ANÁLISE TÉRMICA DE ASFALTO DO PETRÓLEO, MODIFICADO COM RESÍDUOS POLIMÉRICO

THERMAL ANALYSIS OF ASPHALT OIL, MODIFIED WITH POLYMERIC WASTE

FÁBIO REMY DE ASSUNÇÃO RIOS

Doutorando em Engenharia de Materiais PPGEMAT. UFCG.
E-mail: fabioremy@gmail.com

ARIOSVALDO ALVES BARBOSA SOBRINHO

Professor da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais. UFCG.
E-mail: ariosvaldo@dema.ufcg.edu.br

CRISLENE SILVA RODRIGUES MORAIS

Professora da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais. UFCG.
E-mail: crislene@dema.ufcg.edu.br

Envio em: Janeiro de 2014
Aceite em: Janeiro de 2014

RESUMO

A incorporação dos resíduos poliméricos no ligante asfáltico CAP 50/70 é uma opção para dirimir os impactos ambientais e melhorar as propriedades dos ligantes para aplicação em pavimentação rodoviária, este trabalho tem como objetivo desenvolver novos materiais com uso de asfalto derivado do petróleo com resíduos industriais poliméricos (SBR/EVA). A metodologia utilizada foi pesquisa em periódicos, dissertações, teses em livros para construção do embasamento teórico empírico, coleta de dados, visitas in loco em empresas que trabalham com a fabricação de calçados em Campina Grande, PB, caracterização utilizando análise térmica calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaios Termogravimétricos (TG) das amostras. Esta pesquisa mostrou a viabilidade da incorporação do polímero residuário no CAP 50/70, através da análise térmica simultânea que detectou a degradação do material acima de 170°C, que permite sua aplicação.

Palavras-chave: CAP. Polímeros. Resíduos. Reuso. Pavimento.

ABSTRACT

The incorporation of polymeric wastes in asphalt binder CAP 50/70 is an option to resolve the environmental impacts and improve the properties of the ligands for use in highway paving, this work aims to develop new materials with use of petroleum-derived asphalt with industrial waste polymer (SBR/EVA). The methodology used was research in journals, dissertations, theses, books for construction of the empirical theoretical basament, data collection, site visits on companies working with the manufacture of shoes in Campina Grande, PB., characterization using differential thermal analysis differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric tests (TG) of samples. This research showed the feasibility of incorporating the residuary polymer in CAP 50/70, through the simultaneous thermal analysis detected that the degradation of the material above 170°C, which enables your application.

Keywords: CAP. Polymers. Waste. Reuse. Pavement.

INTRODUÇÃO

A indústria gera resíduos de borracha elastomérica Estireno Butadieno (SBR) e elastomérica termoplástico Etileno Acetato de Vinila (EVA), no processo de fabricação de pneus, solados, calçados tipo *flip-flop*, etc. Esses resíduos podem servir como cargas de volta ao processo de fabricação das placas (GARLET, 1996). Porém, são de grande volume e o mecanismo de reaproveitamento exige cuidados especiais, tais como: evitar retalhos que tenham excesso de silicone e eliminar todo gás existente no material a ser recuperado. Portanto, o volume de resíduo reaproveitado é pequeno, em torno de 40%, e tem tornado-se um grande problema ambiental (GARLET, 1996). A incineração não é recomendada devido à geração de gases nocivos ao meio ambiente como sulfatos (SO_4^{2-}), Monóxido de Carbono (CO) e Dióxido de Carbono (CO_2). Segundo Oliveira (2012), um dos maiores problemas da incineração desses resíduos sólidos é a emissão de dioxinas e furanos. Esse processo apresenta ainda, dois aspectos bastante preocupantes: a emissão de gases a partir da combustão dos resíduos e a destinação das cinzas formadas e dos particulados retidos nos sistemas de lavagem dos gases (OLIVEIRA, 2012).

De acordo com a Rede Rodoviária do Plano Nacional de Viação (PNV, 2010), existem 1.712.137 km de estradas federais, das quais apenas 195.336 km são asfaltados. Entretanto, grande parte possui diversas patologias construtivas, devido à falta de manutenção e qualidade do ligante asfáltico utilizado, o que motiva o desenvolvimento de pesquisas, com o intuito de melhorar a qualidade e durabilidade dos pavimentos, desenvolver e estimular a inovação no setor construtivo rodoviário. Os passivos ambientais dos resíduos poliméricos industriais podem ser reaproveitados na modificação do ligante CAP 50/70, através da incorporação nas misturas asfálticas para melhoria das propriedades físicas e mecânicas dos pavimentos rodoviários. Segundo Leite (2012), a sustentabilidade é conseguida pelo emprego de resíduos da construção civil, agregado de aciaria, cinzas volantes, resíduos de granito e ainda resíduos de borracha, que podem ser introduzidos na mistura asfáltica. A modificação com polímeros é uma solução para mitigar as deficiências do ligante asfáltico e melhorar

propriedades como a susceptibilidade térmica, resistência à deformação permanente e as trincas térmicas (AIREY, 2003). A adição de polímeros ao CAP vem sendo estudado desde 1969 (XIAOHU; ISACSSON, 2001), verificando-se melhora nas propriedades, como resistência à fratura a baixas temperaturas e ao escoamento sob condições de aquecimento elevado (VARMA *et al.*, 2002).

O polímero melhora o comportamento elástico do asfalto e contribui para a sua resistência à deformação permanente e às trincas por fadiga. Contribui para uma adesão entre agregados e asfalto, além de melhorar a resistência à oxidação (BRINGEL *et al.*, 2005). Os polímeros mais estudados são o SBR (Estireno Butadieno), SBS (Estireno, Butadieno, Estireno), EVA (Etileno e Acetato de Vinila), além da borracha de pneu moído. Alguns autores como Alencar *et al.*, (2009), Frota e D'antona (2011) estudaram o EVA e constataram a eficiência do polímero como modificador do ligante asfáltico. Segundo esses autores, o uso do polímero na composição do concreto asfáltico faz com que reduza a susceptibilidade térmica, reduza o envelhecimento, melhore a adesão e coesão e, sobretudo, compõem materiais mais resistentes. Portanto, este trabalho tem por objetivo caracterizar termicamente o cimento asfáltico do petróleo, modificado com resíduos poliméricos industriais do segmento calçadista, bem como avaliar os efeitos resultantes da degradação para o aproveitamento em pavimentação asfáltica flexível.

METODOLOGIA

O resíduo coletado inicialmente foi moído em granulometria adequada e incorporada ao ligante asfáltico. O estudo utilizou material denominado RCA, composto de resíduo do elastômero SBR denominado SBRr e resíduos poliméricos EVA, denominado EVAr, resíduo da mineração do granito denominado RRS, reagentes e equipamentos que deram suporte. O RCA, foi fornecido na forma de aparas e depois moído, tem como procedência a fábrica São Paulo Alpargatas situada em Campina Grande/PB, e o ligante asfáltico CAP 50/70. procedente da LUBNOR/CE. Além dos equipamentos e vidrarias comuns aos laboratórios, foram utilizados para o preparo das amostras conforme Tabela 01.

Tabela 01 - Procedimento de Execução da análise.

EQUIPAMENTOS	MODELO
Equipamento (DSC)	Especificação: Dynamic Shear RHEOMETER;
Equipamento TGA 50	Shimadzu
Reator	Especificação tipo KETLE;
Balança de Precisão	Especificação METLER 9200;
Estufa	
Agitador mecânico	Especificação FISATOM.

Fonte: O autor, 2012.

Foram realizadas as misturas (Ligante asfáltico CAP 50/70, RCA, Aditivos) conforme teor especificado a seguir: CAPM1: CAP 50/70+ (5% a 25%) RCA+0,2%Enxofre+2%MDG, produzido em laboratório com agitação e aquecimento; CAPM2: CAP 50/70 + CAP + (5% a 25%) RCA+ 0,2%PBO, produzido em

laboratório com agitação simples e aquecimento; CAPM3: CAP 50/70 + (5% a 25%) RCA + 2%MDG + 2% RSS, produzido em laboratório com agitação e aquecimento. O procedimento de execução da análise, consistiu das seguintes etapas, conforme o macrofluxo 01 abaixo.

Fonte: O autor, 2012.

A princípio o ligante asfáltico foi aquecido para obtenção da fluidez necessária, num tempo estimado de 60 min., logo após foi colocado o resíduo RCA, conforme o teor especificado e aditivo, numa temperatura de 120 min., e mistura de homogeneização de 180 min., a uma rotação de 300 RPM, utilizou-se um misturador constituído por um agitador mecânico, uma manta de aquecimento capaz de comportar um bquer de 5 L e um controlador de temperatura sendo retirado o material e colocado em recipientes para posteriormente serem feitas as caracterizações através das análises térmicas simultâneas. O procedimento metodológico para análise do ligante CAP 50/70

modificado por polímero resíduo consiste em análise Termogravimétrica (TG), e análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em laboratórios. A homogeneização da mistura ocorreu segundo uma rotação de 300 RPM, numa temperatura de $170 \pm 5^\circ\text{C}$. A definição amostral consiste das análises de fator de temperatura (170°C), fator dos teores de resíduos (5%, 10%, 15%, 20% e 25%) e fator tempo de mistura (60 min, 120 min, e 180 min,). Para o planejamento experimental, teremos então uma matriz de experimentos com n níveis e k fatores, sendo necessário então, pelo menos, $n1^*$, $n2^*(...)$, nk experimentos, logo: $1*5*3=15$ incorporações, conforme Tabela 2:

Tabela 2 - Planejamento Experimental.

Análise	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Incorporação (%)	Tempo de Mistura (Min.)
1	170	5	60
2	170	10	60
3	170	15	60
4	170	20	60
5	170	25	60
6	170	5	120
7	170	10	120
8	170	15	120
9	170	20	120
10	170	25	120
11	170	5	170
12	170	10	170
13	170	15	170
14	170	20	170
15	170	25	170

Fonte: O autor, 2013.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ANÁLISE TÉRMICA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A DSC pode ser empregada em processos que envolvem troca de calor, os quais podem ser endotérmicos ou exotérmicos (BASSETT et al., 1981). Foram realizados ensaios de calorimetria diferencial a fim de investigar as

transições térmicas dos ligantes modificados, conforme planejamento. Os gráficos do *CAPM1* mostram as mudanças de fase, saindo da situação sólida para a viscosa, onde as moléculas começam a ter movimento, em torno de 70°C, representada pelo declínio das curvas de acordo com o gráfico 1, tornando-se mais resistentes pela possibilidade de absorver impactos. Os principais eventos observados foram: transição vítrea do EVA a 69°C e a fusão do polímero em 86°C (MARCILLA et al., 2001).

Gráfico 1 - DSC *CAPM1* em atmosfera de N₂. Fluxo de gás: 50 ml/min. Taxa de aquecimento: 10 ml/min.

Fonte: Produção do autor, 2012.

Constatou-se a presença de um evento a 75°C nas amostras do *CAPM1*, referente à formação de produtos da decomposição do *CAP* modificado. De acordo com a análise, o *CAPM1*, possui temperatura de transição vítrea ($T_g=80^\circ\text{C}$). Pode-se observar que o pico referente à fusão do resíduo *EVA* em 69°C e *SBRr* em 102°C, foi mascarado nas composições do *CAP* modificado, devido a reações químicas entre os demais componentes. Demais eventos referentes à vulcanização residual do *SBRr* e decomposição do resíduo *RCA*, apareceram de forma mais intensa em algumas composições, devido ao aumento da porcentagem de resíduos na mistura, a partir de 10% de *RCA*.

Como a temperatura de aplicação, execução e espalhamento do ligante asfáltico, está entre 135°C a 170°C, logo o *CAPM1* não terá suas propriedades químicas e físicas prejudicadas por degradação do *RCA*.

O *CAP 50/70* puro, utilizado como referência, apresenta desempenho conforme o gráfico 2. O ligante puro apresenta uma transição endotérmica entre 30°C e 50°C e ponto de fusão compreendido entre 26-107°C (CETESB, 2014), percebe-se um pico em 103°C referente à degradação do material. O perfil das amostras modificadas é similar ao *CAP Puro*, porém com maior resistência ao amolecimento, devido à presença dos polímeros residuários.

Gráfico 2- DSC CAP PURO em atmosfera de N2. Fluxo de gás: 50 ml/min. Taxa de aquecimento: 10 ml/min.

Fonte: Produção do autor, 2012.

A análise do CAPM2 foi realizada conforme o gráfico 3, com a finalidade de investigar as temperaturas de transição e o efeito da temperatura no comportamento do compósito, uma vez que o ligante modificado foi submetido a condições agressivas como agitação a altas temperaturas. O CAPM2 começa a fluir a partir de 70°C, em decorrência da inclinação das retas. Pode - se observar também, que o pico referente à fusão do SBRr/

EVAr, foi compensado devido às reações químicas entre os componentes do composto. De acordo com a análise, o CAPM2, possui temperatura de transição vítrea ($T_g=55^\circ\text{C}$). Assim a energia térmica fornecida pelo meio ambiente não é suficiente para que as cadeias poliméricas sofram mobilidade molecular, apresentando dessa maneira um comportamento rígido (ZANIN *et al.*, 2004 apud SPIER, 2005).

Gráfico 3 - DSC CAPM2 em atmosfera de N2. Fluxo de gás: 50 ml/min. Taxa de aquecimento: 10 ml/min

Fonte: Produção do autor, 2012.

Ocorre uma intensificação do amolecimento do CAPM2, a partir de 150°C, devido ao processo de ruptura das cadeias. Eventos entre 320°C e 400°C são observados, supondo as reações químicas diversas do enxofre com o ligante asfáltico e resíduos poliméricos RCA. Eventos referentes à vulcanização residual, volatilização dos gases, decomposição do RCA e picos de cristalinização apareceram de forma intensa em torno de 450°C. Como a temperatura de aplicação, execução e espalhamento do

ligante asfáltico, está entre 135°C a 170°C, logo o CAPM2 não terá suas propriedades químicas e físicas prejudicadas por degradação do RCA.

O CAP 50/70, utilizado como referência apresenta o desempenho conforme gráfico 4, onde se percebe que o ligante puro apresenta uma transição endotérmica entre 30°C e 50°C e ponto de fusão compreendido no intervalo de 26-107°C (CETESB, 2014). O perfil das amostras modificadas é similar ao CAP Puro.

Gráfico 4 - DSC CAP PURO em atmosfera de N2. Fluxo de gás: 50 ml/min. Taxa de aquecimento: 10 ml/min.

Fonte: Produção do autor, 2012.

O gráfico 5 mostra as transições de fases, ocorridas no CAPM3, observadas no ensaio de DSC, percebe-se que a presença do resíduo mineralógico RRS, teve influência nos resultados obtidos, uma vez que os 2% deste resíduo reagiu fortemente com os componentes do ligante e o resíduo RCA. O CAPM3 começa a fluir a partir de 70°C, onde se percebe a inclinação das retas.

De acordo com a análise, o CAPM3, possui temperatura de transição vítrea ($T_g=105^\circ\text{C}$). Quanto aos picos provenientes da transição vítrea do segmento amorfo dos polímeros SBRr/EVAr, e demais eventos observados, percebeu-se que as reações químicas que aconteceram com a presença do RRS, provocaram um mascaramento destes eventos.

Gráfico 5 - DSC CAPM3 em atmosfera de N2. Fluxo de gás: 50 ml/min. Taxa de aquecimento: 10 ml/min

No geral, pode-se concluir que os gráficos das amostras com as diversas percentagens do resíduo *RCA* apresentaram um comportamento parecido com o *RRS* apresentando também, bandas de vulcanização do *SBRr* e pequenos eventos do ligante. Verificou-se ainda, vários eventos de perda de compostos voláteis, degradação, oxidação, conforme a variação da temperatura até 500°C, porém a

estabilidade do *CAPM3* não foi afetada pela degradação dos polímeros. Como a temperatura de aplicação, execução e espalhamento do ligante asfáltico, está entre 135°C a 170°C, logo o *CAPM3* não terá suas propriedades químicas e físicas prejudicadas por degradação do *RCA*.

O ligante asfáltico utilizado como referência apresenta o desempenho conforme o gráfico 6 a seguir.

Gráfico 6 - DSC CAP PURO em atmosfera de N₂. Fluxo de gás: 50 ml/min. Taxa de aquecimento: 10 ml/min.

Fonte: Produção do autor, 2012.

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

A análise TG foi realizada conforme o planejamento, mostra a perda de massa dos ligantes modificados, registrada na temperatura entre 25°C e 500°C, atmosfera inerte de N₂ e velocidade de 10°C/min., com teor de resíduos poliméricos *RCA* entre 5% e 25% do peso próprio incorporado no ligante CAP 50/70, dos compósitos *CAPM1*, *CAPM2* e *CAPM3*. A exposição dos ligantes modificados a altas temperaturas e às intempéries propicia a perda de voláteis e a sua oxidação (CAVALCANTI, 2010). A incorporação de polímeros nas misturas asfálticas indica melhoria nas propriedades físicas dos CAP's, como mostra o estudo realizado por Bringel, Soares e Soares (2004), no qual adicionou EVA proveniente da indústria calçadista em misturas asfálticas e submeteu o produto resultante à análise termogravimétrica (TG), que indicou melhora na

estabilidade térmica até 300 °C.

Os teores do compósito *CAPM1*, conforme o gráfico 7, apresentaram perda de massa aproximada de 72%, sendo a menor perda registrada para o teor de 5% com perda de massa de 70,5%, referente à fusão e volatilização de substâncias do ligante. Apresentaram estabilidade térmica em torno de 225,83°C, tornando-o hábil para aplicação na pavimentação, a partir de 225,83°C refere-se à degradação do resíduo polimérico *RCA*, atribuídos à volatilização das moléculas de água e outros compostos. De 390,99°C a 500°C corresponde à perda do excesso, devido à decomposição do compósito *CAPM1*. Godoi (2011),relata que na região de temperaturas até 400°C, observa-se a perda de massa, que pode ser atribuída às frações de maltenos e asfaltenos, a partir de 400 °C ocorre a perda de frações mais pesadas do asfalto, a perda relativa à água de cristalização.

Gráfico 7 - TG CAPM1 – CAP modificado com RCA.

Fonte: Produção do autor, 2012.

A Tabela 3 mostra, conforme planejamento experimental, a perda de massa do CAPM1, na análise termogravimétrica sobre condições de temperatura e carregamentos controlados, registradas na temperatura

entre 25°C e 500°C, atmosfera inerte de N₂ e velocidade de 10°C/min., com 10 mg de massa da amostra, teor de resíduos RCA de 5% a 25% do peso próprio, incorporado no ligante CAP 50/70.

Tabela 3 - Eventos ocorridos na degradação do CAPM1. T=teor; t=temperatura; PM=perda de massa; PMt=perda de massa total.

T(%)	t(°C)	PM (%)	t(°C)	PM (%)	PMt
5	225,80 a 390,99	31,22	390,99 a 500,00	38,91	70,15
10	221,32 a 496,32	71,90	-	-	71,90
15	210,93 a 493,63	72,16	-	-	72,16
20	217,31 a 368,02	31,85	368,02 a 481,43	43,35	75,2
25	219,10 a 382,24	34,80	382,24 a 489,22	43,18	77,9

Fonte: Produção do autor, 2013

Para o CAPM2, percebeu-se o desempenho da amostra nas composições de 5% a 25%, conforme a degradação em função da temperatura controlada que mede a variação de massa da amostra em relação à temperatura. Hatakeyama, (1999) afirma que a variação de massa característica de um material, depende das condições experimentais empregadas, fatores como a massa da amostra, volume e estado físico, pressão atmosférica na câmara de amostra e razão exploratória, todos estes fatores são de grande influência na curva, quando esta é registrada. O material CAPM2 a 5% de RCA apresenta estabilidade térmica até 220,21°C e menor perda de massa

total (66,70%), apresentando melhor desempenho entre os teores compreendidos entre 5% e 25%, analisados, tornando-o possível para aplicação na pavimentação. Godoi (2011), afirma que na primeira região, até 100°C, a uma perda de massa que pode ser atribuída principalmente à evaporação dos compostos voláteis a esta temperatura (água e hidrocarbonetos leves e médios).

A partir de 220,21°C inicia-se a decomposição devido à degradação do RCA, pela volatilização das moléculas de água e de outros compostos no CAPM2. Kök (1995) relata que na faixa de temperatura de 100 a 400°C, ocorrem as reações de pirólise, à medida que a temperatura se

eleva, aumentam as reações químicas de craqueamento nas quais as ligações C-C, C-H e C-heteroátomo são quebradas produzindo radicais livres e reativos, que podem continuar o seu próprio craqueamento, ou contribuir para a separação de materiais com baixa relação C-H. A última sequência de degradação registrada para

o CAPM2 ocorreu entre 386,08°C até 493,73°C e corresponde à perda do excesso, reações químicas de craqueamento, degradação influenciando nas propriedades mecânicas do CAP modificado, decorrentes da transformação físico-química em função da temperatura até 500° C, conforme o gráfico 8.

Gráfico 8 - TG do CAPM3 - CAP modificado com RCA e Filler de rocha silicatada.

Fonte: Produção do autor, 2012.

A Tabela 4 mostra, conforme planejamento, o desempenho para o CAPM2 na termogravimetria registrada na temperatura entre 25°C e 500°C, atmosfera

inerte de N₂ e velocidade de 10°C/min., com teor de RCA entre 5% e 25% do peso próprio, incorporado no CAP 50/70.

Tabela 4 - Eventos ocorridos na degradação do CAPM2. T=teor; t=temperatura; PM=perda de massa; PMt=perda de massa total

T(%)	t(°C)	PM(%)	t(°C)	PM(%)	t°C	PM	PMt(%)
5	220,2 a 386,8	31,10	386,08 a 493,79	35,6	-	-	66,7
10	198,4 a 425,6	59,70	425,69 a 493,15	17,3	-	-	77,3
15	205,0 a 366,4	27,43	366,48 a 409,65	22,1	409,6 a 92,76	29,3	78,8
20	198,5 a 496,8	77,14	-	-	-	-	79,3
25	197,2 a 492,3	81,90	-	-	-	-	81,9

Fonte: Produção do autor, 2013

Para a amostra CAPM3 a 5% de RCA até a temperatura de 196°C, resiste termicamente, tornando-se hábil para aplicação na pavimentação com menor perda de massa total (65,05%), portanto, o melhor desempenho. Apresenta um evento de decomposição entre 196°C e 495°C. O CAPM3 apresentou estabilidade térmica menor que as

demais, isso se deve a reações químicas do RCA e o RRS com o ligante CAP 50/70 e seu ativador, o MDG. Percebe-se a inviabilidade da aplicação em pavimentação das misturas acima de 10% de RCA, pela grande quantidade de resíduos, baixa resistência e não apresentar as propriedades e estado adequado.

Gráfico 9 - DSC CAPM2 em atmosfera de N₂. Fluxo de gás: 50 ml/min. Taxa de aquecimento: 10 ml/min.

Fonte: Produção do autor, 2012

Nas amostras do CAPM3, o comportamento, ocorre conforme Tabela 5 e planejamento experimental.

Tabela 5 - Eventos ocorridos na degradação do CAPM3. T=teor; t=temperatura; PM=perda de massa; PMt=perda de massa total.

T(%)	t(°C)	PM (%)	t(°C)	PM (%)	PMt (%)
5	196,47 a 495,18	65,05	-	-	65,05
10	189,08 a 497,94	69,72	-	-	69,72
15	166,13 a 498,77	70,43	-	-	70,43
20	168,00 a 491,00	75,89	-	-	75,89
25	167,14 a 495,00	76,26	-	-	76,26

Fonte: Produção do autor, 2012.

Ao analisar os gráficos, pode-se observar em todas as amostras que apresentam menor perda de massa inicial foi a de 5%, nas temperaturas de até 200°C, com melhor estabilidade térmica e estrutural. Percebe-se a tendência do acréscimo de perda de massa nas outras amostras com teores acima de 10% de resíduos, isto devido ao acréscimo de volatilização, perda de água, gases e acréscimo da quantidade de resíduos.

Nesta perspectiva, a análise por intermédio da calorimetria diferencial e a termogravimetria, mostraram a decomposição e perda de calor das amostras e ao final da decomposição térmica, as massas de resíduos remanescentes da mesma amostra, como é o caso da amostra "CAPM3", que apresenta menor perda de massa, devido à presença de resíduos rochosos, que de certa forma aumentaram a resistência à degradação nos três tempos de

cura. Porém, a que apresentou uma amostragem mais eficiente, foi o CAPM1, pois conseguiu suportar uma estabilidade termina até 225°C, sem perda de voláteis e nem degradação acentuada que comprova a sua indicação para o uso como alternativa sustentável. No entanto, sendo uma amostra heterogênea, composta de duas fases distintas, as diferenças nas quantidades de resíduos são aceitáveis, desde que não prejudique a viscosidade e homogeneização da mistura, pois se deve ao fato de apresentar maior quantidade de matéria inorgânica devido a falhas no processo de amostragem. As diferenças consideráveis entre as massas de resíduos ocorreram devido à presença de sólidos inorgânicos não volatilizados na temperatura de ensaio.

As demais amostras apresentam uma tendência de decomposição de maneira semelhante para as amostras

nos tempos de cura de 0 h e trinta minutos, o que determina que a ação do tempo e a exposição prolongada do ligante asfáltico ocasionam a perda quase completa dos compostos voláteis.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presença de polímeros residuários *RCA* fornece maior resistência a variações de temperatura, sem que haja uma grande degradação do ligante asfáltico. Entretanto, a adição de resíduos não modifica quimicamente o ligante, mas eleva a consistência do *CAP 50/70*, acarre-

tando melhorias nas propriedades físicas e mecânicas. O *CAP* modificado apresenta a menor perda de massa (70,5%) e melhor estabilidade térmica em torno de 225,83°C, tornando-o hábil para aplicação na pavimentação. O principal constituinte do *CAP* modificado com destacada importância foi o resíduo *RCA*, sendo responsável pela resistência estrutural das amostras modificadas, onde o resíduo polimérico *RCA* apresenta uma boa resistência térmica, comprovando a sua utilização como matéria-prima adequada à mistura com o *CAP 50/70* para aplicação em pavimentos rodoviários e melhorias de suas propriedades.

REFERÊNCIAS

- ALENCAR, A. E. V. et al. Estudo da estabilidade a estocagem de ligante asfáltico modificado com resíduo de copolímero EVA descartado pela indústria calçadista. **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. 32, Fortaleza, 2009.
- AIREY, G. D. (2003) Rheological Properties of Styrene Butadiene Styrene Polymer Modified Road Bitumens. **Fuel**, v. 82, p. 1709-1719.
- BRASIL. Lei dos Resíduos Sólidos nº 12.305, de 2 de Agosto de 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm> Acesso em: 08 ago. 2013.
- BASSETT, J.; DENNEY, R. C.; JEFERY, G. H.; MENDHAM, J.; **Análise inorgânica quantitativa** (VOGEL). 4 Ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 1981.
- BRINGEL, R. M.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B. Propriedades químicas e reológicas de asfalto modificado por copolímero EVA. Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 3, Salvador, 2005.
- CAVALCANTI, **Efeito de alguns modificadores de ligante na vida de fadiga e deformação permanente de misturas asfálticas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil-COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.
- CETESB. **Asfalto – Resíduo**. Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ASFALTO%20-%20RES%20CDDUO> Acesso em: 14 dez. 2013.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES (DNIT). **Histórico PNV**. Disponível em: <<http://www.dnit.gov.br/plano-nacional-de-viacao/pnv-1994-2009>> Acesso em: 12 dez. 2013.
- FROTA, C. A.; D'ANTONA, D. M. G. Estudo de misturas asfálticas com ligante modificado pelo polímero EVA para pavimentos urbanos de Manaus - AM. **Polímeros**, São Carlos, 2011.
- GARLET, G. Aproveitamento de resíduos de E. V. A. (*Ethylene Vinyl Acetate*) como agregado para concreto leve na construção civil. Porto Alegre, 1998. 146p. Dissertação (Mestrado) – UFGS;
- HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis fundamentals and applications to polymer science**, 2nd edition. Singapore: John Wiley, 1999.
- LEITE, L. F. M. Misturas Mornas e Reciclagem parecem ser as Tecnologias mais importante para Garantir a Sustentabilidade. **Revista Asfalto**, p. 15, Nov./Dez. 2011.
- _____. Sustentabilidade de Pavimentos Asfálticos. **Revista Asfalto**, p. 26, Nov./Dez. 2012.
- LEWANDOWSKI, L. H. Polymer Modification of Paving Asphalt Binders, **Rubber Chemistry and Technology**, v. 67, p. 448 – 480, 1994.
- MARCILLA, A.; REYES – LABARTA, J. A.; SEMPERE, F. J. **Polymer**, v. 42, p. 5343-5350, 2001.
- OLIVEIRA. M.C.B.R. Gestão de Resíduos plásticos pós-consumo: Perspectivas para Reciclagem no Brasil. 104 p. Dissertação (Mestrado)- COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

VARMA, R; Takeichi H; HALL, J. E; OZAWA, Y. F; KYU, T. Miscibility Studies on Blends of. Kraton Block Copolymer and Asphalt, **Polymer**, v 43, p. 4667, 2002.

XIAOHU, L; ISACSSON, U. **Polymer Testing**, v. 20, 2001.

YILDIRIM *et al.* **Mixing and Compaction Temperatures for Hot Mix Asphalt concrete**, Texas Department of Transportation, 2007.

GODOI, L. Estudo do comportamento dos ligantes asfálticos utilizados na imprimação asfáltica relacionados à emissão de VOC's. 153 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais – PIPE, Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Curitiba, 2011.