)$ e de $m(60)$, respectivamente. Em ambos os casos, observa-se que os teores intermediários de óleo são mais efetivos em aumentar (em módulo) a temperatura de especificação. A Figura E.109 mostra as temperaturas de especificação segundo o critério da especificação Superpave. Como observado para as temperaturas obtidas pelos critérios $S(60)$ e $m(60)$, teores intermediários de óleo são mais efetivos em aumentar o PG das misturas. Nos três casos, temperaturas mais altas (em módulo) são obtidas na região em que figuram misturas compostas por teores altos de borracha e de óleo.

Índices de envelhecimento. As Figuras de D.4 a D.6 indicam os efeitos das proporções de borracha e óleo sobre os índices de envelhecimento baseados nas medidas de ponto de amolecimento. O efeito do envelhecimento é positivo na extensão em que aumenta o ponto de amolecimento, porém até um certo ponto, já que as especificações de ligantes asfálticos normalmente controlam o aumento do ponto de amolecimento provocado pelo envelhecimento. O aumento do ponto de amolecimento se reflete de alguma forma sobre a resistência à deformação permanente do ligante asfáltico.

A Figura D.4 indica que a borracha contribui para o aumento do ponto de amolecimento provocado pelo envelhecimento a curto prazo, para concentrações entre 0 e algo em torno dos 11% nas condições (1, -1), (-1,1) e (1,1) e em torno dos 16% para a condição (-1, -1). A partir desses pontos de máximo, a borracha passa a reduzir o aumento do ponto de amolecimento. O resíduo de óleo de xisto contribui para o aumento do ponto de amolecimento de forma praticamente linear, com uma contribuição praticamente nula nos teores altos. Do ponto de vista de resistência ao envelhecimento, o óleo é prejudicial em todas as concentrações e a borracha passa a contribuir quando concentrações altas são empregadas.

O aumento do ponto de amolecimento entre as condições RTFOT e PAV (Figura D.5) reduz com a proporção de borracha e aumenta com a concentração de óleo, em ambos os casos de forma linear. As intensidades dos efeitos são semelhantes, embora os efeitos sejam antagônicos. O aumento do ponto de amolecimento entre as condições virgem e PAV (Figura D.6) aumenta com a concentração de borracha entre 0 e algo em torno de 11% ou menos, dependendo da combinação de variáveis de processo, e reduz para concentrações mais altas. O óleo contribui para o aumento do ponto de amolecimento de forma praticamente linear.

O comportamento relevado por esses gráficos parece indicar que a borracha tem um papel extremamente importante na resistência ao envelhecimento oxidativo. Já em termos de envelhecimento em usina, a borracha é efetiva apenas em concentrações altas. O resíduo de óleo de xisto, em qualquer concentração, é prejudicial, já que provoca aumento do ponto de amolecimento. No caso do envelhecimento em usina, altas concentrações de resíduo de óleo de xisto afetam pouco o aumento do ponto de amolecimento. Este comportamento parece difícil de ser explicado de outra forma que não como uma consequência do fenômeno de interação com a borracha.

As Figuras de E.4 a E.6 mostram as superfícies de resposta para o aumento do ponto de amolecimento em função do envelhecimento avaliado pelas diferenças entre pontos de amolecimento RTFOT-virgem, PAV-RTFOT e PAV-virgem, respectivamente. O envelhecimento aparenta ser significativo sobre os efeitos de interação entre os componentes. A Figura E.4 aponta que o aumento do ponto de amolecimento é maior em uma parte do simplex em que figuram misturas com teores intermediários de borracha e de intermediários a altos de óleo, no caso das condições (1, -1), (-1,1) e (1,1) e que na condição (-1, -1) o aumento do ponto de amolecimento se dá de forma mais expressiva em uma região do simplex em que figuram misturas com teores de intermediários a altos tanto de borracha quanto de óleo.

A norma EN 12591-99 e o Regulamento Técnico 3/2005 da ANP especificam que o aumento do ponto de amolecimento não deve ser superior a 8°C, para ligantes asfálticos não-modificados. Na falta de um limite específico para o asfalto-borracha, esse limite foi adotado, como forma de dar uma indicação de quais misturas são mais sensíveis ao efeito do envelhecimento a curto prazo. Como se observa na Figura E.4, apenas na condição (-1, -1) figuram valores superiores a 8°C. À luz desse limite, seriam recomendadas apenas misturas com teores de óleo entre 0 e 18% com teores de borracha entre 0 a 9% e misturas com teores de borracha entre 0 e 22% com teores de óleo entre 0 e 9%, caso sejam empregadas as condições (-1, -1) no processamento. Nas outras condições de processamento, quaisquer composições atendem este requisito de especificação.

Para os índices indicados nas Figuras E.5 e E.6, não existem limites de especificação. A tendência dos efeitos de interação observados na Figura E.5 são bastante distintos da verificada na Figura E.4: para um teor fixo de borracha, o óleo tende a aumentar o índice. Já o comportamento indicado pela Figura E.6 é mais parecido com o mostrado pela Figura E.4. O índice de envelhecimento indicado na Figura E.6 tende a aumentar em uma parte do simplex em que figuram misturas com teores intermediários de borracha e altos de óleo.

As Figuras de D.10 a D.12 apresentam os efeitos dos componentes sobre os índices de envelhecimento baseados nas medidas de penetração a 25°C. Quanto maior o índice, maior a resistência ao envelhecimento. As especificações de ligantes asfálticos vigentes estipulam valores mínimos de penetração retida. Nas temperaturas intermediárias, a redução da penetração está associada ao enrijecimento do ligante asfáltico, o que pode ser prejudicial à resistência à formação de trincas por fadiga na camada asfáltica.

Em termos de penetração retida (Figura D.10), concentrações baixas de borracha são prejudiciais. Em concentrações mais altas, a borracha contribui com a resistência ao envelhecimento. Já o resíduo de óleo de xisto contribui com a resistência ao envelhecimento apenas em concentrações baixas e intermediárias. Em concentrações muito altas, seu efeito é nulo ou prejudicial. Em linhas gerais, os efeitos da borracha e do óleo são antagonísticos em termos de envelhecimento a curto prazo.

Em termos de envelhecimento oxidativo, avaliado pela relação entre valores de penetração PAV e RTFOT (Figura D.12), o efeito da borracha é altamente benéfico, aumentando a penetração retida de forma linear. Já o resíduo de óleo de xisto tem efeito prejudicial, reduzindo a penetração retida, também de forma linear. Embora os efeitos sejam antagonísticos, as intensidades dos efeitos são semelhantes. Quando se avalia a variação da penetração entre a condição virgem e a envelhecida a curto e a longo prazos (Figura D.11), os efeitos da borracha e do óleo se mantêm antagonísticos: a borracha moída aumenta a penetração retida de forma aproximadamente linear, com efeito pouco expressivo nas concentrações baixas, e o resíduo de óleo de xisto reduz a penetração retida, com efeito pouco expressivo nas concentrações altas nas condições (-1,-1) e (1,1).

A análise do efeito do envelhecimento sobre os efeitos dos componentes, à luz das medidas de penetração, indica que (a) a borracha moída é altamente efetiva em aumentar a resistência ao envelhecimento, seja em usina seja ao longo da vida útil do pavimento, a não ser em pequenas concentrações, embora, na prática, raramente se emprega teores de borracha dessa ordem, e (b) o resíduo de óleo de xisto prejudica a resistência ao envelhecimento, seja em usina seja ao longo da vida útil do pavimento, a não ser em concentrações altas, especificamente durante as operações de usinagem e de compactação.

As Figuras de E.10 a E.12 trazem as superfícies de resposta para os índices de envelhecimento baseados nos valores de penetração. A Figura E.10 mostra as superfícies de resposta para a penetração retida. O Regulamento Técnico 3/2005 da ANP especifica valores de penetração retida, dependendo da classe do material, entre 50 e 60%, para ligantes asfálticos não-modificados. Considerando válidos esses limites para o asfalto-borracha, observa-se, na Figura E.10, que não há regiões em que figuram misturas com penetração retida inferior a 50%. Apenas na condição (1,1) figuram misturas com penetração retida entre 50 e 55%, caracterizadas por teores intermediários de borracha e de óleo. Nas condições (-1,1) e (1, -1) figuram misturas com penetração retida entre 55 e 60%, mas não inferiores a 55%. Na condição (-1, -1) figuram misturas com penetração entre 60 e 65, mas não inferiores a 60%. A penetração retida tende a aumentar à medida que se caminha na direção de misturas ricas em borracha e pobres em óleo.

Não existem limites de especificação para as penetrações retidas PAV/RTFOT e PAV/virgem. Como observado para a penetração RTFOT/virgem, a penetração retida, indicada nas Figuras E.11 e E.12, tende a aumentar à medida que se caminha na direção de misturas ricas em borracha e pobres em óleo. O envelhecimento aparenta influenciar os mecanismos de interação entre os três componentes, como pode ser observar pelo formato diferenciado das curvas de nível dos três índices.

As Figuras de D.73 a D.79 mostram os gráficos de efeitos dos componentes sobre o índice de envelhecimento G^* RTFOT/virgem, nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C. Quanto mais próximo de 1 for o índice, menor o efeito do envelhecimento em termos de sensibilidade das propriedades do ligante asfáltico ao envelhecimento. O enrijecimento normalmente associado ao envelhecimento, indicado pelo aumento deste índice, é positivo quando o defeito predominante é a deformação permanente, mas pode ser prejudicial quando o defeito predominante é o trincamento por fadiga devida ao tráfego ou de origem térmica.

O efeito global da borracha é reduzir o índice G^* RTFOT/virgem e do óleo é aumentar. A borracha tem efeito linear apenas a 52 e a 58°C e o óleo apenas a 70, 82 e 88°C. Nas temperaturas de 64, 70 e 76°C, o efeito da borracha é aproximadamente linear, sendo pouco efetiva nas concentrações mais baixas. Nas temperaturas de 82 e 88°C, a borracha tem efeito parabólico, com ponto de mínimo em torno dos 5 e 8%, respectivamente. O óleo, nas temperaturas de 52, 58, 64 e 76°C, o efeito do óleo é aproximadamente linear, sendo pouco efetivo nos teores altos. A temperatura de ensaio, em linhas gerais, não afeta o efeito da borracha e do óleo. A Tabela 6.16 apresenta a variação média de G^* RTFOT/virgem provocada pelo aumento de 1% na proporção de borracha e óleo, em suas respectivas faixas de varia-

ção, na combinação (1,1) das variáveis de processo. Nesta tabela, o sinal positivo indica aumento do índice e o negativo indica redução. A temperatura de ensaio, como visto, pouco afeta a intensidade dos efeitos dos componentes sobre esse índice.

Tabela 6.16. Variação média de G^* RTFOT/virgem para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (1,1) das variáveis de processo.

temperatura de ensaio (°C)	efeito da borracha	efeito do óleo
52	– 0,05	+ 0,03
58	– 0,05	+ 0,03
64	– 0,04	+ 0,03
70	– 0,04	+ 0,03
76	– 0,04	+ 0,03
82	*	+ 0,02
88	*	+ 0,02

*efeito parabólico

As Figuras de E.73 a E.79 mostram as superfícies de resposta para os índices de envelhecimento G^* RTFOT/virgem, nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C. Para um teor fixo de borracha, os índices tendem a aumentar com o teor de óleo, com mais intensidade nos teores baixos de óleo. Este padrão se mantém em todas as temperaturas. Índices mais altos são verificados na região em que figuram misturas com teores baixos de borracha e altos de óleo (canto direito do simplex). Observa-se que, embora algumas superfícies indiquem valores desse índice superiores a 2,5 (a 70 e 82°C, Figuras E.76 e E.78), dentro da região experimental não são verificados índices acima desse limite. Considerando válido esse índice como indicador de envelhecimento e o limite de 2,5 como indicador de resistência ao envelhecimento, todas as misturas presentes dentro da região experimental são adequadas em termos de resistência ao envelhecimento.

As especificações de ligantes asfálticos por viscosidade de diversos países, inclusive o Brasil, criadas na década de 1980, empregavam relações entre viscosidades antes e após o envelhecimento a curto prazo, em estufa TFO ou RTFO, para especificar materiais. Os valores mais comuns para esses índices eram 2,5, 3,0 e 4,0, e indicam o número de vezes que a viscosidade do resíduo envelhecido a curto prazo poderia ser maior que a do ligante asfáltico virgem. Já que a viscosidade guarda uma relação com o módulo complexo, acredita-se ser razoável a adoção desses limites. Em particular, o valor 2,5 é o mais conservador. O valor 2,2, obtida da relação entre os limites do parâmetro de deformação permanente da especificação Superpave, nas condições virgem e RTFOT, não é empregado aqui por ser um índice de difícil interpretação: os limites do parâmetro $G^*/\sin\delta$ são inferiores, o que levaria a um índice de 2,2 mínimo, além de que a temperatura de especificação não é obtida diretamente e sim é determinada como a menor das obtidas na condição virgem e RTFOT.

As Figuras de D.80 a D.86 apresentam os gráficos de efeitos dos componentes sobre o índice de envelhecimento δ RTFOT/virgem, nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C. Em linhas gerais, o ângulo de fase é uma propriedade pouco sensível ao efeito do envelhecimento. Quanto mais próximo de 1 o índice, menor o efeito do envelhecimento em termos de sensibilidade das propriedades do ligante asfáltico ao envelhecimento. A redução do ângulo de fase, associada ao envelhecimento, é positiva na extensão em que proporciona ligantes asfálticos com maior componente elástico, o que se reflete em maior capacidade de resistir aos efeitos de deformação permanente e trincamentos por fadiga ou de origem térmica.

O efeito global da borracha sobre o índice δ RTFOT/virgem é parabólico e do óleo é linear, aumentando ou reduzindo o índice dependendo da combinação das variáveis de processo. A borracha tem efeito parabólico com ponto de mínimo dependente da combinação das variáveis de processo nas temperaturas de 52, 82 e 88°C. Nas demais temperaturas, a borracha tem efeito parabólico com ponto de mínimo em torno dos 11%. O óleo reduz o índice com efeito linear nas condições (-1,-1) e (1,-1) a 52, 64, 70, 82°C, reduz o índice com efeito linear nas condições (-1,-1), (1,-1) e (1,1) a 88°C, reduz o índice com efeito aproximadamente linear mas pouco efetivo nos teores altos nas condições (-1,-1) e (-1,1) e baixos na (1,-1) a 58°C, aumenta com efeito linear nas condições (-1,1) e (1,1) a 76 e 82°C, aumenta com efeito linear na condição (-1,1) a 70°C, aumenta, com efeito aproximadamente linear e pouco efetivo nos teores baixos na condição (1,1) a 58°C, é praticamente nulo nas condições (-1,1) e (1,1) a 64°C, na condição (1,1) a 70°C e na condição (-1,1) a 88°C e tem efeito ligeiramente parabólico nas condições (-1,1) e (1,1) com ponto de máximo próximo de 9% a 52°C. A temperatura de ensaio afeta o efeito da borracha, alterando a posição do ponto de mínimo em função das combinações das variáveis de processo, e do óleo, alterando a tendência do seu efeito.

As Figuras de E.80 a E.86 mostram as superfícies de resposta para os índices de envelhecimento δ RTFOT/virgem, nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C. Esse índice não se mostra efetivo na avaliação do envelhecimento, já que a variação do ângulo de fase é pequena com o envelhecimento. Os efeitos de interação são bastante distintos, em função da temperatura de ensaio e das combinações das variáveis de processo. Na região central do simplex, onde figuram misturas com teores intermediários de borracha, estão localizados os índices mais baixos, indicando efeito mais intenso do envelhecimento. Nessa região o óleo tem efeito mais intenso. Índices mais próximos de 1,0 são verificados para teores baixos e altos de borracha, nos quais o teor de óleo, em linhas gerais, tem um efeito menos expressivo.

As Figuras de D.87 a D.93 apresentam os gráficos de efeitos dos componentes sobre o índice de envelhecimento $G^*/\sin\delta$ RTFOT/virgem, nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C. Quanto mais próximo de 1 for o índice, menor o efeito do envelhecimento em termos da sensibilidade das propriedades do ligante asfáltico ao envelhecimento. O enrijecimento normalmente associado ao envelhecimento é positivo quando o defeito predominante é a deformação permanente, mas pode ser prejudicial quando o defeito predominante é o trincamento por fadiga ou de origem térmica. Por se tratar de um parâmetro de deformação permanente, o aumento do índice pode ser avaliado como positivo.

O efeito global da borracha é reduzir o índice $G^*/\sin\delta$ RTFOT/virgem e do óleo é aumentar. A borracha tem efeito linear apenas a 52°C e o óleo apenas a 82°C e na condição (1, -1) a 88°C. Nas temperaturas de 58, 64 e 70°C, o efeito da borracha é aproximadamente linear, sendo pouco efetiva nas concentrações mais baixas. A 76°C, a borracha tem efeito parabólico com ponto de máximo em torno dos 4%. Nas temperaturas de 82 e 88°C, a borracha tem efeito parabólico, com ponto de máximo dependendo da combinação das variáveis de processo.

O óleo, nas temperaturas de 52, 58, 64, 70 e 76°C e nas condições (-1, -1) e (-1,1) a 88°C, aumenta o índice $G^*/\sin\delta$ RTFOT/virgem com efeito aproximadamente linear, sendo pouco efetivo nos teores altos. Na condição (1,1) a 88°C, o óleo aumenta o índice com efeito aproximadamente linear sendo pouco efetivo nos teores baixos. A temperatura de ensaio, em linhas gerais, afeta o efeito da borracha, especialmente nas temperaturas mais altas, em que seu efeito passa de linear a parabólico, e praticamente não altera o efeito do óleo. A Tabela 6.17 apresenta a variação média de $G^*/\sin\delta$ RTFOT/virgem provocada pelo aumento de 1% na proporção de borracha e óleo, em suas respectivas faixas de variação, na combinação (1,1) das variáveis de processo. Nesta tabela, o sinal positivo indica aumento do índice e o negativo indica redução. A temperatura de ensaio, como visto, pouco afeta a intensidade dos efeitos dos componentes sobre esse índice.

Tabela 6.17. Variação média de $G^*/\sin\delta$ RTFOT/virgem para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na condição (1,1) das variáveis de processo.

temperatura de ensaio (°C)	efeito da borracha	efeito do óleo
52	- 0,05	+ 0,03
58	- 0,05	+ 0,03
64	- 0,05	+ 0,03
70	- 0,04	+ 0,03
76	*	+ 0,03
82	*	+ 0,02
88	*	+ 0,01

*efeito parabólico

As Figuras de E.87 a E.93 mostram as superfícies de resposta para os índices de envelhecimento $G^*/\sin\delta$ RTFOT/virgem, nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C. Para um teor fixo de borracha, os índices tendem a aumentar com o teor de óleo, com mais intensidade nos teores baixos de óleo. Este padrão se mantém em todas as temperaturas. Índices mais altos são verificados na região em que figuram misturas com teores baixos de borracha e altos de óleo (canto direito do simplex), nas temperaturas de 52, 58, 64, 70 e 76°C. Nas temperaturas de 82 e 88°C, esse padrão é afetado pela temperatura de ensaio e pelas combinações das variáveis de processo: o efeito do óleo passa a ser mais intenso

nos teores de baixos a intermediários de borracha. Observa-se que, embora algumas superfícies indiquem valores desse índice superiores a 2,5 (a 82°C, Figura E.92), dentro da região experimental não são verificados índices acima desse limite. Considerando válido esse índice como indicador de envelhecimento e o limite de 2,5 como indicador de resistência ao envelhecimento, todas as misturas presentes dentro da região experimental são adequadas em termos de resistência ao envelhecimento.

As Figuras de D.94 a D.100 apresentam os gráficos de efeitos dos componentes sobre o índice de envelhecimento $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT/virgem, nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C. Quanto mais próximo de 1 for o índice, menor o efeito do envelhecimento em termos de alteração das propriedades do ligante asfáltico. Por se tratar de um parâmetro de deformação permanente, o aumento do índice pode ser avaliado como positivo.

Nas temperaturas mais baixas, a borracha reduz o índice $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT/virgem, mas passa a ter um efeito predominantemente parabólico nas temperaturas mais altas. Já o efeito global do óleo é aumentar o índice. A borracha reduz o índice, com efeito, aproximadamente linear, sendo pouco efetiva nos teores baixos na (1, -1), (-1,1) e (1,1) a 52 e 58°C, nas condições (1, -1) e (1,1) a 64°C e na condição (1,1) a 70°C, tem efeito parabólico com ponto de máximo em torno dos 7% na condição (-1, -1) a 52°C, em torno dos 13% na condição (-1, -1) a 58°C, em torno dos 9% na condição (-1, -1) e dos 7% na condição (-1,1) a 64°C, com ponto de máximo variável nas condições (-1, -1), (1, -1) e (-1,1) a 70°C e em todas as combinações das variáveis de processo nas temperaturas de 76, 82 e 88°C.

O óleo tem efeito linear sobre o índice $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT/virgem nas condições (-1, -1), (1, -1) e (-1,1) a 52 e a 64°C, nas condições (1, -1) e (1,1) a 70°C, e em todas as combinações das variáveis de processo a 58, 76, 82 e 88°C, tem efeito aproximadamente linear mas é pouco efetivo nos teores altos na condição (1,1) a 52°C e nas condições (-1,-1) e (-1,1) a 70°C, e tem efeito aproximadamente linear mas é pouco efetivo nos teores baixos na condição (1,1) a 64°C. A temperatura de ensaio, em linhas gerais, aumenta a faixa de concentrações de borracha que contribuem para o aumento do índice e reduz a faixa de concentrações que contribuem para a redução do índice. A temperatura não afeta o efeito global do óleo. A Tabela 6.18 apresenta a variação média de $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT/virgem provocada pelo aumento de 1% na proporção de borracha e óleo, em suas respectivas faixas de variação, na combinação (1,1) das variáveis de processo. Nesta tabela, o sinal positivo indica aumento do índice e o negativo indica redução. A temperatura de ensaio, como visto, pouco afeta a intensidade dos efeitos dos componentes sobre esse índice.

As Figuras de E.94 a D.100 apresentam as superfícies de resposta para o índice de envelhecimento $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT/virgem, nas temperaturas de 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C. Em linhas gerais, para um teor fixo de borracha, o óleo tende a aumentar o índice. Os efeitos de interação entre os componentes são afetados pelas temperaturas de ensaio e pelas combinações das variáveis de processo. Nas temperaturas mais baixas, os índices mais altos são verificados na região em que figuram

misturas com teores baixos de borracha e altos de óleo (maioria das combinações de condições de processamento das Figuras E.94, E.95 e E.96).

Tabela 6.18. Variação média de $G^*/(1-1/(\sin\delta))$ RTFOT/virgem para 1% de aumento nas proporções de borracha e óleo com a temperatura de ensaio, na combinação (1,1) das variáveis de processo.

temperatura de ensaio (°C)	efeito da borracha	efeito do óleo
52	- 0,05	+ 0,03
58	- 0,05	+ 0,02
64	- 0,05	+ 0,02
70	- 0,03	+ 0,01
76	*	+ 0,02
82	*	+ 0,02
88	*	+ 0,02

*efeito parabólico

Já para temperaturas acima de 70°C, para a maioria das combinações das condições de processamento, os índices mais altos são verificados na região em que figuram misturas com teores de baixos a intermediários de borracha e teores altos de óleo; o efeito do óleo é menos intenso nas concentrações mais altas de borracha. Para as temperaturas de 52, 58, 64, 70 e 76°C, excetuando algumas combinações das variáveis de processo, são verificadas misturas cujo índice de envelhecimento é superior a 2,5. Nas temperaturas de 82 e 88°C, não são verificados índices superiores a 2,5 dentro da região experimental. No entanto, não se sabe até que o ponto esse índice é adequado para avaliar a resistência ao envelhecimento de ligantes asfálticos nem se o limite de 2,5 é válido para esse índice.

Índices de suscetibilidade térmica. As Figuras D.110 e D.114 mostram os efeitos dos componentes sobre o índice $G^*(88^\circ\text{C})/G^*(52^\circ\text{C})$ nas condições virgem e RTFOT, respectivamente. O efeito da temperatura é tanto menor quanto maior for o índice, indicando maior retenção do módulo com a temperatura. Nas condições virgem e RTFOT, a borracha aumenta o índice, mas é pouco efetiva nas proporções baixas. O óleo aumenta o índice com efeito linear quase nulo nas condições (-1, -1) e (-1,1), o aumenta linearmente na condição (1,1) e o reduz lineamente na condição (1, -1), na condição virgem. Na condição RTFOT, o óleo tem efeito praticamente nulo nas condições (-1, -1), (-1,1) e (1,1) e aumenta linearmente o índice na condição (1, -1).

Em termos globais, o efeito da borracha é positivo sobre a suscetibilidade térmica, já que contribui com a retenção do módulo. O efeito do óleo depende da combinação das variáveis de processo, mas, em linhas gerais, afeta pouco a suscetibilidade térmica, quer na condição virgem quer na RTFOT. A

intensidade do efeito da borracha é maior que a do óleo. Na condição (1,1) das variáveis de processo, a borracha aumenta o índice a uma taxa de 0,27%, tanto na condição virgem quanto na RTFOT e o óleo aumenta o índice a uma taxa de 0,06% na condição virgem e tem efeito nulo na RTFOT. O envelhecimento não altera o efeito da borracha sobre o índice. Já o efeito do óleo é ligeiramente influenciado pelo envelhecimento, embora a intensidade do efeito do óleo seja praticamente desprezível.

As Figuras E.110 e E.114 mostram as superfícies de resposta para o índice $G^*(88^\circ\text{C})/G^*(52^\circ\text{C})$ nas condições virgem e RTFOT, respectivamente. Em ambos os casos, o efeito da borracha em aumentar o índice é predominante e o efeito do óleo se mostra mais expressivo apenas para teores baixos de borracha no caso do índice na condição virgem (Figura E.110). Índices mais altos são verificados na região inferior do simplex.

As Figuras D.111 e D.115 mostram os efeitos dos componentes sobre o índice $[(\delta_{88} + \delta_{52})/90] - [(\delta_{88} - \delta_{52})/36]$, nas condições virgem e RTFOT, respectivamente. O efeito da temperatura é tanto maior quanto maior for o índice, indicando aumento do componente viscoso da rigidez. Tanto na condição virgem quanto na RTFOT, a borracha reduz o índice linearmente e o óleo o aumenta. O efeito do óleo é menos intenso que o do asfalto em aumentar o índice. A borracha reduz o índice a uma taxa de 0,039 na condição virgem e de 0,035 na condição RTFOT, na condição (1,1). O óleo aumenta o índice a uma taxa de 0,008 na condição virgem e de 0,005 na RTFOT. Em linhas gerais, o efeito do envelhecimento sobre o efeito dos componentes sobre a suscetibilidade térmica avaliada por esse índice é praticamente nulo. Interessante observar que embora sejam materiais de natureza similar, o efeito do asfalto sobre a suscetibilidade térmica é maior que o do óleo.

As Figuras de E.111 e D.115 mostram as superfícies de resposta para o índice $[(\delta_{88} + \delta_{52})/90] - [(\delta_{88} - \delta_{52})/36]$, nas condições virgem e RTFOT, respectivamente. Em ambos os casos, o efeito da borracha em aumentar o índice é predominante e o efeito do óleo se mostra mais expressivo em diminuir o índice apenas para concentrações altas de borracha. Índices mais altos são verificados na região inferior do simplex.

As Figuras D.112 e D.116 mostram os efeitos dos componentes sobre o índice $G^*/\sin\delta$ $(88^\circ\text{C})/(52^\circ\text{C})$ nas condições virgem e RTFOT, respectivamente. O efeito da temperatura é tanto menor quanto maior for o índice, indicando maior retenção do parâmetro de deformação permanente com a temperatura. A borracha tem efeito positivo sobre o índice, porém é pouco efetiva nas concentrações baixas. O efeito do óleo é variável, dependendo da combinação das variáveis de processo, porém é praticamente nulo. Na condição (1,1), a borracha aumenta o índice a uma taxa de 0,23, tanto na condição virgem quanto na RTFOT, indicando que o envelhecimento praticamente não afeta o efeito da borracha sobre o índice. O envelhecimento afeta ligeiramente o comportamento do óleo, praticamente anulando seu efeito sobre a suscetibilidade térmica avaliada por esse índice.

As Figuras E.112 e E.116 mostram as superfícies de resposta para o índice $G^*/\sin\delta$ (88°C)/(52°C) nas condições virgem e RTFOT, respectivamente. Na condição virgem, na condição (1,1), para um teor fixo de borracha, o índice aumenta ligeiramente com o teor de óleo; na condição (-1,1), o óleo aumenta o índice, mas com intensidade menor para teores mais altos de borracha; nas condições (-1,-1) e (1,-1), teores intermediários de óleo aumentam o índice com maior intensidade. Já na condição RTFOT, os efeitos de interação são similares nas diferentes condições de processamento, tendo o óleo um efeito pequeno. Índices mais altos são verificados na região inferior do simplex nas condições (-1,1) e (1,1) das amostras virgens e em todas as combinações de variáveis de processo da condição RTFOT.

As Figuras D.113 e D.117 mostram os efeitos dos componentes sobre $G^*/(1-1/(\sin\delta_{tg\delta}))$ (88°C)/(52°C) nas condições virgem e RTFOT, respectivamente. O efeito da temperatura é tanto menor quanto maior for o índice. Na condição virgem, a borracha aumenta o índice com efeito aproximadamente linear, sendo pouco efetiva nos teores altos nas condições (-1,-1) e (1,1) e tem efeito parabólico, com ponto de máximo em torno de 14% na condição (1,-1) e de 9% na (-1,1). Na condição RTFOT, a borracha aumenta o índice com efeito aproximadamente linear, sendo pouco efetiva nos teores altos em todas as combinações das variáveis de processo. O óleo, na condição virgem, aumenta o índice linearmente nas condições (1,-1) e (-1,1), aumenta com efeito aproximadamente linear e com efeito pequeno nos teores altos na condição (1,1) e tem ponto de máximo em torno de 14% na condição (-1,-1). Na condição RTFOT, o óleo aumenta o índice linearmente.

O envelhecimento a curto prazo afeta o comportamento da borracha, especialmente nas condições (-1,1) e (1,-1): teores de borracha acima de 9 e 14%, respectivamente, tendem a reduzir o valor do índice, na condição virgem, mas após envelhecimento, a borracha, em todas as concentrações, contribui para o aumento do índice. O envelhecimento, nesses casos, potencializa o efeito positivo da borracha sobre a suscetibilidade à temperatura. Em relação ao óleo, o envelhecimento torna o seu efeito linear em todas as combinações das variáveis de processo, mas a intensidade do efeito do óleo é diminuída. Na condição (1,1), por exemplo, a borracha aumenta o índice à taxa de 0,045 e 0,047, nas condições virgem e RTFOT, respectivamente, indicando que o efeito do envelhecimento é praticamente nulo, e o óleo reduz o índice à taxa de 0,035 e 0,009, nas condições virgem e RTFOT, respectivamente, indicando que o envelhecimento a curto prazo ameniza o efeito negativo do óleo sobre a suscetibilidade térmica à luz desse índice.

As Figuras E.113 e E.117 mostram as superfícies de resposta para $G^*/(1-1/(\sin\delta_{tg\delta}))$ (88°C)/(52°C) nas condições virgem e RTFOT, respectivamente. Na condição virgem, as combinações de variáveis de processo afetam expressivamente os efeitos de interação. Já na condição RTFOT, os efeitos de interação são pouco afetados pelas condições de processamento. Na condição RTFOT, para um teor fixo de borracha, o óleo tende a aumentar o índice. Valores mais altos do índice são verificados na região em que figuram misturas com teores altos de borracha e de óleo (parte inferior do simplex) nas condições RTFOT.

6.5. Conclusões obtidas da análise de efeitos dos componentes

As principais conclusões obtidas da análise de efeitos de componentes, em relação ao efeito da concentração de borracha moída, são:

- aumento do ponto de amolecimento, com as taxas de 0,60, 0,57 e 0,49 ($^{\circ}\text{C}/1\%$), nas condições virgem, RTFOT e PAV, respectivamente, na condição (1,1); na condição virgem, o efeito da borracha é inexpressivo nos teores abaixo de 5%; a intensidade do efeito da borracha em aumentar o ponto de amolecimento é amenizado pelo envelhecimento;
- aumento da diferença entre pontos de amolecimento RTFOT-virgem e PAV-virgem, nas concentrações baixas e intermediárias, e redução da diferença nas concentrações altas; redução linear do aumento do ponto de amolecimento PAV-RTFOT;
- aumento da penetração, na condição virgem, para teores entre 0 e 11% e diminuição a partir de então; nas condições RTFOT e PAV, a borracha aumenta a penetração linearmente; o envelhecimento a curto prazo tende a inverter o efeito da borracha sobre a penetração e o envelhecimento a longo prazo tende a destacar o efeito da borracha em aumentar a penetração; nas concentrações acima de 11%, na condição virgem, a borracha tende a reduzir a penetração, porém passa a aumentar a penetração, em qualquer concentração, à medida que o material envelhece;
- redução da penetração retida RTFOT/virgem nas concentrações baixas e aumento nas concentrações altas; aumento linear da penetração retida PAV/RTFOT; aumento linear da penetração retida PAV/virgem, sendo pouco efetiva nas concentrações baixas;
- aumento da perda de massa para concentrações entre 0 e 14% e redução da perda de massa para concentrações acima de 14%;
- aumento linear da resiliência, à taxa de 1,76%/1% na condição (1,1);
- redução da rigidez a -22°C , mas é pouco efetiva nas concentrações altas; a borracha é mais efetiva que o óleo na redução da rigidez;
- redução linear da taxa de relaxação a -22°C ;
- aumento linear de G^* , $G^*/\sin\delta$ e $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$, nas condições virgem e RTFOT, nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente, sendo pouco efetiva nos teores baixos;
- redução linear de δ virgem e RTFOT, nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente;
- a temperatura de ensaio suaviza o efeito da borracha em aumentar G^* , $G^*/\sin\delta$ e $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$, nas condições virgem e RTFOT, e suaviza o efeito da borracha em reduzir δ , nas condições virgem e RTFOT, nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente;
- o envelhecimento a curto prazo afeta ligeiramente o efeito da borracha sobre G^* , δ , $G^*/\sin\delta$ e $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$, nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente;

- aumento da viscosidade, medida a 150°C e 6,8 s⁻¹, a uma taxa de 243 cP/1%, o que corresponde a um efeito 2,5 vezes maior que o do óleo em reduzir a viscosidade;
- redução linear de G^* e $G^*\sin\delta$ nas temperaturas de ocorrência de trincas por fadiga devida ao tráfego;
- com a redução da temperatura de ensaio, aumenta a intensidade do efeito da borracha em reduzir G^* e $G^*\sin\delta$, nas temperaturas de ocorrência de trincas por fadiga devida ao tráfego; nas temperaturas mais altas, as intensidades da borracha e do óleo na redução de G^* são similares, mas, a partir de 16°C, a borracha passa a ter um efeito mais intenso; no caso de $G^*\sin\delta$, as intensidades da borracha e do óleo na sua redução são similares nas temperaturas mais altas, mas, a partir de 19°C, a borracha passa a ter um efeito mais intenso;
- a temperatura de ensaio afeta o efeito da borracha sobre o ângulo de fase nas temperaturas de ocorrência de trincas por fadiga devida ao tráfego: nas temperaturas mais altas (31 e 28°C), a borracha reduz linearmente o ângulo de fase, mas nas temperaturas mais baixas (25 a 10°C), a borracha aumenta o ângulo de fase linearmente, sendo pouco efetiva nos teores baixos;
- aumento linear da temperatura de especificação nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente; o envelhecimento a curto prazo reduz a intensidade do efeito da borracha em aumentar a temperatura de especificação nessa faixa de temperaturas;
- segundo o critério da especificação Superpave para a determinação do PG nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente, é possível aumentar um grau na escala PG a cada 7,5% de borracha adicionada, e segundo o critério de Shenoy (2001), é possível aumentar um grau a cada 5,0% de borracha;
- redução da temperatura de ocorrência de fadiga devida ao tráfego, com intensidade similar à do óleo;
- redução linear da temperatura de especificação (o valor absoluto da temperatura diminui), à taxa de 0,48°C/1%, nas temperaturas de ocorrência de trincas de origem térmica, com intensidade similar à do óleo;
- redução dos índices G^* RTFOT/virgem e $G^*/\sin\delta$ RTFOT/virgem nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente, sendo pouco efetiva nas concentrações baixas;
- redução do índice $G^*/(1-1/(\sin\delta\cos\delta))$ RTFOT/virgem, nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente, com efeito parabólico na maioria das temperaturas de ensaio;
- a temperatura de ensaio, nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente, afeta ligeiramente o efeito da borracha sobre o índice G^* RTFOT/virgem, afeta o efeito da borracha sobre o índice $G^*/\sin\delta$ RTFOT/virgem, especialmente nas temperaturas mais altas, em que seu efeito passa de linear a parabólico, e aumenta a faixa de concentrações de borracha que contribuem para o aumento do índice $G^*/(1-1/(\sin\delta\cos\delta))$ RTFOT/virgem e reduz a faixa de concentrações que contribuem para a redução desse índice;

- aumento dos índices $G^*(88^\circ\text{C})/G^*(52^\circ\text{C})$ e $G^*/\sin\delta$ ($88^\circ\text{C})/(52^\circ\text{C})$, nas condições virgem e RTFOT, sendo pouco efetiva nas proporções baixas; aumento do índice $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ ($88^\circ\text{C})/(52^\circ\text{C})$ virgem e RTFOT, sendo pouco efetiva nas proporções altas; redução linear do índice $[(\delta_{88}+\delta_{52})/90]-[(\delta_{88}-\delta_{52})/36]$ virgem e RTFOT
- o envelhecimento a curto prazo não afeta o efeito da borracha sobre os índices $G^*(88^\circ\text{C})/G^*(52^\circ\text{C})$, $[(\delta_{88}+\delta_{52})/90]-[(\delta_{88}-\delta_{52})/36]$, $G^*/\sin\delta$ ($88^\circ\text{C})/(52^\circ\text{C})$ e destaca seu efeito sobre o índice $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ ($88^\circ\text{C})/(52^\circ\text{C})$.

As principais conclusões obtidas da análise de efeitos de componentes, em relação ao efeito da concentração de resíduo de óleo de xisto, são:

- redução do ponto de amolecimento, com as taxas de 0,78, 0,57 e 0,55 ($^\circ\text{C}/1\%$), nas condições virgem, RTFOT e PAV, respectivamente, na condição (1,1); o envelhecimento reduz a intensidade do efeito do óleo em reduzir o ponto de amolecimento;
- aumento linear da diferença entre pontos de amolecimento RTFOT-virgem e PAV-virgem, com efeito praticamente nulo nos teores altos, e aumento linear da diferença entre pontos de amolecimento PAV-RTFOT;
- aumento linear da penetração, nas condições virgem, RTFOT e PAV, com efeito mais intenso que o da borracha na condição RTFOT e efeito similar na condição PAV; o envelhecimento reduz a intensidade do efeito do óleo em aumentar a penetração;
- aumento da penetração retida nas concentrações baixas e intermediárias, com efeito nulo ou prejudicial nas concentrações altas; redução linear da penetração retida PAV/RTFOT e da PAV/virgem, sendo pouco efetivo nos teores altos em algumas das combinações das variáveis de processo no caso da penetração PAV/RTFOT;
- aumento linear da perda de massa, à taxa de 0,052% na condição (1,1)
- redução linear da resiliência, à taxa de 0,79% na condição (1,1);
- redução linear da rigidez a -22°C ;
- redução linear da taxa de relaxação a -22°C ; seu efeito é de intensidade similar ao da borracha;
- redução linear de G^* , $G^*/\sin\delta$ e $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$, nas condições virgem e RTFOT, nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente, sendo pouco efetivo nos teores altos;
- aumento linear de δ virgem e RTFOT, nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente;
- a temperatura de ensaio, nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente, suaviza o efeito do óleo em reduzir G^* , $G^*/\sin\delta$ e $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$, nas condições virgem e RTFOT, e afeta ligeiramente a intensidade do efeito do óleo em aumentar δ , nas condições virgem e RTFOT;
- o envelhecimento a curto prazo aumenta ligeiramente a intensidade do efeito do óleo sobre G^* , δ , $G^*/\sin\delta$ e $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$, nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente;
- redução da viscosidade, medida a 150°C e $6,8\text{ s}^{-1}$, à taxa de 99 cP/1%;

- redução linear de G^* e $G^*/\sin\delta$ nas temperaturas de ocorrência de trincas por fadiga devida ao tráfego;
- aumento linear de δ nas temperaturas de ocorrência de trincas por fadiga devida ao tráfego;
- com a redução da temperatura de ensaio, aumenta a intensidade do efeito do óleo em reduzir G^* e $G^*/\sin\delta$, nas temperaturas de ocorrência de trincas por fadiga; a temperatura de ensaio não afeta expressivamente a intensidade do efeito do óleo sobre δ nessa faixa de temperaturas;
- diminuição linear da temperatura de especificação nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente; o envelhecimento a curto prazo não afeta a intensidade do efeito do óleo em reduzir a temperatura de especificação nessa faixa de temperaturas;
- segundo o critério Superpave para a determinação do PG nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente, é possível reduzir um grau na escala PG a cada 6,7% de óleo adicionado, e segundo o critério de Shenoy (2001), é possível reduzir um grau a cada 8,6% de óleo;
- redução da temperatura de ocorrência de fadiga devida ao tráfego, com intensidade similar à da borracha;
- redução linear da temperatura de especificação (o valor absoluto da temperatura diminui), à taxa de $0,35^\circ\text{C}/1\%$, nas temperaturas de ocorrência de trincas de origem térmica, com intensidade similar à da borracha;
- aumento dos índices G^* RTFOT/virgem e $G^*/\sin\delta$ RTFOT/virgem, nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente, sendo pouco efetivo nas concentrações altas, e redução linear do índice $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT/virgem nessa faixa de temperaturas;
- a temperatura de ensaio afeta ligeiramente o efeito do óleo sobre os índices G^* RTFOT/virgem, $G^*/\sin\delta$ RTFOT/virgem e $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT/virgem, nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente;
- aumento linear dos índices $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta)) (88^\circ\text{C})/(52^\circ\text{C})$ e $[(\delta_{88}+\delta_{52})/90]-[(\delta_{88}-\delta_{52})/36]$, nas condições virgem e RTFOT; efeito pouco expressivo sobre os índices $G^*(88^\circ\text{C})/G^*(52^\circ\text{C})$ e $G^*/\sin\delta (88^\circ\text{C})/(52^\circ\text{C})$;
- o envelhecimento a curto prazo não afeta o efeito do óleo sobre os índices $G^*(88^\circ\text{C})/G^*(52^\circ\text{C})$, $[(\delta_{88}+\delta_{52})/90]-[(\delta_{88}-\delta_{52})/36]$, porém anula o efeito do óleo sobre o índice $G^*/\sin\delta (88^\circ\text{C})/(52^\circ\text{C})$ e ameniza seu efeito sobre o índice $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta)) (88^\circ\text{C})/(52^\circ\text{C})$.

6.6. Conclusões obtidas da análise de superfícies de resposta

As principais conclusões obtidas da análise de superfícies de resposta, em relação às proporções de borracha moída e de resíduo de óleo de xisto, para as propriedades cujos limites são especificados por normas, são:

- nos teores intermediários de borracha, o efeito do óleo em aumentar a perda de massa é mais intenso; quanto mais rigoroso o critério de perda de massa, menor o teor admissível de óleo;
- à medida que se aumenta o limite mínimo de resiliência, teores mais altos de borracha são necessários caso o resíduo de óleo de xisto seja empregado nas concentração de 0 a 18%;
- para atender o critério de rigidez a baixas temperaturas da especificação Superpave, a concentração mínima de 10% de borracha é recomendada para óleo na faixa de 0 a 18%, a -22°C;
- para atender o critério de taxa de relaxação a baixas temperaturas da especificação Superpave, a concentração mínima de 8% de borracha é recomendada para óleo na faixa de 0 a 18%, a -22°C;
- o critério de deformação permanente da especificação Superpave é atendido por todas as misturas virgens apenas nas temperaturas de 52 e 58°C e por todas as misturas RTFOT apenas nas temperaturas de 52, 58 e 64°C; a partir dessas temperaturas, uma seleção criteriosa das concentrações adequadas dos componentes para compor misturas que atendam esses requisitos deve ser feita empregando pacote estatístico; as misturas que não atendem esses requisitos estão localizadas na parte direita do simplex e essa região se expande gradativamente, englobando um número maior de misturas, à medida que aumenta a temperatura de ensaio;
- o critério de deformação permanente de Shenoy (2001) não é atendido por algumas misturas em todas as temperaturas de ensaio, tanto na condição virgem quanto na RTFOT; essas misturas apresentam teores de baixos a intermediários de borracha e teores de óleo ao longo de toda a sua faixa de variação, em alguns casos, e, em outros, teores de óleo de intermediários a altos;
- tanto na condição virgem quanto na RTFOT, o efeito da temperatura de ensaio sobre o parâmetro de deformação permanente de Shenoy (2001) não é tão notável quanto sobre o parâmetro de deformação permanente da especificação Superpave;
- tanto na condição virgem quanto na RTFOT, os efeitos das variáveis de processo são mais significativos sobre o parâmetro de deformação permanente de Shenoy (2001) que sobre o da especificação Superpave;
- o efeito da borracha sobre a viscosidade, medida a 150°C e 6,8 s⁻¹, é predominante nos teores mais baixos; a partir de teores intermediários de borracha, o óleo passa a atuar de forma mais efetiva; as misturas admissíveis, considerando uma viscosidade máxima de 3 Pa.s, seriam as compostas por teores de borracha de baixos a intermediários, para quaisquer teores de óleo; teores de borracha inferiores a 7% deveriam ser empregados, de forma a se obter misturas com viscosidade inferior a 3,0 Pa.s a 150°C;
- para atender o limite máximo de 2°C para a estabilidade à estocagem, avaliada pela diferença entre pontos de amolecimento entre topo e fundo, apenas misturas com teores baixos de borracha (até 5%) e com qualquer teor de resíduo de óleo de xisto ou apenas misturas com teores altos de borracha e de resíduo de óleo de xisto poderiam ser compostas; já para atender o limite máximo de 5 °C, há um número maior de alternativas para se compor misturas: na região supe-

rior direita do simplex estão localizadas as misturas com teor de borracha até 10% que podem ser compostas com qualquer teor de resíduo de óleo de xisto entre 0 a 14% e, além desta, surge uma outra região na parte inferior do simplex, em que figuram misturas com teores altos de borracha e de resíduo de óleo de xisto; em função dos efeitos de interação entre os componentes, misturas compostas com teores intermediários de borracha e qualquer teor de resíduo de óleo de xisto não se mostraram estáveis à estocagem, segundo o critério empregado em sua determinação;

- considerando o limite de 5,0 MPa para o parâmetro de fadiga devida ao tráfego da especificação Superpave, todas as misturas atendem esse requisito a 31°C, mas a partir de 28°C, algumas misturas passam a não atendê-lo: a 28°C, as misturas caracterizadas por teores baixos de borracha e de óleo não atendem o requisito; à medida que a temperatura de ensaio diminui, a região de misturas não-recomendáveis aumenta e, nas temperaturas mais baixas, apenas as misturas com teores altos de borracha e de óleo se enquadram no requisito de fadiga; a 10°C, nenhuma mistura é considerada apropriada à luz desse parâmetro;
- temperaturas de especificação mais altas, nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente, são obtidas com composições com teores altos de borracha e baixos de óleo; temperaturas de ruptura por fadiga devida ao tráfego e de ruptura por fadiga de origem térmica mais baixas são obtidas com composições com teores mais altos de borracha e de óleo;
- assumindo um limite de aumento do ponto de amolecimento de 8°C, apenas na condição (-1,-1) são verificados valores superiores a esse limite; nas outras condições de processamento, quaisquer composições atendem esse requisito;
- todas as misturas atendem o requisito de penetração retida RTFOT/virgem mínima de 50% e, dependendo da combinação de variáveis de processo, não são verificados valores inferiores a 55 e 60%; tanto na penetração retida RTFOT/virgem quanto na PAV/RTFOT e PAV/virgem, a penetração retida tende a aumentar à medida que se caminha na direção de misturas ricas em borracha e pobres em óleo;
- o índice δ RTFOT/virgem, obtido nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente, não se mostra efetivo na avaliação do efeito do envelhecimento a curto prazo, já que a variação do ângulo de fase é muito pequena com o envelhecimento;
- considerando válidos os índices G^* RTFOT/virgem e $G^*/\sin\delta$ RTFOT/virgem como indicadores de envelhecimento e o limite de 2,5 como indicador de resistência ao envelhecimento, todas as misturas presentes dentro da região experimental são adequadas em termos de resistência ao envelhecimento; índices mais altos são verificados na região em que figuram misturas com teores baixos de borracha e altos de óleo (canto direito do simplex);
- para as temperaturas de 52, 58, 64, 70 e 76°C, excetuando algumas combinações das variáveis de processo, são verificadas misturas cujo índice $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$ RTFOT/virgem é superior a 2,5; nas temperaturas de 82 e 88°C, não são verificados índices superiores a 2,5 dentro da região

experimental; no entanto, não se sabe até que ponto esse índice é adequado para avaliar a resistência ao envelhecimento de ligantes asfálticos nem se o limite de 2,5 é válido para esse índice;

- valores mais altos dos índices $G^*(88^\circ\text{C})/G^*(52^\circ\text{C})$, $[(\delta_{88}+\delta_{52})/90]-[(\delta_{88}-\delta_{52})/36]$ e $G^*/\sin\delta(88^\circ\text{C})/(52^\circ\text{C})$, nas condições virgem e RTFOT, e do índice $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))(88^\circ\text{C})/(52^\circ\text{C})$ na condição RTFOT são verificados na região em que figuram misturas com teores altos de borraça e de óleo (parte inferior do simplex).

6.7. Comentários sobre as propriedades não-modeladas

6.7.1. Viscosidade aparente

Com base na Figura 5.9, observa-se que as misturas com altos teores de voláteis livres e, em consequência, menos viscosas (misturas 100-0-0, 91-0-9 e as do bloco 71-11-18) tendem a apresentar um falso comportamento dilatante, com o aumento da temperatura de ensaio. Isto se deve, provavelmente, à perda de voláteis ao longo do ensaio, que costuma demorar em torno de 40 min para cada temperatura, e/ou à deposição das partículas de borraça. As demais misturas apresentam comportamento pseudoplástico, que se intensifica com o aumento da temperatura de ensaio. O efeito da temperatura de ensaio sobre o aumento da suscetibilidade ao cisalhamento aparenta ser mais severo no bloco 80-11-9, seguido do bloco, 89-11-0, depois pelo bloco 69-22-9 e, por último, o bloco 78-22-0.

Verifica-se que, nas três temperaturas de ensaio, a presença dos modificadores aumenta a pseudoplasticidade das misturas. O efeito do óleo é mais expressivo no aumento da pseudoplasticidade que o da borraça. Teores altos de borraça amenizam o aumento da suscetibilidade ao cisalhamento, com o aumento da temperatura de ensaio, no entanto, o efeito do óleo é inverso, aumentando a pseudoplasticidade com o aumento da temperatura de ensaio. Combinações dos modificadores, que proporcionem maiores teores de voláteis livres, tornam as misturas mais suscetíveis ao cisalhamento e a temperatura de ensaio tende a intensificar esse fenômeno.

Conforme a Figura 5.10, o óleo provoca diminuição da viscosidade na mistura asfalto-óleo e nas misturas com 11% de borraça. Para o teor de 22% de borraça, o efeito do óleo não é expressivo, reduzindo a viscosidade apenas de algumas misturas. Surpreendentemente, as misturas do bloco 60-22-18, apesar do alto teor de óleo, não permitiram a leitura da viscosidade, nas três temperaturas de ensaio, com “spindle” 27. Em geral, as misturas mais viscosas tendem a ser mais sensíveis, ou seja, reduzem sua viscosidade com o aumento da temperatura de ensaio. Não se sabe se as misturas testadas se enquadraram nos requisitos de viscosidade da especificação ASTM D 6144-97, pois as medidas efetuadas empregaram “spindles” diferentes dos referenciados nessa norma.

6.7.2. Temperaturas de usinagem e compactação pelo método da viscosidade a baixas taxas

As viscosidades a baixas taxas, obtidas no reômetro de cisalhamento dinâmico, foram determinadas por meio de extrapolação visual. No caso das varreduras de taxa de cisalhamento realizadas no viscosímetro Brookfield, para grande parte das amostras e das temperaturas de ensaio, as viscosidades puderam ser medidas a $6,8 \text{ s}^{-1}$. Em alguns poucos casos, a viscosidade não pôde ser obtida diretamente a $6,8 \text{ s}^{-1}$. Quando isto ocorreu, os dados de viscosidade em outras taxas, normalmente próximas de $6,8 \text{ s}^{-1}$, foram empregados para ajustar o modelo da lei das potências. Com base nos modelos ajustados, foram previstos os novos valores de viscosidade a $6,8 \text{ s}^{-1}$. Finalmente, as temperaturas de processamento foram obtidas considerando os limites de 3,0 e 6,0 Pa.s, no caso da viscosidade a baixas taxas pelo método proposto por Katri et al. (2001), os limites de 1,4 e 0,75 Pa.s, no caso da viscosidade rotacional pelo método simplificado proposto por Katri et al. (2001), e de 0,28 e 0,17 Pa.s, considerando o método tradicional para ligantes asfálticos não-modificados.

A Tabela 6.19 apresenta as temperaturas de usinagem e de compactação para as amostras analisadas, com base no critério da viscosidade a baixas taxas, no critério simplificado que leva em conta a pseudoplasticidade dos ligantes asfálticos com viscosidade medida a $6,8 \text{ s}^{-1}$ e no critério tradicional para ligantes asfálticos não-modificados com viscosidade medida a $6,8 \text{ s}^{-1}$. As Figuras 6.1 e 6.2 apresentam um comparativo das temperaturas de mistura e de compactação, respectivamente, pelos três critérios de determinação de temperaturas de processamento empregados.

Como indicado nas Figuras 5.11 e de A.58 a A.68, o padrão de variação da viscosidade com a frequência para os ligantes asfálticos analisados é típico de materiais pseudoplásticos: à medida que aumenta a frequência, o material apresenta um patamar newtoniano, denominado primeiro platô newtoniano, seguido de um trecho de lei das potências, em que a viscosidade decresce com a frequência, e um novo patamar newtoniano, denominado segundo platô newtoniano. A região de lei das potências é mais extensa para temperaturas mais baixas e expressivamente mais restrita para temperaturas mais altas. Observa-se também que o primeiro platô newtoniano é mais extenso para temperaturas mais altas e mais restrito para temperaturas mais baixas. Para o caso das temperaturas mais baixas é que se justifica o início da varredura com frequência de 10^{-2} rad/s , apesar do aumento expressivo do tempo de ensaio, que passa de aproximadamente 15 min, quando se inicia a varredura com a frequência de 10^{-1} rad/s , para em torno de 90 min quando se inicia a varredura a 10^{-2} rad/s .

As Figuras 5.11 e de A.58 a A.68 também mostram que os ligantes asfaltos-borracha avaliados apresentam comportamento pseudoplástico em uma faixa de frequências maior a temperaturas baixas que a temperaturas mais altas, indicando que a temperatura reduz a faixa de frequências em que o material apresenta comportamento pseudoplástico. A temperaturas mais altas, a faixa de frequências em que se expressa o comportamento newtoniano do ligante asfalto-borracha é expressivamente maior, o

que pode sugerir uma certa despreocupação com o efeito do caráter pseudoplástico desse tipo de ligante asfáltico modificado sobre a viscosidade característica do material durante a compactação. A questão ainda é saber qual a taxa de deformação característica do processo de compactação. Considerando a observação feita por Katri et al. (2001), de que na fase mais crítica do processo de compactação, as taxas de cisalhamento são baixas, observa-se que, nas temperaturas próximas das temperaturas de compactação dos materiais avaliados, a faixa de frequências em que esses materiais apresentam comportamento newtoniano é razoavelmente extensa.

Tabela 6.19. Temperaturas de usinagem e de compactação em função da viscosidade a baixas taxas.

misturas ¹	temperatura de usinagem (°C)			temperatura de compactação (°C)		
	VBT ²	método simplificado ³	método tradicional ⁴	VBT ²	método simplificado ³	método tradicional ⁴
89-11-0/170-90	150,0	174,5	229,0	131,3	144,5	209,0
89-11-0/200-90	156,5	174,0	221,5	140,0	152,5	205,5
89-11-0/170-120	150,3	173,0	228,0	134,0	149,0	208,5
89-11-0/200-120	150,0	174,5	226,5	136,8	154,5	209,0
80-11-9/170-90	140,0	163,0	221,0	122,3	132,0	201,0
80-11-9/200-90	147,0	168,0	221,0	132,0	139,0	202,0
80-11-9/170-120	147,5	167,0	220,5	133,0	135,0	201,5
80-11-9/200-120	143,2	168,0	222,0	129,0	142,5	202,5
71-11-18/170-90	128,7	133,0	158,5	115,2	122,5	150,0
71-11-18/200-90	136,5	144,0	167,0	122,3	134,5	159,0
71-11-18/170-120	137,5	139,0	168,5	123,7	126,0	158,0
71-11-18/200-120	156,0	139,0	180,0	134,8	121,0	165,5

¹nomenclatura: teor de asfalto – teor de borracha – teor de óleo / temperatura – tempo

²temperaturas de mistura e de compactação associadas às viscosidades de 3,0 e 6,0 Pa.s respectivamente;

³temperaturas de mistura e de compactação associadas às viscosidades de 1,4 e 0,75 Pa.s respectivamente;

⁴temperaturas de mistura e de compactação associadas às viscosidades de 0,28 e 0,17 Pa.s respectivamente.

Como mostram as Figuras 5.11 e de A.58 a A.68, o resíduo de óleo de xisto provoca uma redução esperada da viscosidade a baixas taxas. As exceções são a mistura 71-11-18/200-120, cuja VBT é da mesma magnitude da das misturas 80-11-9, e a mistura 80-11-9/170-90, cuja VBT é da mesma magnitude das misturas 71-11-18. O resíduo de óleo de xisto reduz a intensidade da pseudoplasticidade gerada pela adição de borracha, o que é constatado ao se observar que a inclinação do trecho de lei das potências diminui com o aumento do teor de resíduo de óleo de xisto. O resíduo de óleo de xisto também amplia a faixa de frequências do primeiro platô newtoniano, além de reduzir a faixa de frequências do trecho de lei das potências e deslocá-lo na direção de frequências mais altas.

Figura 6.1. Comparativo das temperaturas de usinagem pelos três critérios adotados.

Figura 6.2. Comparativo das temperaturas de compactação pelos três critérios adotados.

Como indicado pela Figura 6.1, a tendência é de se obter temperaturas de usinagem mais altas pelo critério tradicional, intermediárias pelo método simplificado que considera a pseudoplasticidade dos ligantes asfálticos e mais baixas pelo critério da VBT. Pelo critério tradicional, as temperaturas de usinagem ficariam em torno dos 220°C para as misturas do grupo 89-11-0 e 80-11-9, o que seria inadmissível. Já as misturas do grupo 71-11-18 teriam temperaturas de usinagem mais brandas (em torno dos 160°C) ou mesmo mais altas como é o caso da 71-11-18/200-120 (180°C). Pelo método simplificado, as temperaturas de usinagem ficariam próximas dos 170°C para as misturas dos grupos 89-11-0 e 80-11-9, o que seria razoável, e na faixa dos 140°C para as misturas do grupo 71-11-18, que poderiam ser consi-

deradas brandas. Pelo critério da VBT, as misturas do grupo 89-11-0 teriam temperaturas de usinagem da ordem dos 150°C, as do grupo 80-11-9 da ordem dos 145°C e do grupo 71-11-18 da ordem dos 130°C, à exceção da 71-11-18/200-120 (156°C). A análise de médias, a 95% de confiança, indicou que os efeitos principais e de interação da temperatura e do tempo de processamento são estatisticamente não-significativos sobre a temperatura de usinagem por qualquer um dos três métodos.

A tendência observada para as temperaturas de usinagem se repete para as temperaturas de compactação, como indicado pela Figura 6.2: temperaturas de compactação mais altas são obtidas pelo critério tradicional, temperaturas intermediárias são obtidas pelo método simplificado que considera a pseudoplasticidade dos ligantes asfálticos e mais baixas pelo critério da VBT. Pelo critério tradicional, as temperaturas de compactação ficariam em torno dos 210°C para as misturas do grupo 89-11-0 e em torno dos 200°C para as misturas do grupo 80-11-9, o que seria inconcebível. Já as misturas do grupo 71-11-18 teriam temperaturas de usinagem mais brandas, em torno dos 160°C, mas mesmo assim ainda relativamente altas. Pelo método simplificado, as temperaturas de usinagem ficariam próximas dos 150°C para as misturas dos grupos 89-11-0 e em torno dos 140°C para as misturas do grupo 80-11-9, o que seria razoável, e na faixa dos 125°C para as misturas do grupo 71-11-18, que poderiam ser consideradas brandas. Pelo critério da VBT, as misturas do grupo 89-11-0 teriam temperaturas de usinagem da ordem dos 135°C, as do grupo 80-11-9 da ordem dos 130°C e as do grupo 71-11-18 da ordem dos 120°C, à exceção da 71-11-18/200-120 (135°C). A análise de médias, a 95% de confiança, indicou que os efeitos principais e de interação da temperatura e do tempo de processamento são estatisticamente não-significativos sobre a temperatura de compactação por qualquer um dos três métodos.

A análise de médias para o efeito do resíduo de óleo de xisto, ao nível de confiança de 95%, indica que o efeito deste modificador sobre a temperatura de usinagem é estatisticamente não-significativo, quando obtida pelo método da VBT, e é estatisticamente significativo nos níveis de 9 e 18% quando obtida pelos métodos simplificado e tradicional. A análise de médias para o efeito do resíduo de óleo de xisto, ao nível de confiança de 95%, indica que o efeito deste modificador sobre a temperatura de compactação é estatisticamente não-significativo quando obtida pelo método da VBT, é estatisticamente não-significativo na proporção de 9% de óleo e significativo na proporção de 18% de óleo, quando obtida pelo método simplificado, e é estatisticamente significativo nos níveis de 9 e 18% quando obtida pelo critério tradicional.

7.1. Introdução

O presente trabalho teve por objetivo a avaliação da viabilidade do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha. O experimento concebido para realizar essa avaliação foi executado em duas etapas: a primeira, relativa à realização de ensaios de laboratório com 27 ligantes asfálticos, a fim de coletar dados para a modelagem de propriedades reológicas desses materiais, e a segunda, relativa à realização de ensaios de laboratório com 8 ligantes asfálticos, a fim de coletar dados para a validação dos modelos gerados na primeira etapa e para a modelagem de propriedades não contempladas originalmente. O efeito do envelhecimento dos ligantes asfálticos a curto e a longo prazos também foi avaliado por meio do monitoramento de propriedades reológicas.

Foram modeladas propriedades empíricas e fundamentais, em diversas temperaturas, além de parâmetros de especificação e índices de envelhecimento e de suscetibilidade térmica. Com base nos modelos ajustados, foram gerados gráficos de efeitos dos componentes e superfícies de resposta, a fim de avaliar os efeitos isolados e de interação dos componentes e de definir regiões, dentro do simplex, em que figuram misturas cujas propriedades atendem requisitos de especificações vigentes.

Os resultados deste estudo representam uma pequena contribuição à área de pavimentação asfáltica nos seguintes aspectos:

- elaboração de um estado-da-arte em reologia de ligantes asfálticos;
- elaboração de um estado-da-arte em interação asfalto-borracha;
- sistematização de procedimento de delineamento de experimento para ligantes asfálticos considerando dois modificadores e variáveis de processo, por meio da técnica estatística de experimentos com misturas (CORNELL, 2002);

- sistematização de procedimento para modelagem de propriedades reológicas de ligantes asfálticos, considerando dois modificadores e variáveis de processo;
- validação do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor para ligantes asfalto-borracha;
- esclarecimentos sobre os efeitos da concentração de ligante asfáltico, de borracha moída e do resíduo de óleo de xisto sobre propriedades reológicas de ligantes asfalto-borracha;
- esclarecimentos sobre os efeitos do envelhecimento a curto e a longo prazos (RTFOT e PAV) sobre propriedades reológicas de ligantes asfalto-borracha modificados com resíduo de óleo de xisto e sobre os efeitos da concentração de ligante asfáltico, de borracha moída e de resíduo de óleo de xisto sobre as propriedades de ligantes asfalto-borracha;
- validação do uso da técnica de experimentos com misturas para delineamento de experimento e modelagem de propriedades reológicas para estudos em ligantes asfálticos modificados;
- validação do uso da técnica de análise de superfície de resposta para formulação de ligantes asfalto-borracha considerando um terceiro componente;
- evidências sobre a inadequação, para a especificação de ligantes asfalto-borracha modificados com óleo extensor, dos procedimentos de ensaio e dos limites de propriedades e parâmetros da especificação Superpave, que emprega propriedades fundamentais dos materiais, e dos limites de propriedades e de parâmetros de outras especificações, que especificam materiais à luz de propriedades empíricas.

Na seqüência, são apresentadas as considerações finais da pesquisa, destacando as principais conclusões obtidas no experimento, algumas sugestões de planejamento que poderiam ser utilizadas ou avaliadas para uma possível reprodução futura do procedimento aqui sistematizado, além das principais dificuldades enfrentadas na condução deste experimento, acompanhadas de sugestões para contornar algumas delas. No final, são indicadas algumas sugestões para pesquisas futuras.

7.2. Considerações finais da pesquisa

A análise estatística forneceu as seguintes evidências acerca do efeito do resíduo de óleo de xisto sobre as propriedades reológicas do ligante asfalto-borracha:

- Nas temperaturas de usinagem e compactação, o resíduo de óleo de xisto reduz a viscosidade dos ligantes asfalto-borracha, o que se reflete em melhoria da trabalhabilidade das misturas asfálticas. É crucial definir qual a viscosidade admissível nas operações de bombeamento, usinagem e construção para o asfalto-borracha, para então estabelecer a concentração máxima de borracha. Por exemplo: ao se limitar a viscosidade a 150°C em 3,0 P.s, o teor máximo de borra-

cha seria de 7%, para teores quaisquer de óleo entre 0 e 18%. No entanto, na prática, 7% é um teor muito pouco efetivo, como algumas propriedades avaliadas indicaram.

- O resíduo de óleo de xisto tem efeito negativo sobre todas as propriedades e parâmetros que indicam resistência à deformação permanente das misturas asfálticas. Com a adição do resíduo de óleo de xisto, ocorre: redução do ponto de amolecimento, nas condições virgem, RTFOT e PAV; redução de G^* , $G^*/\sin\delta$ e $G^*/(1-1/(\sin\delta\tan\delta))$, nas condições virgem e RTFOT, nas temperaturas de 52 a 88°C; redução da temperatura de especificação; e aumento do ângulo de fase, nas condições virgem e RTFOT, nas temperaturas de 52 a 88°C. O critério de deformação permanente da especificação Superpave é atendido por todas as misturas apenas nas temperaturas de 52 e 58°C e, para temperaturas superiores, esse critério elimina um número gradativamente maior de composições, reduzindo o número de misturas viáveis. 7% de resíduo de óleo de xisto são suficientes para reduzir de um grau (6°C) o PG do ligante asfáltico.
- O resíduo de óleo de xisto tem efeito positivo sobre algumas propriedades e parâmetros que indicam resistência à formação de trincas por fadiga devida ao tráfego das misturas asfálticas. Com a adição do resíduo de óleo de xisto, ocorre: aumento da penetração a 25°C nas condições virgem, RTFOT e PAV; redução de G^* e $G^*\sin\delta$, entre 31 e 10°C; e redução da temperatura de ocorrência de fadiga do ligante asfáltico. No entanto, o resíduo de óleo de xisto tem efeito negativo sobre outras propriedades: o ângulo de fase, entre 31 e 10°C, aumenta e a resiliência, a 25°C, diminui. O critério de fadiga da especificação Superpave é atendido por todas as misturas apenas a 31°C. À medida que a temperatura de ensaio diminui, a região de misturas não-recomendáveis aumenta e, a 10°C, nenhuma mistura é considerada adequada segundo esse critério. À medida que se aumenta o limite de resiliência mínima, teores mais altos de borracha são necessários para contrabalançar o uso de teores de óleo de 0 a 18%.
- O resíduo de óleo de xisto tem efeito positivo sobre as propriedades que indicam resistência à formação de trincas de origem térmica. Com a adição do resíduo de óleo de xisto, ocorre redução da rigidez e aumento da taxa de relaxação, a -22°C, o que se reflete na redução da temperatura de especificação para temperaturas baixas, embora óleo e borracha apresentem efeito semelhante em termos de redução do PG a baixas temperaturas. 8,6% de óleo são suficientes para reduzir o PG do ligante asfáltico em um grau (3°C). Para atender o critério de formação de trincas de origem térmica da especificação Superpave, a concentração mínima de borracha de 10% é recomendada para óleo na faixa de 0 a 18%, a -22°C.
- O resíduo de óleo de xisto é prejudicial em termos de volatilização durante a usinagem, pois a perda de massa aumenta linearmente com o acréscimo da proporção de óleo. Quanto mais rigoroso o critério de perda de massa, menor o teor admissível de óleo.
- Em termos de estabilidade à estocagem, o uso do óleo só é viável quando a diferença máxima entre pontos de amolecimento é 5°C.

- A temperatura de ensaio ameniza o efeito negativo do óleo, nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente, e destaca seu efeito positivo nas temperaturas de ocorrência de trincas de origem térmica.
- O resíduo de óleo de xisto é prejudicial em termos de efeito do envelhecimento porque: (a) aumenta ligeiramente a intensidade do efeito negativo do óleo nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente; (b) aumenta a diferença entre pontos de amolecimento; (c) reduz a penetração retida PAV/RTFOT e PAV/virgem e também a RTFOT/virgem nos teores altos; e (d) aumenta os índices G^* RTFOT/virgem e $G^*/\sin\delta$ RTFOT/virgem, nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente. Por outro lado, o efeito do óleo é positivo em termos de penetração retida RTFOT/virgem nos teores baixos e intermediários. Assumindo o limite de 8°C para o aumento do ponto de amolecimento, apenas para 170°C e 90 min de processamento, condição (-1,-1), são verificadas algumas composições que não atendem esse requisito. Todas as composições atendem o requisito de penetração retida RTFOT/virgem mínima de 50% e, dependendo da combinação de variáveis de processo, não são verificados valores inferiores a 55 ou 60%. Considerando válidos os índices G^* RTFOT/virgem e $G^*/\sin\delta$ RTFOT/virgem como indicadores de envelhecimento e o limite de 2,5 como indicador de resistência ao envelhecimento, todas as misturas presentes dentro da região experimental são adequadas.
- O resíduo de óleo de xisto não afeta a suscetibilidade térmica dos ligantes asfálticos na faixa de temperaturas de ocorrência de deformação permanente à luz dos índices baseados em G^* e $G^*/\sin\delta$, mas é prejudicial à luz do índice baseado em δ .
- Algumas propriedades mostram que o efeito do óleo é pouco expressivo nos teores altos.

Com base nas evidências apontadas, conclui-se que o resíduo de óleo de xisto pode ser empregado como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha, desde teores baixos até em torno de 14%, para teores de borracha moída de baixos até em torno de 18%, considerando materiais com características similares aos empregados neste estudo. A experiência de preparar e manusear as amostras da segunda fase do experimento, em que os teores máximos de borracha e óleo foram 18 e 14%, respectivamente, comprova o aprendizado obtido da primeira fase do experimento, de que teores altos de óleo não são efetivos na modificação do ligante asfalto-borracha e, por isso, teores altos de borracha e de óleo não são recomendáveis.

Teores muito altos de borracha moída, aparentemente em torno de 18% e acima, prejudicam o processamento das misturas, mesmo com teores altos de resíduo de óleo de xisto. Parece existir uma proporção de borracha acima da qual a mistura passa para o estado semi-sólido. Misturas desta natureza apresentaram um comportamento peculiar: a viscosidade diminui muito pouco com o aumento da temperatura de ensaio. Por exemplo: aumentar a temperatura de 175 para 185°C praticamente não alterou o valor da viscosidade. Embora o resíduo de óleo de xisto consiga reduzir razoavelmente a consistência do ligante asfalto-borracha, quando se emprega teores altos de borracha, a redução obtida não

é suficiente para adequar a viscosidade do ligante asfalto-borracha aos níveis desejados para ligantes asfálticos não-modificados, visando o bombeamento e o processamento em usina.

Embora algumas propriedades sejam melhoradas com a adição do resíduo de óleo de xisto, e outras não, o ganho na trabalhabilidade da mistura asfáltica é um atrativo considerável e que contribui para a indicação do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor, em detrimento da possível perda de desempenho nas misturas asfálticas, indicada por algumas propriedades e parâmetros avaliados dos ligantes asfálticos. A análise de efeitos dos componentes aponta que, em alguns casos, os efeitos da borracha e do óleo são exatamente antagônicos, o que indica que combinações adequadas dos dois modificadores podem ser feitas, a fim de se alcançar os níveis desejados para as propriedades do ligante asfalto-borracha. Nas situações em que a presença do óleo extensor é crítica, a borracha normalmente atua no sentido de contrabalançar o efeito negativo do resíduo de óleo de xisto: resistência à deformação permanente e ao envelhecimento e perda de massa são características prejudicadas pela adição do resíduo de óleo de xisto, mas beneficiadas pela adição de borracha moída.

Uma seleção mais criteriosa das concentrações adequadas de borracha moída e de resíduo de óleo de xisto depende do monitoramento das propriedades reológicas nas temperaturas de ocorrência dos principais defeitos do pavimento na região de implantação da rodovia. Talvez mais importante do que o monitoramento de inúmeras propriedades reológicas do material, seja a seleção adequada das temperaturas de projeto (máxima, mínima e intermediária), com base nas quais são aplicados os critérios para seleção de ligantes asfálticos da especificação Superpave.

A Figura 7.1 ilustra como alguns critérios de especificação podem auxiliar na delimitação de áreas dentro da região experimental em que figuram composições que atendem simultaneamente esses critérios. A figura é esquemática e não representa o resultado da sobreposição de superfícies de resposta. Foi traçada considerando o formato das superfícies de resposta de algumas propriedades-chave. As misturas não-aceitáveis, à luz dos limites dos critérios escolhidos, ficam localizadas nas regiões anteriores às indicadas pela direção das flechas. O número de composições viáveis diminui à medida em que são reduzidos os limites de viscosidade, nas operações de bombeamento, usinagem e construção, de perda de massa, durante a usinagem, e de estabilidade à estocagem (diferença entre pontos de amolecimento do topo e do fundo) e se aumenta o limite de resiliência, a 25°C.

Em relação aos parâmetros da especificação Superpave, relacionados à deformação permanente, às trincas por fadiga devida ao tráfego e às trincas de origem térmica, as temperaturas em que os limites de especificação são atendidos delimitam a região de misturas viáveis na Figura 7.1. A região de misturas viáveis diminui com o aumento da temperatura de ocorrência de deformação permanente, com a redução da temperatura de ocorrência de trincas por fadiga devida ao tráfego e com a redução da temperatura de ocorrência de trincas de origem térmica. Fica evidente que a escolha das temperaturas de projeto do pavimento deve ser criteriosa, porque são os critérios a elas associados que delimitam a região em que figuram misturas viáveis.

Figura 7.1. Representação esquemática do efeito de algumas restrições de especificações de ligantes asfálticos sobre a seleção de composições asfalto-borracha-óleo adequadas.

A Figura 7.1 destaca que a aplicação de critérios especificados para ligantes asfálticos não-modificados a ligantes asfálticos modificados pode conduzir a resultados conflitantes e, em última instância, levar à não recomendação de materiais quando eles de fato podem ser adequados. A própria seleção de propriedades dos materiais a serem monitoradas, à luz dos resultados aqui apresentados, pode levar a conclusões enganosas. Dependendo das temperaturas de projeto, às quais estão associados limites de algumas propriedades e parâmetros, a delimitação da região em que figuram misturas que atendem tais requisitos de especificação pode não ser viável. Os requisitos da especificação Superpave, embora consensualmente adequados para ligantes asfálticos não-modificados, se mostraram conflitantes quando empregados para delimitar a região de misturas recomendáveis.

Por se tratar de um material peculiar, mesmo quando alocado na categoria de ligante asfáltico modificado, o ligante asfalto-borracha parece merecer, se não requerer, uma especificação própria,

que considere suas peculiaridades de comportamento. Talvez algo mais avançado que a simples transposição dos métodos de ensaio e dos limites para propriedades e parâmetros reológicos da especificação Superpave. As dificuldades enfrentadas na aplicação das técnicas de envelhecimento (RTFOT e PAV), exigidas pela especificação Superpave, na moldagem de amostras, especialmente para o ensaio de fluência na flexão (BBR), e na execução de ensaios, especialmente o de viscosidade Brookfield e o de cisalhamento em regime oscilatório (DSR), contribuem para alimentar as dúvidas acerca da adequabilidade desta especificação a ligantes asfalto-borracha.

Embora a especificação Superpave represente um avanço considerável na forma de especificar materiais e seja repleta de qualificativos, especialmente por ser extremamente bem fundamentada do ponto de vista teórico, estudos complementares precisam ser conduzidos, a fim de adaptar condições de ensaio e limites de parâmetros às peculiaridades do ligante asfalto-borracha. Complementarmente, seriam necessários estudos para adaptar as condições de ensaio e os limites de parâmetros da especificação Superpave às peculiaridades de características dos materiais e de condições ambientais e de tráfego regionais, visando a formulação de uma especificação nos moldes da Superpave, adaptada para as condições brasileiras.

No que se refere à experiência adquirida com a condução do experimento, as sugestões de planejamento que poderiam ser utilizadas ou avaliadas para uma possível reprodução futura do procedimento aqui sistematizado são:

- a ampliação do experimento fatorial associado às variáveis de processo, incluindo a velocidade de agitação como um terceiro fator e aumentando o número de níveis de dois (mínimo e máximo) para três (mínimo, intermediário e máximo), para se dispor de mais informações para esclarecer os efeitos principais e de interação das variáveis de processo sobre a interação asfalto-borracha-óleo; esses níveis poderiam ser 170, 200 e 230°C, para a temperatura, 60, 90 e 120 min, para o tempo, e 500, 2.000 e 4.000 rpm de rotação, usando misturador de alto cisalhamento; o mesmo estudo poderia ser feito empregando misturador de baixo cisalhamento, fixando ou variando a rotação, por exemplo, nos níveis 100, 400 e 800 rpm; a dificuldade relacionada ao aumento do experimento fatorial é o aumento do número de misturas a serem processadas e estudadas, mas, para contornar esse inconveniente, é possível recortar o experimento fatorial 3^3 ou delinear um experimento visando ajustar modelos polinomiais de menor ordem;
- o emprego de teores de borracha moída de no máximo 18% e de resíduo de óleo de xisto de no máximo 14%, para CAP 30-45, já que teores maiores de borracha dificultam o processamento das misturas, o manuseio das amostras e a preparação dos corpos-de-prova;
- a redução do número de misturas necessárias para ajustar o modelo polinomial desejado ao mínimo necessário: 3 para modelo linear, 6 para modelo quadrático e 7 para modelo cúbico especial, de forma a reduzir o volume de trabalho laboratorial;

- o monitoramento de apenas algumas propriedades reológicas, arbitradas como mais importantes ou adequadas, de forma a reduzir o volume de trabalho laboratorial; seriam sugeridas as seguintes: viscosidade Brookfield a 135, 150 e 175°C a 6,8 s⁻¹, penetração a 25°C, ponto de amolecimento, módulo complexo e ângulo de fase nas temperaturas de deformação permanente (de 52 a 82°C, com incremento de 6°C) e nas temperaturas de fadiga devida ao tráfego (de 31 a 10°C, com decrementos de 3°C).

As principais dificuldades enfrentadas na condução deste experimento e que poderão ocorrer em uma possível reprodução futura do procedimento aqui sistematizado são:

- controlar os níveis das variáveis de processo, pelos motivos discutidos no item 5.1, página 209;
- obter a agitação uniforme das misturas durante o processamento, já que a agitação é dificultada quando se emprega teores altos de borracha, usando o misturador Silverson modelo L4RT;
- envelhecer as misturas na estufa RTFOT, especialmente quando se emprega misturas com teores altos de borracha, como discutido no item 3.3, página 167; para contornar essa dificuldade, o método RTFOT modificado (BAHIA et al., 2001), empregado na segunda fase do experimento, é extremamente efetivo e altamente recomendável;
- envelhecer as misturas na estufa PAV, especialmente quando se emprega misturas com teores altos de borracha; por estar em estado semi-sólido, a amostra não se espalha no prato e o filme asfáltico não adquire a espessura recomendada; aparentemente ainda não se conhece qualquer alternativa para contornar essa dificuldade;
- monitorar a viscosidade no viscosímetro Brookfield a temperaturas elevadas, já que normalmente ocorre deposição das partículas de borracha ao longo do ensaio e, por isso, a viscosidade aumenta com o tempo, em função do espessamento do material no fundo do frasco ou do desenvolvimento da propriedade durante o ensaio;
- lidar com o efeito da heterocedasticidade sobre a qualidade dos ajustes; heterocedasticidade parece ser natural em experimentos desta natureza, já que o mesmo modelo combina misturas de natureza bastante heterogênea entre si: as misturas que contêm borracha são naturalmente mais heterogêneas que as misturas que não contêm borracha, pelo fato de a maioria das partículas de borracha não se incorporarem à estrutura polimérica do ligante asfáltico; a introdução de um termo no modelo que descreva o efeito da variância heterogênea é uma maneira de contornar o prejuízo provocado pela heterocedasticidade (este procedimento é referenciado, na Estatística, como modelagem da variância);
- moldar os corpos-de-prova para o ensaio de fluência na flexão quando se emprega teores altos de borracha: o ligante asfáltico muito espesso dificulta a moldagem e a alternativa pode ser usar uma espátula para forçar a entrada do material no molde e seu perfeito preenchimento;
- retirar as bolhas das amostras com teores altos de borracha na estufa de vácuo após envelhecimento na estufa PAV; uma alternativa, nem sempre efetiva, é aumentar o tempo de permanên-

cia do material na estufa, o que também pode alterar suas propriedades reológicas, já que a temperatura usada é alta.

O maior desafio que se impõe ao estudo de propriedades reológicas do ligante asfalto-borracha é o mesmo que se impõe ao estudo de propriedades de outros ligantes asfálticos modificados: detectar suas peculiaridades, por meio de ensaios consagrados para ligantes asfálticos não-modificados, e usá-las a favor do desempenho dos pavimentos, à luz de especificações elaboradas para ligantes asfálticos não-modificados. Os resultados desta pesquisa pretendem lançar alguma luz sobre o assunto. Mesmo assim, pesquisas mais abrangentes em ligantes asfálticos modificados continuam sendo necessárias. O trabalho é laborioso e de longo prazo, mas nem por isso desanimador para o pesquisador entusiasmado.

7.3. Sugestões para pesquisas futuras

Algumas das reflexões que surgiram ao longo do desenvolvimento da pesquisa são listadas a seguir na forma de sugestões para pesquisas futuras:

- aplicar o procedimento empregado aqui para outros tipos de ligantes asfálticos e de borracha moída (outras composições granulométricas, outros tipos de borracha, outros processos de trituração);
- expandir o fatorial de variáveis de processo para dois fatores em três níveis, de forma a avaliar o efeito da temperatura e do tempo em outros níveis;
- expandir o fatorial de variáveis de processo para três fatores, incluindo a velocidade de agitação;
- aplicar o procedimento sistematizado neste estudo a ligantes asfalto-borracha processados em misturador de baixo cisalhamento, combinando níveis diferentes de temperatura e de tempo de processamento;
- testar o resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em misturas asfálticas, realizando dosagens e ensaios de propriedades mecânicas;
- avaliar a viabilidade da determinação da viscosidade empregando configuração Couette em um reômetro de deformação controlada;
- estudar a aplicação de modelos não-lineares na modelagem de propriedades reológicas do asfalto-borracha;
- aplicar a teoria sobre transformação das proporções de componentes em variáveis independentes, segundo apresentado no Capítulo 2 de Cornell (2002).

REFERÊNCIAS

ABDELRAHMAN, M.A. (1996). *Engineering characterization of the interaction of asphalt with crumb rubber modifier (CRM)*. Tese (Doutorado) - University of Illinois, Illinois, 1996.

ABDELRAHMAN, M.A.; CARPENTER, S.H. (1999). Mechanism of interaction of asphalt cement with crumb rubber modifier. *Transportation Research Record*, Washington, n.1661, p.106-113.

AIREY, G.D. et al. (2002). Properties of polymer modified bitumen after rubber-bitumen interaction. *Journal of Materials in Civil Engineering*, New York, v.14, n.4, p.344-354, Aug.

AL-ABDUL WAHHAB, H.I. et al. (1999). Prediction of asphalt rheological properties using HP-GPC. *Journal of Materials in Civil Engineering*, New York, v.11, n.1, p.6-14, Feb.

ANDERSON, D.A.; KENNEDY, T.W. (1993). Development of SHRP binder specification. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, White Bear Lake, v.62, p.481-507.

ANDERSON, D.A. et al. (1991). Physical properties of asphalt cement and the development of performance-related specifications. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, White Bear Lake, v.60, p.437-456.

_____. (1994). *Binder characterization and evaluation: physical characterization*. Washington: Strategic Highway Research Program, National Research Council. Report SHRP-A-369.

_____. (2001a). Evaluation of fatigue criteria for asphalt binders. *Transportation Research Record*, Washington, n.1766, p.48-56.

_____. (2002). Zero shear viscosity of asphalt binders. *Transportation Research Record*, Washington, n.1810, p.45-51.

AYRES, M.; WITCZAK, M.W. (1995). Resilient modulus properties of asphalt rubber mixes from field demonstration projects in Maryland. *Transportation Research Record*, Washington, n.1492, p.96-107.

BAHIA, H.U. (1995). Critical evaluation of asphalt modification using strategic highway research program concepts. *Transportation Research Record*, Washington, n.1488, p.82-88.

BAHIA, H.U.; ANDERSON, D.A. (1993). Glass transition behavior and physical hardening of asphalt binders. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, White Bear Lake, v.62, p.93-130.

_____. (1995). Strategic highway research program binder rheological parameters: background and comparison with conventional properties. *Transportation Research Record*, Washington, n.1488, p.32-39.

BAHIA, H.U.; DAVIES, R. (1994b). Factors controlling the effect of crumb rubber on critical properties of asphalt binders. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, White Bear Lake, v.63, p.130-151.

_____. (1994a). Effect of crumb rubber modifiers (CRM) on performance related properties of asphalt binders. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, White Bear Lake, v.63, p.414-438.

BAHIA, H.U. et al. (1992). The bending beam rheometer: a simple device for measuring low-temperature rheology of asphalt binders. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, White Bear Lake, v.61, p.117-153.

_____. (1998a). Summary of current quality control/quality assurance practices for hot mix asphalt construction. *Transportation Research Record*, Washington, n.1632, p.45-51.

_____. (1998b). Classification of asphalt binders into simple and complex binders. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, White Bear Lake, v.67, p.368-402.

_____. (1999). Non-linear viscoelastic and fatigue properties of asphalt binders. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, White Bear Lake, v.68, p.1-34.

_____. (2001). Characterization of modified asphalt binder in superpave mix design. *NCHRP Report*, Washington, n.459.

BARNES, H.A. et al. (1989). *An introduction to rheology*. Netherlands: [s.n.].

BARTH, E.J. (1962). *Asphalt science and technology*. New York: Gordon and Breach.

BILLITER, T.C. et al. (1997a). Production of asphalt-rubber binders by high-cure conditions. *Transportation Research Record*, Washington, n.1586, p.50-56.

_____. (1997b). Physical properties of asphalt-rubber binder. *Petroleum Science and Technology*, New York, v.3/4, n.15, p.205-236.

_____. (1997c). Investigation of the curing variables of asphalt-rubber binder. *Petroleum Science and Technology*, New York, v.5/6, n.15, p.445-469.

BOULDIN, M.G. et al. (1990). Rheological and microstructure of polymer-asphalt blends. *Rubber Chemistry and Technology*, Easton, v.64, n.4, p.577-600, Sept./Oct.

_____. (2000). The application of visco-elastic models to predict the relative performance of binders for grading purposes. In: EURASPHALT AND EUROBITUME CONGRESS, 2., 2000, Barcelona. *Proceedings...* Bruxelas: Secretariat do Congress de Eurasphalt e de Eurobitume. v.1, p.74-82.

_____. (2001). Proposed refinement to the Superpave high temperature specification parameter for performance graded binders. *Transportation Research Record*, n.1766, p.40-47.

BROWN, D.R. et al. (1997). Georgia's experience with crumb rubber in hot-mix asphalt. *Transportation Research Record*, Washington, n.1583, p.45-51.

CHEHOVITS, J. et al. (1982). Characteristic of asphalt-rubber by the sliding plate microviscometer. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, White Bear Lake, v.51, p.240-261.

CHOUBANE, B. et al. (1999). Ten-year performance evaluation of asphalt-rubber surface mixes. *Transportation Research Record*, Washington, n.1681, p.10-18.

CHRISTENSEN JR., D.W.; ANDERSON, D.A. (1992). Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, White Bear Lake, v.61, p.67-116.

CORNELL, J.A. (2002). *Experiments with mixtures: design, models, and the analysis of mixture data*. 3rd.ed. New York: John Wiley.

CROSS, M.M. (1965). Rheology of non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of Colloid Science*, v.20, p.417-437.

DESMAZES, C. et al. (2000). A protocol for reliable measurement of zero-shear-viscosity in order to evaluate the anti-rutting performance of binders. In: EURASPHALT AND EUROBITUME CONGRESS, 2., 2000, Barcelona. *Proceedings...* Bruxelas: Secretariat do Congress de Eurasphalt e de Eurobitume. v.1, p.202-211.

EPPS, J.A. (1994). Uses of recycled rubber tires in highways. *NCHRP Synthesis of Highway Practice*, Washington, n.198.

FAXINA, A.L. (2002). *Estudo em laboratório do desempenho de concreto asfáltico usinado a quente empregando ligante tipo asfalto-borracha*. 274p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

FAXINA, A.L. et al. (2004). Viscosidade aparente de asfaltos modificados com borracha de pneu e óleo de xisto. In: ENCONTRO DE ASFALTO, 17., 2004, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás. p.257-265.

FINN, F.N. et al. (1990). *Asphalt properties and relationship to pavement performance: literature review*. Washington: Strategic Highway Research Program, National Research Council. Report SHRP-A-314.

FRANTZIS, P. (2004). Crumb rubber-bitumen interactions: diffusion of bitumen into rubber. *Journal of Materials in Civil Engineering*, New York, v.16, n.4, p.387-390, Aug

GALAL, K.A.; WHITE, T.D. (2001). Correlation between superpave asphalt stiffnesses and in-service pavement performance. *Transportation Research Record*, Washington, n.1766, p.57-66.

GLOVER, C.J. (2000). *A comprehensive laboratory and field study of high-cure crumb-rubber modified asphalt materials*. Austin: FHWA Report, FHWA/TX-01/1460-1.

HANSON, D.I.; DUNCAM, G.M. (1995). Characterization of crumb rubber-modified binder using strategic highway research program technology. *Transportation Research Record*, Washington, n.1488, p.21-31.

HANSON, D.I. et al. (1994). Evaluation and characterization of a rubber-modified hot mix asphalt pavement. *Transportation Research Record*, Washington, n.1436, p.98-107.

HEITZMAN, M.A. (1992a). Design and construction of asphalt paving materials with crumb rubber modified. *Transportation Research Record*, Washington, n.1339, p.1-8.

_____. (1992b). *State of the practice – design and construction of asphalt paving materials with crumb rubber modifier*. Washington: FHWA Report, FHWA-SA-92-022.

HEUKELOM, W. (1969). A Bitumen test data chart for showing the effect of temperature on the mechanical behaviour of asphaltic bitumens. *Journal of the Institute of Petroleum*, London, v.55, n.546, p.404-417.

- KENNEDY, T. W. et al. (1983). Use of materials tests and pavement desing procedures to evaluate new paving binders. In: EMERY, J.J. (Ed.). *Properties of flexible pavement materials: a symposium*. Philadelphia: ASTM. p. 5-45. (ASTM - Special Technical Publication, 807).
- KHATRI, A. et al. (2001). 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.312-356.
- KIM, O.K. et al. (1987). Development of laboratory oxidation aging procedures for asphalt cements and asphalt mixtures. *Transportation Research Record*, Washington, n.1115, p.101-112.
- KIM, Y.R. et al. (1997). Fatigue characterization of asphalt concrete using viscoelasticity and continuum damage theory. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, White Bear Lake, v.66, p.520.
- KRUTZ, N.C.; STROUP-GARDINER, M. (1992). Permanent deformation characteristics of recycled tire rubber-modified and unmodified asphalt concrete mixtures. *Transportation Research Record*, Washington, n.1339, p.38-44.
- LALWANI, S. et al. (1982). Reclaimed rubber-asphalt blends measurement of rheological properties to assess toughness, resiliency, consistency, and temperature sensitivity. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, White Bear Lake, v.51, p.562-579.
- LEE, D. (1968). Development of laboratory durability test for asphalts. *Highway Research Record*, Washington, n.231, p.34-49.
- LEITE, L.F.M. et al. (2000). Mechanical behavior of asphalt rubber mixes prepared in laboratory. In: ASPHALT RUBBER THE PAVEMENT MATERIAL OF THE CENTURY, 21., 2000, Braga. *Proceedings...* Braga: Consuplav. p.309-318.
- LOUGHEED, T.J.; PAPAGIANNAKIS, A.T. (1996). Viscosity characteristics of rubber-modified asphalts. *Journal of Materials in Civil Engineering*, New York, v.8, n.3, p.153-156, Aug.
- MAUPIN, G.W. (1992). Virginia's experimentation with asphalt rubber concrete. *Transportation Research Record*, Washington, n.1339, p.9-15.
- McGENNIS, R. (1995). Evaluation of physical properties of fine crumb rubber modified asphalt binders. *Transportation Research Record*, Washington, n.1488, p.62-71.
- McLEOD, N.W. (1976). Asphalt cements: pen-vis number and its application to moduli of stiffnes. *Journal of Testing and Evaluation*, Philadelphia, v.4, n.4, p.275-282.
- MIKNIS, F.P.; MICHON, L.C. (1998). Some applications of nuclear magnetic resonance imaging to crumb rubber modified asphalts. *Fuel*, Guildford, v.77, n.5, p.393-397.
- MONTGOMERY, D.C.; PECK, E.A. (1992). *Introduction to linear regression analysis*. 2nd.ed. New York: John Wiley.
- MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C. (1995). *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. New York: John Wiley.
- NAVARRO, F.J. (2002). Rheological characteristics of ground tire rubber-modified bitumens. *Chemical Engineering Journal*, Lausanne, v.89, n.1/3, p.53-61.
- _____. (2004). Thermo-rheological behaviour and storage stability of ground tire rubber-modified bitumens. *Fuel*, Guildford, v.83, n.14/15, p.2041-2049.

ODA, S. (2000). *Análise da viabilidade técnica da utilização do ligante asfalto-borracha em obras de pavimentação*. 251p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

OLIVER, J. (1981). Modification of paving asphalts by digestion with scrap rubber. *Transportation Research Record*, Washington, n.821, p.37.

_____. (2000). Rutting and fatigue properties of crumbed rubber hot mix asphalts. In: ASPHALT RUBBER THE PAVEMENT MATERIAL OF THE CENTURY, 21., 2000, BRAGA. *Proceedings...* Braga: Consuplav. p.221-240.

PHILLIPS, M.C.; ROBERTS, C. (1996). Binder rheology and asphaltic pavement permanent deformation: the zero-shear viscosity. In: EURASPHALT AND EUROBITUME CONGRESS, 1996, Strassburg. *Proceedings...* Bruxelas: Secretariat do Congress de Euraspalt e de Eurobitume. Session 5, paper 5134.

_____. (1998). *Hot mix asphalt materials, mixture design and construction*. Lanham: NAPA Educacional Foundation.

ROBERTS, F.L.; LYTTON, R.L. (1987). FAA mixture design procedure for asphalt-rubber concrete. *Transportation Research Record*, Washington, n.1115, p.216-225.

ROCHA FILHO, M.F. (2001). *Vai começar a reciclagem de pneus no país*. Disponível em: <<http://www.estadao.com.br/ciencia/noticias/2001/dez/12/61.htm>>. Acesso em: 12 dez. 2001.

SALTER, R.J.; RAFATI-AFSHAR, F. (1987). Effect of additives on bituminous highway pavement materials evaluated by the indirect tensile test. *Transportation Research Record*, Washington, n.1115, p.183-195.

SCHARF, R. (1999). *Indústria terá que garantir destino de pilhas e pneus*. Disponível em: <<http://www.membro.intermega.globo.com/ecoturismo/ecologia.htm>>. Acesso em: 21 set. 2001.

SCHWEYER, H.E. et al. (1983). New approaches for studying rheology properties of asphalts. In: EMERY, J.J. (Ed.). *Properties of flexible pavement materials: a symposium*. Philadelphia: ASTM. p. 5-45. (ASTM - Special Technical Publication, 807).

SHASHIDHAR, N. et al. (1995). Rheological properties of chemically modified asphalts. *Transportation Research Record*, Washington, n.1488, p.89-95.

SHENOY, A. (2001a). Refinement of the superpave specification parameter for performance grading of asphalt. *Journal of Transportation Engineering*, New York, v.127, n.5, p.357-362, Sept./Oct.

_____. (2001b). Unifying asphalt rheological data using the materials volumetric-flow rate. *Journal of Materials in Civil Engineering*, New York, v.13, n.4, p.260-273, July/Aug.

_____. (2002). Fatigue testing and evaluation of asphalt binders using the dynamic shear rheometer. *Journal of Testing and Evaluation*, Philadelphia, v.30, n.4, p.303-312, July.

SINGLETON, T.M. et al. (2000). Residual bitumen characteristics following dry process rubber-bitumen interaction. In: ASPHALT RUBBER 2000 CONFERENCE, 2000, Vilamoura. *Proceedings...* Braga: Barbosa & Xavier. p.463-482.

SOBOTKA, Z. (1984). *Rheology of materials and engineering structures*. Oxford: Elsevier. (Rheology Series, 2).

STROUP-GARDINER, M.; NEWCOMB, D. (1995). Evaluation of rheological measurements for unmodified and modified asphalt cements. *Transportation Research Record*, Washington, n.1488, p.72-81.

STROUP-GARDINER, M. et al. (1993). Asphalt-rubber interactions. *Transportation Research Record*, Washington, n.1417, p.99-108.

STUART, K.D.; MOGAWER, W.S. (1997). Validation of asphalt binder and mixture tests that predict rutting susceptibility using FHWA accelerated loading facility. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, White Bear Lake, v.66, p.109-152.

TAKALLOU, M.B.; TAKALLOU, H.B. (1991). Benefits of recycling waste tires in rubber asphalt paving. *Transportation Research Record*, n.1310, p.87-92.

TOMMAZINI, G. (2000). *Pneus: desafio da reciclagem*. Disponível em: <<http://www.autoesporte.globo.com>>. Acesso em: 21 set. 2001.

VALLERGA, W.B. et al. (1980). Applicability of asphalt-rubber membrane in reducing reflection cracking. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, White Bear Lake, v.49.

VAN der POEL, C. (1954). A General system describing the visco-elastic properties of bitumens and its relation to routine test data. *Journal of Applied Chemistry*, London, v.4, p.221-236.

WEST, R.C. et al. (1998). Effect of tire rubber grinding method on asphalt-rubber binder characteristics. *Transportation Research Record*, Washington, n.1638, p.134-140.

YILDIRIM, Y. et al. (2000). Mixing and compaction temperatures for superpave mixes. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, White Bear Lake, v. 69, p.34-71.

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