

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO  
COM BORRACHA DE PNEUS TRATADA POR PROCESSO  
TERMOMECÂNICO**

Paulo Victor de Araújo Fernandes

São Carlos-SP  
2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO  
COM BORRACHA DE PNEUS TRATADA POR PROCESSO  
TERMOMECÂNICO**

Paulo Victor de Araújo Fernandes

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Carlos Henrique Scuracchio

Coorientadora: Dra. Sandra de Aguiar Soares

Agência Financiadora: CNPq – Processo: 130244/2021-0

São Carlos-SP  
2023



VITAE

Tecnólogo em Estradas pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Ceará (2019)





## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

### Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Paulo Victor de Araújo Fernandes, realizada em 30/05/2023.

#### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Marini (UFSCar)

Prof. Dr. Jorge Carvalho Pais (UMinho)



## AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos sinceros e profundos são direcionados a pessoas que me ajudaram chegar até aqui, como meus pais, amigos (antigos e novos), namorado, familiares e meus orientadores. Eles me impulsionaram na vida através de diferentes provocações, levando-me a sentir uma variedade de emoções, cujos resultados se manifestaram no desejo de percorrer estradas longas e desconhecidas. Enfatizo que o reconhecimento da importância dessas em minha vida é um gesto significativo de apreço e afeto.

Eles são a quem tenho profundo agradecimento, porque reconheço que são àqueles que não apenas torcem por mim como espectadores, sentados em frente à TV assistindo tudo acontecer de modo passivo, mas que agem ativamente para o meu sucesso se realizar. Essa gratidão e reconhecimento são o que importam verdadeiramente, porque estimular minha memória a recordar quase instantaneamente os nomes e as histórias que me moldaram e me fizeram ser quem sou até aqui, é desafiador. Confesso que escolhi não arriscar a citar neste espaço os seus nomes de maneira integral, embora reconheça que cada um merece ser lembrado e valorizado, sendo o gesto mais gentil e significativo de gratidão que eu poderia expressar. Por outro lado, vejo esta minha atitude como compreensível, porque arriscar-me a esquecer seria falhar comigo mesmo. Não vou correr o risco de afundar um dos poucos barcos de minhas lembranças no mar do esquecimento. Isso seria imperdoável, pois o que acontece instantaneamente aconteceu – vira passado no mesmo instante em que se tornou presente. Então não teria como voltar. No entanto, não vejo o *esquecimento* como algo negativo, traiçoeiro ou um erro casual da memória ocorrido pela pressão de se pronunciar. Nesse momento, abraço-me sem compreender com profundidade a perspectiva nietzschiana de que o esquecimento é como uma manifestação de uma força vital que contribui para que possamos experimentar a felicidade. O esquecimento nos permite contemplar as coisas de maneira nova e original, renovando-nos constantemente.

Contudo, não esqueci de ninguém, apenas não quis arriscar para ter a certeza de que realmente não esqueci. Uma coisa que aprendi com muita dor no final do meu mestrado foi ser covarde e não arriscar. O que importa é sentimento

de gratidão que eu expresse e que abrange a todos aqueles que me ajudaram ao longo do caminho. O sentimento de gratidão é o reconhecimento de que esta travessia não foi feita sozinha, como também nunca foi breve, mas sempre será eterna porque sempre será lembrada. Como dito no trecho de *Grandes Sertões: veredas*, “A reza reganhei, com um fervor. Aquela travessia durou só um instantezinho enorme” (Guimaraes Rosa). Portanto, esse agradecimento por si só demonstra a fé que carrego comigo da importância de cada um.

As pessoas que guardo em minha memória foram fundamentais para eu chegar até aqui. Eles são correntes que transcendem minhas histórias, minhas memórias e as minhas verdades. Esta conquista não é apenas minha, mas de todos envolvidos ou que um dia se envolveram nos meus caminhos de vida. Esta conquista foi mais por eles do que por mim. Tudo bem que sei que os movimentos vieram de mim, mas as provocações vieram deles. É óbvio que sem a existência dessas pessoas nada disso seria como agora está sendo e como estamos vendo ser.

No momento em que escrevo ou leio cada frase deste agradecimento, uma memória é reativada de um apoio pelo qual devo expressar minha gratidão. Quem lê este texto e de alguma forma esteve envolvido em minha vida e nas minhas decisões, saberá que é para você que escrevo esse agradecimento. Muito obrigado por fazer parte de mim. Obrigado por fazer-se importante na minha vida. Obrigado!

Para mais, agradeço ao Centro de Tecnologia de Asfalto N/NE, vinculado à Universidade Federal do Ceará, por ter permitido eu desenvolver a minha pesquisa no Laboratório de Ligantes, sob coordenação da Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares.

Agradeço ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 130244/2021-0.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

A reciclagem de pneus é desafiadora devido à sua natureza não biodegradável e ao aumento do volume de resíduos. A indústria de pavimentação asfáltica tem um papel vital ao incorporar a borracha de pneus moída (GTR) na produção de ligante asfáltico modificado, trazendo benefícios em termos de manutenção, vida útil da via e redução do impacto ambiental. No entanto, o asfalto-borracha enfrenta desafios como separação de fases e alta viscosidade. A tecnologia de extrusão no estado sólido (SSSE) surge como uma alternativa promissora para melhorar a compatibilização e adesão entre a borracha e o asfalto. O estudo teve como objetivo investigar as propriedades do ligante asfáltico CAP 50/70 modificado com borrachas tratadas por processo SSSE. Foram produzidas borrachas de pneus pulverizada e parcialmente desvulcanizada (dGTR) em duas temperaturas (100 °C e 200 °C), identificadas como dGTR100 e dGTR200. As amostras de asfalto-borracha (LGTR, LdGTR100 e LdGTR200) foram preparadas com teores de borracha de 15, 20 e 25 % em relação ao peso do ligante. Os resultados dos ensaios físico-químicos, morfológicos e térmicos mostraram modificações nas características das borrachas após o processo SSSE e destacaram a influência da temperatura de processamento nas propriedades finais do material. Os ensaios reológicos indicaram que os asfaltos-borracha tiveram desempenho superior ao ligante puro, e que o percentual e as características das borrachas influenciaram significativamente as propriedades do ligante. LdGTR100 demonstrou um desempenho superior à LGTR em altas temperaturas e estabilidade à estocagem em 20 % de borracha. Portanto, o tratamento da borracha por SSSE otimizou a interação entre borracha e ligante, melhorando as propriedades reológicas do asfalto-borracha e destacando seu potencial significativo na produção de ligantes asfálticos modificados.

**Palavras-chave:** Borracha desvulcanizada; processo termomecânico; tecnologia de extrusão no estado sólido (SSSE); asfalto-borracha; propriedades físico-químicas; propriedades reológicas;



## ABSTRACT

### EVALUATION OF THE EFFECT OF ADDING TIRES RUBBER RESIDUE DEVULCANIZED BY SOLID STATE EXTRUSION PROCESS (SSSE) ON THE CHEMICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE ASPHALT BINDER

Tire recycling poses a challenge due to its non-biodegradable nature and the increasing volume of waste. The asphalt paving industry plays a crucial role by incorporating ground tire rubber (GTR) into modified asphalt binder production, bringing benefits in terms of road maintenance, lifespan, and environmental impact reduction. However, rubberized asphalt faces challenges like phase separation and high viscosity. Solid-State Shear Extrusion (SSSE) technology emerges as a promising alternative to enhance compatibility and adhesion between rubber and asphalt. This study aimed to investigate the properties of modified asphalt binder CAP 50/70 with rubber treated by SSSE. Ground tire rubber (GTR) was produced, both pulverized and partially devulcanized, at two temperatures (100 and 200°C), identified as dGTR100 and dGTR200. Asphalt-rubber samples (LGTR, LdGTR100, and LdGTR200) were prepared with rubber contents of 15, 20, and 25 % by weight of the binder. Physical-chemical, morphological, and thermal tests showed modifications in rubber characteristics post-SSSE, highlighting the temperature's influence on final material properties. Rheological tests indicated superior performance of asphalt-rubber over pure binder, with rubber content and characteristics significantly impacting binder properties. LdGTR100 exhibited better performance than LGTR at high temperatures and storage stability at 20 % rubber content. Therefore, the treatment of rubber by SSSE optimized the interaction between rubber and binder, improving the rheological properties of the rubber asphalt and highlighting its significant potential in the production of modified asphalt binders.

**Keywords:** Devulcanized rubber; thermomechanical process; Solid-State Shear Extrusion (SSSE); rubberized asphalt; physical-chemical properties; rheological properties.



## PUBLICAÇÕES

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, 24., 2022, [Águas de Lindóia, SP]. [Um estudo sobre as propriedades reológicas do ligante asfáltico modificado com borrachas de pneus tratadas por extrusão no estado sólido]. **Fórum nacional sobre Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação na Área de Materiais**. Águas de Lindóia: UFSCAR, 2022.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Elastômeros .....	5
2.2 Vulcanização das borrachas .....	6
2.3 O reaproveitamento do resíduo da borracha de pneus na pavimentação asfáltica .....	8
2.3.1 Características do pneu .....	8
2.3.2 Principais elastômeros presentes na composição de um pneu.....	11
2.4 Reciclagem e o processo de desvulcanização do resíduo da borracha de pneus .....	16
2.4.1 Processamento por Extrusão no Estado Sólido – <i>Solid State Shear     Extrusion (SSSE)</i> .....	20
2.5 Ligante asfáltico .....	22
2.5.1 Química do ligante asfáltico .....	22
2.5.2 Estrutura química e desempenho do ligante asfáltico .....	25
2.6 Asfaltos modificados com resíduos de borracha de pneus .....	29
2.6.1 Aspectos que influenciam a interação asfalto-borracha.....	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	41
3.1 Fluxograma da metodologia.....	41
3.2 Especificações dos materiais.....	42
3.2.1 Borracha de pneus moída – <i>Ground Tire Rubber (GTR)</i> .....	42

3.2.2	Ligante asfáltico puro .....	42
3.3	Métodos .....	42
3.3.1	Borracha pulverizada e parcialmente desvulcanizada (dGTR) por extrusão no estado sólido (SSSE).....	42
3.3.2	Classificação Granulométrica.....	44
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	44
3.3.4	Extração de solúveis em Soxhlet .....	45
3.3.5	Análise Termogravimétrica (TGA).....	45
3.3.6	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	46
3.3.7	Preparação das amostras de ligante modificado com borracha de pneus.....	46
3.3.8	Ensaio de envelhecimento de ligante asfáltico a curto prazo.....	48
3.3.9	Testes básicos dos ligantes asfálticos .....	48
3.3.10	Cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama.....	49
3.3.11	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	50
3.3.12	Ensaio reológicos .....	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	57
4.1	Caracterização do resíduo de borracha de pneus moída antes e após o tratamento por extrusão no estado sólido – SSSE.....	57
4.1.1	Classificação Granulométrica da borracha de pneus.....	57
4.1.2	Fração Gel .....	59
4.1.3	Análise microestrutural por Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	60
4.1.4	Análise termogravimétrica (TGA) .....	62
4.1.5	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ..	65
4.2	Ligantes Asfálticos Modificados com borracha de pneus moída antes e após o tratamento por extrusão no estado sólido – SSSE.....	69
4.2.1	Ensaio empíricos: Penetração e Ponto de Amolecimento.....	69
4.2.2	Viscosidade Rotacional dos ligantes modificados com borracha de pneus moída ou borracha de pneus desvulcanizada .....	72

4.3	Análise química por FTIR do ligante modificado por borracha vulcanizada e desvulcanizada por SSSE .....	78
4.4	Fracionamento SARA .....	81
4.5	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) do ligante asfáltico puro e dos asfaltos-borracha.....	83
4.6	Parâmetros viscoelásticos determinados por meio do Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR).....	86
4.6.1	Efeitos da borracha de pneus sobre os parâmetros viscoelásticos do ligante asfáltico.....	86
4.6.2	Curva Mestre.....	91
4.7	Fluência e recuperação de ligantes asfálticos puro e modificados determinados sob <i>Multiple stress creep recovery</i> – MSCR.....	95
4.8	Estabilidade à estocagem dos ligantes asfalto-borracha .....	103
5	CONCLUSÃO .....	109
6	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	111
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 Características da borracha natural vulcanizada e não vulcanizada [15]. .....	7
Tabela 2.2 – Variação média percentual de diferentes componentes que constituem cada tipo de pneu [41]. .....	10
Tabela 2.3 – Valores da energia de cada tipo de ligação química presente na borracha vulcanizada [15], [66], [70]. .....	18
Tabela 3.1 – Classificação da borracha e condições de temperatura da extrusora. ....	43
Tabela 3.2 – Peneiras adotadas para classificação granulométrica. ....	44
Tabela 3.3 – Percentuais de materiais constituintes dos ligantes modificados. ....	47
Tabela 4.1 – Distribuição granulométrica das borrachas GTR, dGTR100 e dGTR200. ....	58
Tabela 4.2 – Valores percentuais de teor de gel das borrachas GTR, dGTR100 e dGTR200. ....	59
Tabela 4.3 – Dados referentes a perda de massa ( $\Delta_m$ ), faixas de temperatura ( $\Delta T$ ) e temperatura de decomposição máxima ( $T_{m\acute{a}x}$ ) obtidos pelas curvas TGA das amostras GTR, dGTR100 e dGTR200. ....	63
Tabela 4.4 – Principais bandas de absorção características da borracha de pneus. ....	66
Tabela 4.5 - Principais bandas de absorção características do ligante puro e dos ligantes modificados com borracha de pneus. ....	78
Tabela 4.6 – Módulo complexo ( $G^*$ ) do ligante puro e dos ligantes modificados em diferentes temperaturas. ....	88
Tabela 4.7 – Ângulo de fase ( $\delta$ ) do ligante puro e dos ligantes modificados em diferentes temperaturas. ....	88
Tabela 4.8 – Valores de $J_{nr}$ em tensões de 0,1 e 3,2 kPa para o ligante puro e para os ligantes asfalto-borracha. ....	96
Tabela 4.9 – Valores de $R_{0,1}$ e $R_{3,2}$ em % para os ligantes puro e modificados com borrachas de pneus na condição envelhecimento a curto prazo (RTFOT). ....	99

Tabela 4.10 - Performance Grade – PG (°C) em altas temperaturas do ligante puro e dos ligantes asfalto-borracha. ....	102
---	-----

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Desenho esquemático 2D de cadeias poliméricas ligadas entre si, onde pontos vermelhos denotam ligação cruzada entre as cadeias, formando uma rede [16]. .....	8
Figura 2.2 - Formulação típica de pneu automotivo de passeio [41]. .....	9
Figura 2.3 - Desenho ilustrativo da cadeia polimérica da BN de várias origens extraído de Honorato [49]. .....	12
Figura 2.4 – Estrutura química dos monômeros da borracha SBR: butadieno e estireno [21]. .....	14
Figura 2.5 – Síntese de borracha de estireno-butadieno [56]. .....	15
Figura 2.6 – Processo de recuperação ou desvulcanização [41]. .....	18
Figura 2.7 – Quebra das ligações cruzadas por altas taxas de cisalhamento, baseada no estudo de Fukumori <i>et al.</i> [71]. .....	19
Figura 2.8 – Desenho esquemático do modelo coloidal do (a) Micelas de asfalto peptizadas (ligante do tipo Sol) e (b) Micelas de asfalto floculadas; e (c) ligante do tipo Gel [85]. .....	26
Figura 2.9 – Estrutura micelar do modelo de Yen [65]. .....	26
Figura 2.10 – Desenho esquemático que associa estrutura coloidal com os principais defeitos do pavimento [78]. .....	28
Figura 2.11 – Modelo de estrutura do asfalto proposto pelo SHRP [78]. .....	28
Figura 2.12 – Processo <i>continuous blending</i> [98]. .....	32
Figura 2.13 – Desenho esquemático do processo úmido <i>terminal blending</i> (mistura estocável) [78]. .....	33
Figura 2.14 – Registro fotográfico do (a) ligante asfáltico convencional; (b) ligante asfáltico modificado com borracha de pneus em laboratório. ....	34
Figura 2.15 – Os estágios de interação do asfalto modificado com GTR [107].	36
Figura 2.16 – Processo de inchamento e de degradação da borracha de pneus dentro do ligante asfáltico [108]. .....	36
Figura 3.1 – Fluxograma de metodologia adotada para o desenvolvimento do projeto, que seguiu as seguintes etapas: (I) A borracha de pneus moída (GTR) é processada em uma extrusora, resultando em dois tipos de borracha tratada,	

dGTR100 e dGTR200. (II) GTR, dGTR100 e dGTR200 são incorporadas ao ligante asfáltico CAP 50/70 em diferentes proporções (15, 20 e 25 % em peso do ligante), gerando as amostras LGTR, LdGTR100 e LdGTR200. (III) São caracterizadas GTR, dGTR100 e dGTR200. (IV) As amostras de asfalto-borracha e ao ligante puro são submetidas ao ensaio RTFOT ( <i>Rolling Thin Film Oven Test</i> ). Depois, o material envelhecido é usado para o ensaio MSCR. (V) São realizados ensaios físico-químicos e reológicos no ligante puro e nos asfaltos-borracha.....	41
Figura 3.2 – Desenho e descrição do perfil da rosca dupla corrotacional e interpenetrante adotada no processo SSSE [16]. .....	43
Figura 3.3 – Misturador Silverson, modelo L4RT. ....	46
Figura 3.4 – Modelo de cromatograma típico de ligante asfáltico [123]. ....	51
Figura 3.5 – Viscosímetro rotacional <i>Brookfield</i> , modelo DVII+. ....	52
Figura 4.1 – Composição granulométrica da GTR, dGTR100 e dGTR200. ....	57
Figura 4.2 – Imagem MEV em amplitude 2.500x das partículas de a) GTR, b) dGTR100 e c) dGTR200. ....	61
Figura 4.3 – Imagem MEV em amplitude 500x das partículas de a) GTR, b) dGTR100 e c) dGTR200. ....	61
Figura 4.4 - Curvas de TGA/DTG da GTR, dGTR100 e dGTR200. ....	63
Figura 4.5 – Espectros FTIR de GTR, dGTR100 e dGTR200 na faixa de 4.000–400cm <sup>-1</sup> . ....	67
Figura 4.6 – Espectros FTIR de GTR, dGTR100 e dGTR200 na faixa de 4.000–2.000cm <sup>-1</sup> . ....	67
Figura 4.7 – Espectros FTIR de GTR, dGTR100 e dGTR200 na faixa de 2.000–400cm <sup>-1</sup> . ....	68
Figura 4.8 - Penetração dos ligantes puro e ligantes modificados com borrachas (LGTR, LdGTR100 e LdGTR200). ....	70
Figura 4.9 – Ponto de amolecimento do ligante puro e dos asfaltos-borracha. 71	
Figura 4.10 – Valores de viscosidade dos ligantes puro e modificados com borracha de pneus na temperatura de 135°C. ....	73
Figura 4.11 – Variação da viscosidade em relação ao aumento percentual de borracha incorporada ao ligante, na temperatura de 135°C.....	73

Figura 4.12 – a) Viscosidade dos ligantes puro e modificados à 150 °C; b) Viscosidade dos ligantes asfaltos-borracha à 150 °C; c) Viscosidade dos ligantes puro e modificados à 177 °C; d) Viscosidade em relação ao percentual de borracha incorporada ao ligante à 177 °C.....	76
Figura 4.13 – Os espectros FTIR dos ligante puro, LGTR(15), LdGTR100(15) e LdGTR200(15) na faixa de 4.000–400cm <sup>-1</sup> . .....	79
Figura 4.14 - Os espectros FTIR dos ligante puro, LGTR(15), LdGTR100(15) e LdGTR200(15) na faixa de 2.000–400cm <sup>-1</sup> . .....	80
Figura 4.15 – Fracionamento SARA do ligante puro e dos asfaltos-borracha..	81
Figura 4.16 – Cromatograma do ligante puro, LGTR(25), LdGTR100(25) e LdGTR200(25). .....	84
Figura 4.17 – Os gráficos do Módulo Complexo (G*) são mostrados através de linhas sólidas pretas e marcadores fechados, enquanto as curvas do Ângulo de Fase (δ) são representadas por linhas tracejadas vermelhas e marcadores abertos. Estas representações são aplicadas aos seguintes casos: a) ligante puro e asfaltos-borracha com 15 % de borracha em peso; b) asfaltos-borracha com 20 % de borracha em peso; e c) asfaltos-borracha com 25 % de borracha em peso.....	87
Figura 4.18 – Módulo complexo (G*) em varredura de frequência das seguintes amostras: a) asfaltos-borracha com 15 % de borracha em peso; b) asfaltos-borracha com 20 % de borracha em peso; c) asfaltos-borracha com 25 % de borracha em peso. ....	92
Figura 4.19 – Ângulo de fase (δ) em varredura de frequência das seguintes amostras: a) asfaltos-borracha com 15 % de borracha em peso; b) asfaltos-borracha com 20 % de borracha em peso; c) asfaltos-borracha com 25 % de borracha em peso. ....	94
Figura 4.20 - Valores de J <sub>nr</sub> em 3,2 kPa do ligante puro e dos ligantes modificados com borracha. ....	96
Figura 4.21 – Valores de J <sub>nr</sub> em 3,2 kPa dos ligantes modificados com borracha. ....	97

Figura 4.22 – Resultado do teste de recuperação de fluência de tensão múltipla (MSCR) do ligante puro e dos ligantes asfalto-borracha em tensão nível de 3,2 kPa, na temperatura de 64°C.....	100
Figura 4.23 – Recuperação elástica dos ligantes puro e asfaltos-borracha para cada teor de borracha, sob tensão de 3,2 kPa e temperatura de 64°C.....	101
Figura 4.24 – Diferença dos pontos de amolecimento do topo e do fundo de LGTR, LdGTR100 e LdGTR200.....	104
Figura 4.25 – Variação do Índice de segregação (IS) das amostras LGTR, LdGTR100 e LdGTR2000 em vários teores de pó de borracha na temperatura de 64°C. ....	106

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AASHTO	<i>American Association of State Highway and Transportation Officials</i>
AB	Asfalto-borracha
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
BN	Borracha Natural
BR	Copolímero de polibutadieno
C	Carbono
CAP	Cimento asfáltico de petróleo
Cm	Centímetro
Co-TSE	Extrusora dupla rosca co-rotativa entrelaçada
dGTR	Borracha de pneus desvulcanizada
dGTR100	Borracha de pneus desvulcanizada à 100°C
dGTR200	Borracha de pneus desvulcanizada à 200°C
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DSR	<i>Dinamic shear rheometer</i>
E	Tráfego extremamente pesado (extremely heavy)
E-SBR	Emulsão de copolímero aleatório de estireno butadieno
EDG	<i>Elastic Deformation Grinding</i>
ETRMA	<i>European Tire and Rubber Manufacturers' Association</i>
FHWA	Administração Rodoviária Federal dos Estados Unidos
FTIR	Espectroscopia da Região de Infravermelho por Transformada de Fourier
G	Grama

G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
G*	Módulo complexo de cisalhamento
G*.sen( $\delta$ )	Parâmetro de fadiga
G*/sen( $\delta$ )	Parâmetro de deformação permanente
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
GTR	<i>Ground Tire Rubber</i>
H	Hidrogênio
H	Hora
H	Tráfego pesado (heavy)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
Hz	Hertz
IEC	Cromatografia de troca de íons
J <sub>nr</sub>	Compliance não recuperável do ligante asfáltico
J <sub>nr,diff</sub>	Diferença percentual entre as compliance não-recuperáveis nas tensões de 100 e 3200 Pa
K	Constante elástica
kV	Quilovolt
LGTR	Ligante asfáltico modificado com borracha de pneus moída
LdGTR100	Ligante asfáltico modificado com borracha desvulcanizada à 100°C
LdGTR200	Ligante asfáltico modificado com borracha desvulcanizada à 200°C
Mc	Massa molar numérica média entre ligações cruzadas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mL/min	Mililitro por minuto
Mm	Milímetro

Mpa	Mega Pascal
MSCR	Teste de Fluência e recuperação sob tensão múltipla
NBR	Copolímero de butadieno-acrilonitrila
Pa	Pascal
PAV	<i>Pressure Aging Vassel</i>
PEN	Penetração
PHA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
PVI	N-(ciclohexil-tio) ftalimida
PG	Grau de desempenho
R	Recuperação do ligante asfáltico
RCRT	Ensaio de fluência e recuperação
Rpm	Rotação por minuto
RTFOT	<i>Rolling Thin Film Oven Test</i>
S	Enxofre
S	Tráfego padrão (standard)
S3P	<i>Solid State Shear Pulverization</i>
SARA	Saturados; Aromáticos; Resinas; Asfaltenos
SBR	Copolímero aleatório de butadieno e estireno
SHRP	<i>Strategic Highway Research Program</i>
SSSE	<i>Solid State Shear Extrusion</i>
T	Tempo
tan $\delta$	Taxa de dissipação
TB	<i>Terminal Blend</i>
Tg	Temperatura de Transição Vítea
TGA	Análise termogravimétrica

TLC-FID	Cromatografia em camada fina com detector por ionização de chama
V	Tráfego muito pesado (very heavy)
$\delta$	Ângulo de fase
$\varepsilon_0$	Deformação medida no início de um ciclo de fluência e recuperação
$\varepsilon_c$	Deformação medida no final do ciclo de fluência e início do ciclo de recuperação
$\varepsilon_r$	Deformação medida no final de um ciclo de fluência e recuperação
$\sigma$	Tensão aplicada em um ciclo de fluência e recuperação
$\omega$	Frequência angular

## 1 INTRODUÇÃO

Com o advento da tecnologia de vulcanização no século XIX e o desenvolvimento de aceleradores a partir do início do século XX, a borracha vulcanizada expandiu suas aplicações em diversos mercados devido às suas propriedades físicas e químicas. Essas características permitem que ela seja um material versátil e capaz de resistir a condições adversas. A borracha vulcanizada ganhou destaque principalmente na indústria automotiva, com os pneus automotivos se tornando seus principais consumidores. De acordo com a *European Tire and Rubber Manufacturers' Association* (ETRMA), pelo menos 65 % da produção geral de produtos de borracha é direcionada ao setor automotivo [1].

A composição típica de um composto elastomérico pneumático, conhecido popularmente como borracha de pneus, é predominantemente constituída por borracha natural (BN), borrachas sintéticas e materiais de reforço, como negro de fumo e agentes de vulcanização, sendo o mais comum o enxofre. Suas propriedades distintivas conferem-lhe alta resistência às severas condições externas durante sua vida útil. No entanto, essa composição dos compostos elastoméricos resulta em um material que, quando descartado no fim de sua vida útil, pode representar uma ameaça ao meio ambiente global. Isso ocorre porque as borrachas de pneus não são biodegradáveis e apresentam dificuldades significativas no processo de reciclagem e reutilização.

Além disso, o problema tem se agravado nas últimas décadas devido ao aumento no consumo de pneus automotivos [2]. Estima-se que o mundo chegue a produzir mais de 3,14 bilhões de toneladas de pneus por ano [3]. Atualmente, são descartados mais de 1,0 bilhão de pneus inservíveis por ano [4]. Somente nos Estados Unidos, houve um aumento considerável no descarte anual de pneus inservíveis, de 200 milhões na década de 1980 para 300 milhões na década de 2010 [5]. Esse mesmo comportamento refletiu no Brasil, onde foi registrado um aumento de 47,2 % de pneus inservíveis entre 2012 e 2019 – considerando apenas o descarte de maneira adequada. Enquanto que em 2012, cerca de 320 mil toneladas de pneus inservíveis foram reciclados ou reutilizados adequadamente, em 2019 esse valor saltou para 471 mil toneladas de pneus. Já

em 2020, pela primeira vez desde 2008, houve um decréscimo de 9,3 % no volume de resíduos de pneus inservíveis destinados adequadamente, sendo coletados 380 mil toneladas de resíduos de pneus [2]. No entanto, deve-se levar em consideração que foi o primeiro ano da pandemia mundial de Covid.

Esse é um novo comportamento vivenciado pela sociedade moderna e que têm levado muitos pesquisadores [6] a intensificar esforços para tornar o uso de pneumáticos uma prática mais sustentável, buscando reduzir principalmente o seu desperdício no final de sua vida útil. Trata-se de um cenário que tem provocado um verdadeiro desafio para a gestão residual e para a economia circular no que diz respeito ao seu gerenciamento pós-consumo [6], [7]. Reutilizar os resíduos de elastômeros vulcanizados em novas aplicações gera benefícios, como a redução de exploração de recursos naturais, a diminuição dos custos industriais de produção e, em especial, a redução do impacto ambiental e risco à saúde pública global.

Uma abordagem amplamente considerada como uma alternativa viável está na construção civil, particularmente na engenharia de pavimentação. A incorporação de GTR (*ground tire rubber*) no ligante asfáltico oferece benefícios significativos. Os ligantes asfálticos, derivados geralmente do petróleo, desempenham um papel crucial na durabilidade e desempenho das superfícies pavimentadas, proporcionando aderência entre os agregados e resistência ao desgaste, deformação e intempéries. A modificação do ligante asfáltico com GTR não apenas melhora a manutenção e a vida útil das vias, mas também reduz o impacto ambiental associado à extração de matéria-prima e promove a economia circular [8]. Como reflexo dessa tendência, nos Estados Unidos, em 2017, a pavimentação de rodovias chegou a consumir cerca de 17 % de GTR [9]. Globalmente, em 2020, a pavimentação asfáltica utilizou aproximadamente 12 % de GTR com intuito de melhorar diversas propriedades dos ligantes asfálticos ou de misturas asfálticas, conforme indicado em estudo feito pela FHWA-HIF-20-043 [5], [9].

No entanto, se por um lado, o uso de borracha de pneus na pavimentação asfáltica contribui para a redução do consumo de matéria-prima e para dar uma destinação ambientalmente adequada ao resíduo de pneus, por outro, é

necessário reconhecer os desafios enfrentados pelo uso do asfalto-borracha. Um desses desafios está relacionado ao aumento das temperaturas necessárias para a usinagem e compactação, devido à sua alta viscosidade em comparação ao asfalto convencional [10]. Isso pode resultar em um aumento de emissões de poluentes durante o processo de pavimentação, como emissões de CO, CO<sub>2</sub>, compostos orgânicos voláteis (VOCs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), o que representa um impacto negativo tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente [11].

Portanto, fica evidente que há um interesse crescente em reduzir a viscosidade do asfalto-borracha sem a necessidade de aumentar a temperatura de produção e a trabalhabilidade, visando minimizar as emissões de compostos nocivos ao meio ambiente e o envelhecimento termo-oxidativo do asfalto-borracha [12]. Como resposta a essas preocupações, têm sido investigados novos e diferentes métodos de tratamento na GTR antes de sua incorporação ao ligante asfáltico [12-15]. Os estudos mostraram que algumas das técnicas têm potencial de provocar alterações na microestrutura e nas propriedades química da borracha de pneus, afetando, por sua vez, as propriedades químicas e reológicas do asfalto-borracha. Zhou *et al.* [12] observaram que os asfaltos modificados com partículas de borracha cuja superfície está ativada têm apresentado menor viscosidade, maior resistência ao envelhecimento oxidativo e melhor estabilidade em comparação àqueles modificados com GTR não tratadas.

No entanto, muitos desses tratamentos e/ou técnicas utilizadas enfrentam limitações, como baixa produtividade e alto custo operacional, o que inviabiliza determinadas aplicações industriais. Além disso, boa parte dos tratamentos não são controlados ou o processo de ativação é complicado [13], [14]. Dentro desse contexto, o tratamento termomecânico, que utiliza o método de Pulverização no Estado Sólido ou Extrusão no Estado Sólido, conhecidos pelas siglas em inglês: *S3P (Solid State Shear Pulverization)* e *SSSE (Solid State Shear Extrusion)*, respectivamente, pode ser considerado como um método de reciclagem sustentável. Ele possui uma abordagem com grande potencial de eficiência, assim como alta produtividade [15], [16].

O método SSSE envolve o processamento do material por meio de uma extrusora, onde ele é submetido à combinação de altas forças de cisalhamento e compressão, juntamente com o calor de atrito na borracha vulcanizada. Esse processo resulta numa maior quebra seletiva de ligações cruzadas, levando à pulverização e desvulcanização superficial da GTR (GTR tratada). Como resultado desse tratamento, as propriedades do material são alteradas, manifestando-se em um menor tamanho de partícula e área superficial maior e reativa [13], [14], [17]. Nessa perspectiva, o uso da borracha tratada pelo método SSSE surge como uma alternativa viável para reduzir a viscosidade do asfalto-borracha, promovendo uma melhor interação entre o elastômero e o ligante asfáltico, ao instante que induz a mistura a apresentar um melhor desempenho em altas temperaturas [12], [18].

Embora tecnologia SSSE tem sido bastante explorada pela Engenharia de Materiais como alternativa eficaz para a reciclagem de resíduos elastoméricos vulcanizados, ainda não foi explorada na engenharia rodoviária, posicionando-se assim como tecnologia inovadora e sustentável. Com isso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades físico-químicas e reológicas do ligante asfáltico CAP 50/70 modificado com borrachas de pneus pulverizadas e parcialmente desvulcanizadas por processo SSSE em duas diferentes temperaturas. Para pulverização e desvulcanização do resíduo da GTR foi utilizada uma extrusora de rosca dupla corrotacional e interpenetrante, mantendo-se fixas a velocidade de rotação e a vazão de alimentação e variando apenas a temperatura do cilindro da extrusora duas temperaturas, 100 e 200°C.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Elastômeros

Os elastômeros são polímeros predominantemente amorfos à temperatura ambiente, com sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) inferior à temperatura ambiente. Geralmente, suas cadeias longas são altamente flexíveis, conectadas umas às outras com uma baixa densidade de ligações cruzadas [19], [20]. Esta baixa densidade de ligações cruzadas é o que confere a esses materiais sua elasticidade característica. Portanto, quando relaxados, os elastômeros são capazes de recuperar sua conformação e dimensões iniciais em um curto intervalo de tempo. Isso sugere, portanto, que as macromoléculas não deslizaram, ou deslizaram minimamente umas sobre as outras durante o estiramento [21].

À temperatura ambiente, os polímeros elastoméricos têm a capacidade de resistir a grandes deformações sem se romperem, apresentando comportamento elástico após deformação em compressão ou tração. Portanto, são caracterizados por sua superelasticidade, a flexibilidade e a tenacidade [20]. Alguns autores os classificam como reticulados ou não reticulados. O processo de reticulação, também conhecido como cura, forma redes tridimensionais das cadeias dos elastômeros por meio de ligações cruzadas entre as moléculas do polímero. De forma sucinta, a distinção entre as classes é destacada principalmente pelo fato de que, enquanto os elastômeros reticulados possuem ancoramento permanente entre suas cadeias na forma de ligações químicas primárias, os não reticulados não possuem ancoramento permanente e estável entre suas cadeias, dependendo de características de natureza física, como a cristalinidade ou de uma fase existente abaixo de sua  $T_g$  [16].

Diversos sistemas de cura podem ser utilizados para realizar a reticulação dos elastômeros, incluindo sistemas à base de enxofre, peróxidos orgânicos, resinas fenólicas, entre outros [22]. É importante que haja compatibilidade entre o agente de cura e o polímero elastomérico, pois isso é fundamental para a obtenção dos produtos finais desejados. Como observado por Takeshita [22], quando o agente reticulador específico é o enxofre ou compostos contendo enxofre, o processo passa a ser identificado como vulcanização.

## 2.2 Vulcanização das borrachas

A vulcanização é um processo que leva à criação de uma rede reticulada tridimensionalmente entre as macromoléculas da borracha. A formação de ligações cruzadas (*crosslink*) ocorre principalmente devido à ação dos agentes de cura, como enxofre, peróxidos e outros, que formam pontes de enxofre entre as moléculas poliméricas [23]. Além disso, há atuação de outros aditivos, como ativadores (ácido esteárico, óxido de zinco), aceleradores (tiazóis, sulfonamidas), retardantes (PVI N-(ciclohexil-tio-ftalimida)) e entre outros. O resultado final nas propriedades da borracha vulcanizada depende não apenas do seu tipo, mas também do teor de enxofre inserido na formulação do vulcanizado, na razão enxofre/acelerador e também nos parâmetros de processamento, como tempo e temperatura de reação,

Portanto, os aditivos afetam significativamente diferentes propriedades da borracha vulcanizada, como físico-químicas, morfológicas e mecânicas [24], [22]. Wręczycki *et al.* [25] e Kultys e Podkoscielny [26] exploraram o uso de enxofre na formação de polímeros, com Wręczycki focando no uso de copolímeros orgânicos/enxofre como curativos para borracha, e Kultys na síntese de poliésteres lineares e poliuretanos contendo enxofre na cadeia lateral. Esses estudos demonstram o potencial do enxofre para melhorar as propriedades dos polímeros, tornando-os mais duros e duráveis. Aravanis *et al.* [27] comentaram que após a vulcanização, independente do agente vulcanizante específico utilizado, o elastômero sofre transição saindo do estado plástico para um estado elasto-plástico. Por vez, Vieyres *et al.* [28], integraram técnicas, como MQ-RMN, Fração Gel, ensaios mecânicos e as medições de dispersão de raios X por tração *in situ* e concluíram que o aumento no teor de acelerador contribuiu para a eficiência da reação de enxofre. E que a eficiência da reação de enxofre e o tipo de sistema de vulcanização utilizado influenciam na densidade e na natureza das ligações cruzadas formadas na borracha natural.

Estudos têm mostrado que a densidade de ligações cruzadas desempenha um papel significativo nessa transição, afetando as frações gel, volumétricas e a razão de inchamento do polímero [29]–[31]. Quando a borracha tem seu grau de densidade de ligações cruzadas muito baixo, assume como

característica um polímero ramificado passível de ser dissolvido, cujo estágio pode ser considerado como Sol; e à medida que a densidade de reticulação aumenta são desenvolvidos aglomerados de polímeros cada vez maiores e insolúveis, o que leva a uma mudança de estado, que passa a ser considerado como Gel [16]. Entretanto, se houver formação de muitas ligações cruzadas, o elastômero se configura como um sólido rígido [32]. Nessa perspectiva, formação de ligações cruzadas na borracha vulcanizada é um fator crítico na determinação de suas propriedades. E quando se fala nos tipos de ligações cruzadas complexas presentes num elastômero vulcanizado, em geral, considera-se as ligações C-S-C (monossulfídica), C-S<sub>2</sub>-C (dissulfídica) ou C-S<sub>x</sub>-C, x>2 (polissulfídica).

Além do mais, a resposta mecânica da borracha vulcanizada é também influenciada pela densidade de ligações cruzadas, tipos de ligações e distribuição da cadeia, como mostrou Barbosa [15], quando investigou a atuação do processo de desvulcanização termomecânica na borracha natural (BN) e os efeitos da tecnologia sobre diferentes propriedades deste polímero. A Tabela 2.1 fornece um comparativo entre as propriedades da borracha natural não vulcanizada e vulcanizada.

Tabela 2.1 Características da borracha natural vulcanizada e não vulcanizada [15].

Propriedades	Não-vulcanizada	Vulcanizada
Limite de Resistência, Kgf/mm <sup>2</sup>	0,21	2,1
Elongação na ruptura, %	840	560
Deformação permanente	Grande	Pequena
Rapidez de retração ( <i>Rebound</i> )	Boa	Muito boa
Ciclo de histerese na curva carga-elongação	Grande	Pequena
Absorção de água	Grande	Pequena
Inchamento em solventes à base de hidrocarbonetos	Infinita (solúvel)	Grande, mas limitada
Pegajosidade	Marcada	Pequena
Temperaturas de utilização	10 a 60°C	- 40 a 100°C

A alteração conferida pela presença das ligações cruzadas, leva a formação de uma rede de reticulação que impede o deslizamento de uma cadeia

polimérica sobre as outras, tornando o polímero elastomérico infusível, insolúvel e impossibilitando o seu processamento no estado fundido [21], [33]. O desenho em 2D da Figura 2.1 ilustra a estrutura química de uma borracha vulcanizada, onde as cadeias poliméricas, que antes eram independentes, passaram a se ligar/unir em diferentes posições por ligações covalentes (pontes de enxofre).

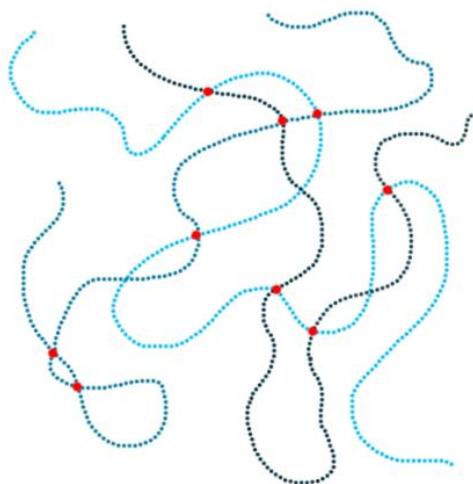


Figura 2.1 - Desenho esquemático 2D de cadeias poliméricas ligadas entre si, onde pontos vermelhos denotam ligação cruzada entre as cadeias, formando uma rede [16].

## 2.3 O reaproveitamento do resíduo da borracha de pneus na pavimentação asfáltica

### 2.3.1 Características do pneu

Na composição de um pneu típico de carro de passeio pode estar presente 20 ou muito mais componentes, com 15 ou mais compostos de borracha, de acordo com Gent *et al.* [34]. Vale salientar que a formulação é específica para cada tipo de pneu e os componentes usados podem sofrer variação e serem diferentes, de modo a atender aos critérios de qualidade, estando envolvidos condução, manuseio e tração dos fabricantes de veículos; e expectativas dos fabricantes de veículos e dos seus consumidores.

De modo geral, o pneu é projetado para desempenhar um papel relativamente importante na dinâmica, estabilidade e controle do veículo, pois é a única parte do veículo que interage diretamente com o solo [35]. Eles têm a

capacidade de suportar “elasticamente” a carga do veículo, bem como de transmitir tração dada pela aderência do veículo que se desenvolve na interface de contato com a superfície de rolamento e assume resistência à pressão provocada pela reação do solo [36]. Por exemplo, no contexto aeronáutico, o desgaste dos pneus é uma grande preocupação e o seu controle está ligado ao desempenho da frenagem [37]. Além disso, o pneu também a funcionalidade de absorver de choques e vibrações da estrada, de modo a tornar a viagem mais suave. Os modos de vibração dos pneus impactam significativamente a qualidade de condução do veículo, sendo a aspereza e a uniformidade fatores-chave [38], [39].

A composição de um pneu automotivo, atualmente, pode ser considerada como bastante complexa. Isso porque o pneu é um composto elastomérico que se origina da necessidade de combinar em um único produto materiais diversos. Na produção de pneu, por exemplo, pode ser notado a presença de BN e borrachas sintéticas (sendo, comumente, mais empregada a borracha do copolímero butadieno-estireno), cargas (negro de fumo), aditivos e aceleradores, além de produtos têxteis, aço e outros materiais [40], [41], como mostra o gráfico apresentado pela Figura 2.2, que indica uma típica formulação de pneu de carro de passeio, com diferentes materiais e uma variação. É possível notar que os materiais elastoméricos se sobrepõem aos demais componentes.

- Elastômeros
- Cargas
- Reforços metálicos
- Aditivos e aceleradores
- Fibras
- Outros aditivos

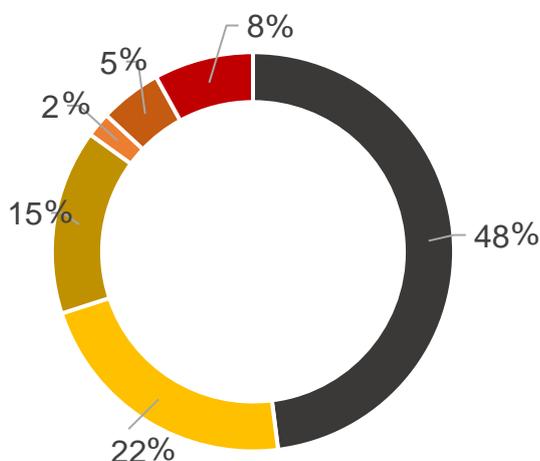


Figura 2.2 - Formulação típica de pneu automotivo de passeio [41].

Há uma diferença entre os tipos de borracha que são usados nas formulações de pneus de vários tipos para atingir as propriedades necessárias e desejadas [42]. A depender do uso de pneu, como, por exemplo, passeio, caminhão e outros, a produção de um pneu para um uso específico se dar tanto por diferentes tipos de borrachas [43] como também pela variedade percentual de cada uma, como bem mostra a Tabela 2.2. Isso está relacionada às características particulares de cada borracha.

Tabela 2.2 – Variação média percentual de diferentes componentes que constituem cada tipo de pneu [41].

<b>Material</b>	<b>Pneu de carro de passeio</b>	<b>Pneu de caminhão</b>	<b>Pneu Off-road</b>
Borracha/Elastômeros (% em massa)	47,0	45,0	47,0
Negro de fumo e sílica (% em massa)	22,5	21,0	22,0
Metais (% em massa)	14,0	23,5	12,0
Têxteis (% em massa)	5,5	1,0	10,0
Agentes de vulcanização (% em massa)	2,5	3,0	3,0
Aditivos (% em peso)	8,5	6,5	6,0

A indústria de pneus dá uma atenção especial tanto às BN quanto às sintéticas, isso porque essa matéria prima tem aplicações fundamentais neste setor. Isso porque elas são flexíveis em temperaturas de serviço e contribuem para a elasticidade do pneu [44], dada a sua estrutura macromolecular, que pode ser reticulada covalentemente ou conectada por meio de associações físicas [45]. Os pneus de caminhões têm a peculiaridade em ter uma maior quantidade de BN, enquanto que boa parte de pneus de veículos de passeio é notado um maior percentual de borrachas sintéticas [40]. Ruth *et al.* 1997 [46] tinham notado que, enquanto a BN manifesta elasticidade adequada, as borrachas sintéticas melhoram as propriedades de estabilidade térmica do composto. Enquanto Vieira [47] comentou que a borracha sintética apresenta potencial de retomar a forma inicial com grande eficiência depois que o estresse é aliviado.

O tipo específico de borracha SBR (*styrene-butadiene rubber*) utilizado na fabricação de um pneu pode impactar no seu desempenho, com certos tipos

demonstrando melhor acúmulo de calor, conjunto dinâmico e resistência à abrasão e por isso é bastante presente na composição de um pneu [48]. O pneu assume capacidade de resistir à deformação em temperaturas mais elevadas, melhorando a resistência ao rolamento e o acúmulo de calor [47], [48]. Por outro lado, as características da BN possibilitam ao pneu obter uma melhor aderência ao solo e boa resistência ao rasgo, além de melhorar a resistência à fadiga e apresentar baixo acúmulo de calor [49].

### 2.3.2 Principais elastômeros presentes na composição de um pneu

Os pneus automotivos têm como os componentes mais importantes os polímeros elastoméricos, destacando-se a borracha natural (BN) e a borracha sintética de copolímero aleatório de butadieno estireno (*styrene-butadiene rubber* - SBR). Fan *et al.* [50] mostraram que a quantidade de BN consumida no mundo corresponde a 13,7 milhões de toneladas. Sendo que a indústria automobilística, em consumo mundial, chega a consumir cerca de 73 % de toda produção de BN, segundo a ETRMA (*European Tyre and Rubber Manufactures Association*) [1]. Por vez, o consumo de SBR ao ano foi 2,4 milhões de toneladas, desse valor somente a indústria automobilística e calçadista chegaram a consumir um montante que corresponde entre 70 a 75 % [16]. De modo geral, cada polímero elastomérico apresenta características físicas e químicas específicas, como propriedades químicas, térmicas e físico-químicas particulares. No entanto, é importante ressaltar que a escolha dos elastômeros para confecção de um pneu está em função da aplicação do artefato.

#### *Borracha Natural (BN)*

A borracha natural (BN) do gênero *Hevea Brasiliensis* é um polímero cuja estrutura química é predominantemente cis-1,4-poliisopreno altamente linear, que se cristaliza durante o estiramento. Por vez, as BN de predominância do isômero trans se concernem à trans-polisopreno identificadas como guta-percha e a balata. Guta percha é um gênero de árvores *Palaquium*, da família *Sapotaceae* - nome que se dá ao produto natural de látex, produzido a partir da seiva extraída dessas árvores [15], [51]. *Balata* é o látex de uma árvore

denominada balateira ou maparajuba (*Manilkara bidentata* da família das Sapotáceas). Entretanto, esse tipo de polímero natural não tem a mesma propriedade elástica da BN, bem como sua capacidade de cura (ou vulcanização), que se apresenta, de certo modo, mais cristalina e muito mais rígida [15].

A BN apresenta peso molecular que varia entre 200.000 e 2.000.000 g/mol [15], [51] e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) por volta de  $-70^\circ\text{C}$ . De acordo com Honorato [51], a BN é composta de três unidades trans isoprênicas seguidas de várias centenas a milhares de unidades cis isoprênicas combinadas por ligações 1,4, um grupo  $\omega$  e um grupo  $\alpha$  terminal, como é mostrado na Figura 2.3, que apresenta uma estrutura química de BN de várias origens.

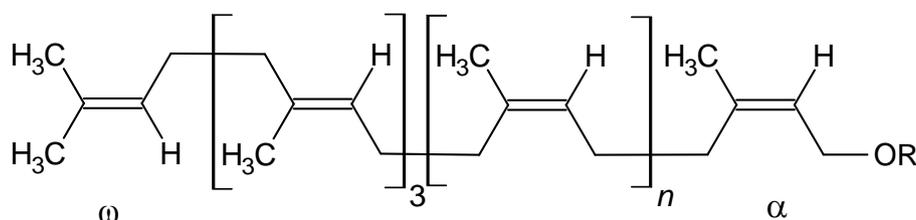


Figura 2.3 - Desenho ilustrativo da cadeia polimérica da BN de várias origens extraído de Honorato [49].

A estrutura intrínseca da BN, que tem característica de alta massa molar, consegue se organizar de forma a criar ancoramentos entre as cadeias poliméricas próximas [52]. As duplas ligações existentes na cadeia da BN e os grupos metileno na posição  $\alpha$  permitem que as moléculas reajam com outras substâncias, como o enxofre, formando as ligações cruzadas, durante a cura no processo de vulcanização [52].

O processo de vulcanização altera a estrutura química do elastômero, surgindo uma rede tridimensional formada por longas cadeias poliméricas interligadas por pontes de enxofre, isso faz com que as cadeias poliméricas tenham uma limitação em seus movimentos após a vulcanização. Assim, o que antes se tratava de um elastômero com caráter termoplástico, passa a ser um material com característica típica dos termorrígidos. Então, a BN vulcanizada passa a ter características como, baixa histerese, memória ou resiliência, além de propriedades mecânicas superiores. No entanto, deve ser levado em

consideração que as propriedades da borracha vulcanizada são fortemente dependentes do grau de vulcanização, comentou Rojas *et al.* [53]. Nunes [54], por vez, ressaltaram que dentre as características peculiares da BN vulcanizada, a alta resistência à abrasão e fadiga deve ser ressaltada. O que confirmou com o que Heisler [55] havia falado anteriormente, que dentre as propriedades da BN vulcanizada deve ser ressaltado a alta resistência ao rasgamento e à tração, além da boa aderência em pista seca. Barbosa [15] sublinhou a capacidade de deformação da BN, que chegou a uma ordem de 800 a 1000 % de seu tamanho original, embora ela tenha apresentado baixa resistência ao calor, devido à presença de duplas ligações e ao caráter apolar da molécula.

Para a indústria de pneus, a BN é um material estratégico. Atualmente, os componentes do pneu e o tipo de pneu são formulados em conjunto com BN e borrachas sintéticas. Dependendo do tipo de pneu, o consumo de BN pode ser maior do que de borracha sintética [56]. A composição de materiais utilizados na produção do pneu é bastante relativa, uma vez que sofre influência de diversos fatores [41], [57]. Ainda hoje, a composição de um pneu, independente da empresa de fabricação, é mantida como segredo industrial. Contudo, tomando como referência o estudo de Lagarinhos [40], pode-se inferir que o uso de BN na produção de pneus de automóveis e pneus de carga, chega a ser de 14 e 27 %, respectivamente, ao modo que borrachas sintéticas são usadas numa margem de 27 e 14 %.

#### *Copolímero aleatório de butadieno estireno (SBR)*

Os componentes do pneu a ser fabricado influenciam diretamente na escolha dos tipos de borrachas sintéticas adotadas na composição, bem como na quantidade empregada [40]. Rocha [58] comentou que as borrachas mais utilizadas comercialmente são aquelas à base de butadieno e estireno, como o polibutadieno (BR) com alto teor de *cis*, o copolímero de butadieno-estireno (SBR) e o copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR), uma vez que apresentam propriedades adequadas capaz de atender às necessidades de desempenho do pneu produzido. No entanto, Mark *et al.* [20] ressaltaram que a borracha SBR se sobressai como o elastômero sintético de maior aplicação.

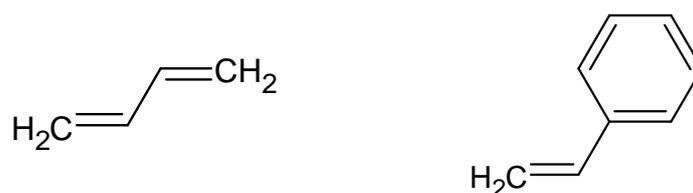


Figura 2.4 – Estrutura química dos monômeros da borracha SBR: butadieno e estireno [21].

A borracha sintética SBR é obtida a partir de dois monômeros oriundos do petróleo. Esse elastômero refere-se a um copolímero aleatório que tem em sua cadeia principal os meros butadieno, que se trata de uma molécula insaturada; e estireno, molécula vinílica com um anel aromático com grupo lateral, o qual apresenta concentração de estireno de 18 a 30 % [21]. A Figura 2.4 mostra as estruturas moleculares de ambos monômeros.

Conforme White e Kim [59], em virtude da presença de ligações duplas na molécula butadieno, existem três possibilidades de ocorrer isomerias: cis- 1,4 (18 %), trans-1,4 (65 %) e vinil- 1,2 (17 %). Os tipos particulares de unidades estruturais de butadieno dependem do sistema de polimerização utilizado, podendo ser realizada em solução via aniônica ou em emulsão via radicais livres. Cada técnica é distinta e exibe características peculiares capazes de produzir borrachas SBR com as mais variadas propriedades. A maior parte do SBR sintetizado ocorre através da polimerização por emulsão. De acordo com Dhanorkar *et al.* [60], trata-se de um montante que responde por cerca de 70 % da capacidade total mundial e isso está diretamente influenciado pelo seu processo sintético simples de baixo custo e ecológico, com melhor processabilidade em comparação com o processo de solução. A Figura 2.5 apresenta uma síntese do copolímero de estireno-butadieno.

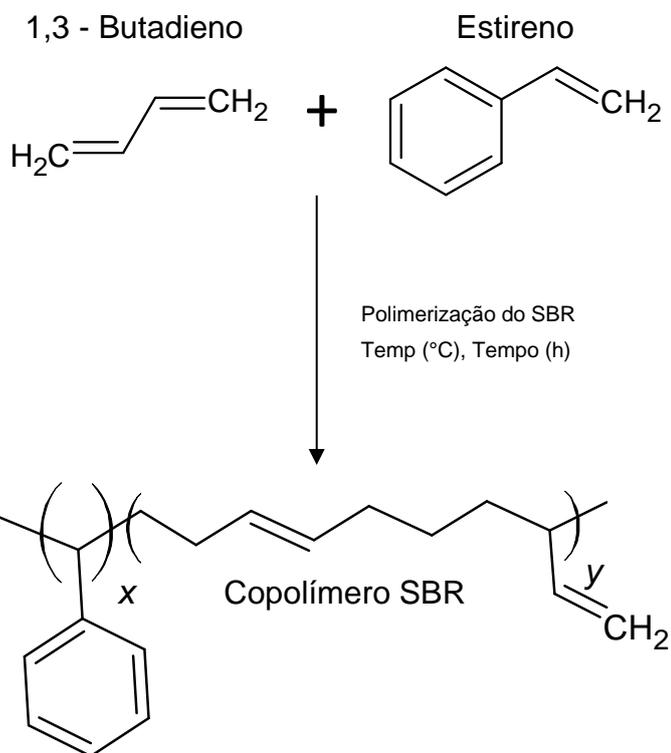


Figura 2.5 – Síntese de borracha de estireno-butadieno [56].

A reação de polimerização em emulsão via radicais livres (E-SBR) foi o primeiro método desenvolvido para síntese do copolímero aleatório de estireno-butadieno e que tem alinhado boas propriedades e custos menores [16]. Quando produzida por polimerização por emulsão, a borracha SBR sobretudo tem como característica, distribuição de massa molar mais larga e um alto grau de ramificação, que facilitam o processo de produção [61]. Esse polímero tem característica de ser um polímero apolar, cujo monômero de base estireno pode variar sua concentração, muitas vezes ficando em torno de 23 %, com monômeros distribuídos aleatoriamente nas cadeias do polímero [59], [62]. A polimerização do SBR por emulsão via radicais livres permite ser conduzida tanto a frio quanto a quente. Além do mais, os pesquisadores concordam que as diferenças entre essas duas técnicas basicamente são os valores de temperatura na qual é feita a síntese e o tipo de sistema iniciador de reação adotado, e que afetam as propriedades do produto final. Entretanto, é polimerização a frio que é responsável por mais do que 85 % da emulsão SBR produzida [20]. Utiliza-se um redox sistema que compreende o hidroperóxido de

ferro(II)-sulfoxilato de ferro-EDTA como iniciador na síntese feita a 5°C (polimerização a frio) [59], [62]. Há uma variedade de E-SBR que está disponível no mercado para diversas aplicações, com foco de principal aplicação na fabricação de pneus [56], [63].

A borracha SBR tem utilização extensiva nas bandas de rodagem dos pneus. Rojas [53] ressaltou que este tipo de borracha sintética oferece boas propriedades de derrapagem e tração em piso molhado, mantendo ao mesmo tempo uma boa resistência à abrasão. White e Kim [59] consideram que as propriedades do copolímero de butadieno-estireno vulcanizado são melhoradas com a adição de óleos. No entanto, no mesmo estudo, Rojas [53] notou que o aumento do teor de estireno no elastomero pôde provocar aumento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), além do aumento a histerese e a resistência ao rolamento, mas que, por outro lado, a resistência à abrasão foi reduzida. Segundo Mark e Erman [20], essas características do SBR são influenciadas diretamente pelo ajuste na  $T_g$ . Os pesquisadores acrescentaram que a variação de estireno, de modo a modificar a sua estrutura e morfologia, deve ocorrer dado ao interesse focado em um determinado desempenho.

No geral, para composição de um determinado pneu é comum misturar mais de um tipo de borracha e adotar uma tecnologia de mistura de reação, de modo obter ao mesmo tempo boas propriedades que garantam desempenhos como alta resistência ao desgaste, baixa resistência ao rolamento e resistência à derrapagem em piso. Além disso, leva-se em consideração os padrões do pneu, como baixa perda, alta segurança e longa vida útil [34], [35], [49], [56]. Mark e Erman [20] comentam que até quatro polímeros diferentes podem ser utilizados para a banda de rodagem dos pneus de automóveis de passageiros. E tem sido visto como o principal processo em uso.

#### **2.4 Reciclagem e o processo de desvulcanização do resíduo da borracha de pneus**

A reciclagem de compostos de borrachas vulcanizadas, como os pneus, apresenta um alto grau de dificuldade. Por um lado, o processo de vulcanização, com a formação de ligações cruzadas, confere propriedades mecânicas

superiores aquelas não vulcanizadas. No entanto, como resposta do processo, o material resultante apresenta estrutura química que dificulta a sua reciclagem após o fim da vida útil, impedindo a fusão e o reprocessamento [64].

Uma abordagem bastante usada para reciclar elastômeros é a desvulcanização [65], tecnologia capaz de restaurar a capacidade de escoamento da borracha de forma semelhante a um material virgem. Entretanto, suas características borrachosas continuam presentes, o que permite seu reprocessamento em um novo produto [64], [66], [67]. Para desvulcanização de resíduos de borrachas de pneus, primeiro a borracha de pneus é moída (*ground tire rubber* - GTR) e, em seguida, desvulcanizada por algum tipo de processamento [68]. Conforme relatou Nunes [54], atualmente, a desvulcanização tem se voltado mais para reutilização de bandas de rodagem de pneus inservíveis.

Como resultado da desvulcanização, o material resultante tem propriedades particulares que pertencem exclusivamente ao material desvulcanizado, como mudança na microestrutura, propriedades reológicas, entre outros [64]. Por isso, ao estudar as propriedades térmicas e reológicas da borracha de pneu desvulcanizada por micro-ondas, Scurrachio [64] chamou a atenção para o termo desvulcanização, o qual não pode ser compreendido como simplesmente a reversão do processo de vulcanização. Isso porque, segundo o pesquisador, durante a desvulcanização da borracha, ocorre uma série de modificações no material que lhe confere propriedades únicas e diferentes da composição de borracha antes da vulcanização.

Em teoria, o processo de desvulcanização visa quebrar seletivamente as ligações enxofre-enxofre (S – S) e/ou as ligações carbono-enxofre (C – S), preservando sempre a cadeia principal do polímero (C – C ou C = C) [16], [69]. Isso só é possível devido a presença da energia de calor e cisalhamento, criadas pelo aquecimento do barril de extrusão e a rotação da rosca. Segundo, Zhang *et al.* [70], o processo de desvulcanização por extrusão ocorre com o aumento da temperatura, havendo um ganho de calor, que faz com que as ligações cruzadas dissulfídicas e polissulfídicas presentes na borracha vulcanizada sejam convertidas em monossulfídicas. E as ligações monossulfídicas passam a ser

clivadas por aplicação de tensões de cisalhamento. No entanto, Seghar *et al.* [57] consideraram a existência de dificuldade na quebra seletiva, uma vez que as energias necessárias para quebrar as ligações S – S e C – S não são tão diferentes da daquela usada para quebrar as ligações C – C (ver Tabela 2.3). Em complemento, em seu estudo, Tozzi [31] ressaltou que em virtude da maior quantidade das ligações (C – C) no volume do material, a quebra seletiva somente das ligações com enxofre é praticamente impossível.

Tabela 2.3 – Valores da energia de cada tipo de ligação química presente na borracha vulcanizada [15], [66], [70].

Ligação Química	Energia de ligação (kJ/mol)
C-C	349
C-S-C	302
C-S <sub>2</sub> -C	273
C-S <sub>x</sub> -C (C≥3)	256

O rompimento de quaisquer destas ligações provoca uma mudança nas propriedades química e reológica do material desvulcanizado [64]. As ligações polisulfídicas, por exemplo, quando quebradas e convertidas em ligações com menor quantidade de átomos, conferem outras propriedades, como ganho na resistência ao envelhecimento, mas tem piora nas propriedades de fadiga, segundo Markl *et al.* [65], que apontaram que quanto maior a seletividade na quebra do tipo de ligação química no processo de desvulcanização, melhores serão as propriedades mecânicas do material. A Figura 2.6 traz uma representação esquemática do processo de desvulcanização.



Figura 2.6 – Processo de recuperação ou desvulcanização [41].

No entanto, é importante ressaltar que essa investigação do mecanismo de quebra de ligações cruzadas por adição de energia térmica e tensões cisalhantes a rede reticulada da borracha vulcanizada só foi possível após Fukumori e colaboradores [71] desenvolverem uma nova ferramenta, que reconhecia que a ligação reticulada pode ser clivada também sob o fluxo de cisalhamento em virtude da diferença entre os valores da constante elástica ( $k$ ) das ligações químicas presentes. Para os pesquisadores, a quebra seletiva é favorecida, pois existe uma diferença notável entre os valores de  $k$  destas ligações, sendo  $k$  de uma ligação S-S ( $k_{SS}$ ) correspondente a  $3 \text{ Nm}^{-1}$ , enquanto a que de C – C ( $k_{CC}$ ) tem valor de  $100 \text{ Nm}^{-1}$ . Isso mostra que a constante elástica das ligações C – C é cerca de 30 vezes maior do que a constante elástica das ligações S – S [71], o que significa que altas forças de cisalhamento fazem com que as ligações sulfídicas se estiquem em maior extensão do que outras ligações, conseqüentemente, são mais suscetíveis a clivagem. A Figura 2.7 mostra um desenho ilustrativo da quebra das ligações cruzadas por interferência cisalhamento.

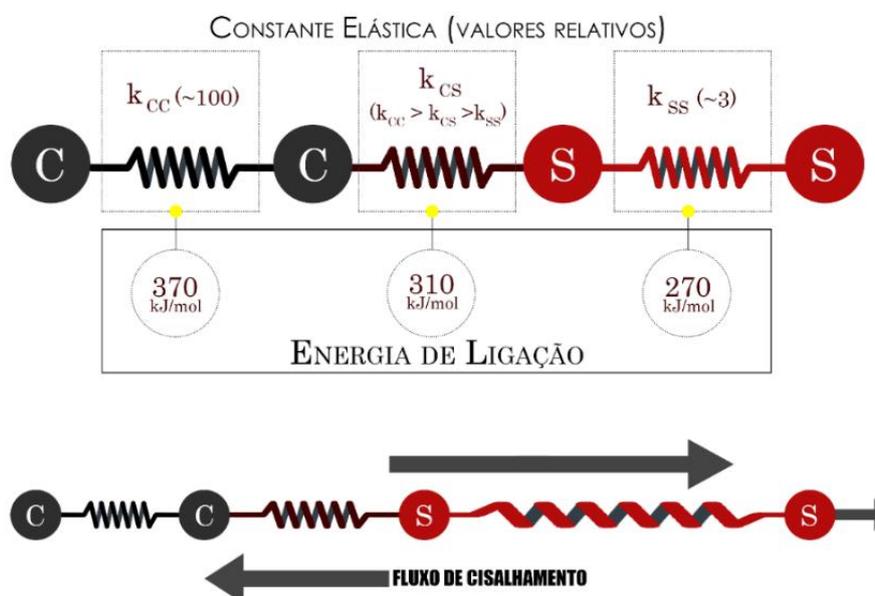


Figura 2.7 – Quebra das ligações cruzadas por altas taxas de cisalhamento, baseada no estudo de Fukumori *et al.* [71].

No campo da Engenharia de Materiais, a desvulcanização tem sido objeto de estudo por várias décadas [17], [72]. Atualmente, há uma ampla variedade de

estudos relacionados às diversas técnicas de desvulcanização de materiais elastoméricos, que podem ser classificadas em categorias como térmica, mecânica, química, biológica, ultrassom, micro-ondas, termoquímica e termomecânica, entre outras [31], [66], [67].

No entanto, é importante destacar que muitas dessas técnicas enfrentam desafios significativos, como baixa produtividade e alto custo operacional, o que pode inviabilizar sua aplicação em determinados contextos industriais. Ao estudar o processo de desvulcanização da borracha de pneus, com foco de extrusão no estado sólido (SSSE), Bilgili *et al* [13], [14] observaram que a desvulcanização têm desempenhado um papel dominante no processo de reciclagem de borracha, embora os tratamentos na borracha de pneus são altamente específicos e alguns deles resultam não apenas em um alto consumo de energia, mas também em uma degradação severa da borracha durante o processamento. De acordo com Barbosa e Tozzi [15], [16], o uso da técnica representa um dos caminhos promissores para a desvulcanização da borracha.

#### **2.4.1 Processamento por Extrusão no Estado Sólido – *Solid State Shear Extrusion (SSSE)***

O crescente interesse em produzir partículas de borracha comparavelmente pequenas em temperaturas próximas da temperatura ambiente resultou em algumas hipóteses e modelos. Na década de 1980, Enikolopyan *et al.* [73] desenvolveram o processo de moagem por deformação elástica (*elastic deformation grinding* – EDG) para polímeros. Esse é um modelo mecânico que representou a diminuição do tamanho das partículas sob pressão e cisalhamento. Por sua vez, os pesquisadores apontaram que o EDG depende de vários parâmetros, incluindo a temperatura, pressão e cisalhamento, entre outros; além disso, os materiais poliméricos sob alta pressão e cisalhamento sofrem uma mudança drástica em suas propriedades físico-químicas [17], [73].

Posteriormente, esse mesmo grupo notou que o processo EDG poderia ser implementado em extrusoras modificadas com um dispositivo rotativo especial na extremidade, onde poderia variar dois parâmetros: a velocidade da rosca e a temperatura ao longo das zonas da extrusora. Com isso, Enikolopyan

*et al.* [73] criaram um novo caminho, onde seria a capacidade de moer termofixos, borrachas vulcanizadas, madeiras, produtos contendo celulose e outros. Ao resumir esse cenário, Bhowmick [74] resgatou que Enikolopyan e colaboradores haviam percebido que tanto os tamanhos e quanto a distribuição de partículas do material resultante do processo de pulverização no estado sólido apresentavam características influenciadas não só pelos parâmetros de processamento adotadas, mas também pelas próprias características químicas do polímero.

A técnica de EDG ou Moagem por Extrusão (*Extrusion Grinding*), desenvolvida por Enikolopyan *et al.* [73], foi então precursora da técnica de *Solid State Shear Extrusion* (SSSE) [17], [72]. A tecnologia avançou com os estudos de Khait e Petrich, pesquisadores do Centro de Excelência em Ciência e Engenharia de Polímeros do Instituto de Tecnologia de Illinois, EUA, segundo Khait *et al.* [17]. Para seus estudos, os pesquisadores adotaram uma extrusora dupla rosca corrotacional e interpenetrante, que impõe cisalhamento compressivo em vários materiais poliméricos em temperaturas selecionadas para pulverizar plásticos multicoloridos misturados (não classificados) normalmente incompatíveis e sem a necessidade fazer uso do fluido criogênico para resfriamento [17], [74], [75]. Como resultado, o que se viu foi que misturas de polímeros ao apresentarem clivagem de cadeias provocadas por cisalhamento, conseqüentemente, mostraram uma compatibilização *in-situ*.

Em resumo deste cenário, Ramarad *et al.* [76] ressaltaram que o grupo liderado por Shutov haviam avançado com o processo SSSE para pulverização de plásticos, borracha e polímeros naturais, pós finos de cerca de 50 microns, uma vez que agora conseguiam trabalhar com diferentes temperaturas, como temperatura ambiente e em temperatura elevada (100-180 °C) [54]. Em seu estudo, Shahidi *et al.* [75] adotaram uma extrusora de parafuso único e conseguiram desenvolver um projeto modificado do processo SSSE, que resultou no processo também eficaz, porém mais barato, na produção de partículas finas de borracha. Isso veio do resultado de um trabalho feito por Arastoopour e colaboradores [75], quando usaram a versão de parafuso único na técnica SSSE, para investigar o tamanho das partículas e as propriedades

físicas da borracha em função dos parâmetros de extrusão e do efeito de várias passagens pela extrusora.

No geral, o uso da técnica SSSE, segundo Bhowmick [74] e Sadhan [72], leva a produzir um pó de borracha com área superficial superior quando comparado ao produzido por outros processos de pulverização. Neste caso, a área superficial pode ser três vezes maior do que a da borracha moída criogenicamente, ressaltaram Khait *et al* [17]. Essa desvulcanização parcial e o desenvolvimento de superfície reativa da borracha acontecem devido às mudanças químicas resultantes de uma aplicação de energia de calor e mecânica excessiva [72]. Por sua vez, Seghar *et al.* [57] e Bilgili *et at.* [13], [14] concluíram que no processo termomecânico a maioria das quebras da cadeia ocorre nas ligações mais fracas de enxofre e por influência das temperaturas não tão altas.

As borrachas desvulcanizadas por SSSE conseguem uma incorporação mais rápida e eficiente em um composto de borrachas não vulcanizada [72]. Foi o que mostraram Tozzi *et al.*[31], quando estudaram as propriedades mecânicas, vulcanização e a microestrutura de compostos constituídos com borracha SBR e resíduos de espuma de borracha de calçados desvulcanizada através da técnica SSSE. Eles puderam observar que os compostos à base de borracha SSSE tiveram melhor desempenho mecânico e que o seu consumo de energia durante a desvulcanização foi menor quando comparado aos materiais convencionais.

## **2.5 Ligante asfáltico**

### **2.5.1 Química do ligante asfáltico**

O ligante asfáltico é um componente amplamente empregado na pavimentação, sendo que suas propriedades físicas e a suscetibilidade à temperatura exercem influência no desempenho do pavimento [77]. É utilizado em diversas misturas asfálticas para pavimentação de estradas devido às suas propriedades impermeáveis, reológicas e adesivas [78]. A utilização de ligantes asfálticos modificados com borracha também tem sido explorada para melhorar o desempenho do pavimento asfáltico [79], [80]. O seu nome varia conforme a

região geográfica: na Europa, é usualmente conhecido como betume, enquanto na América do Norte e em muitos outros países é identificado como ligante asfáltico ou cimento asfáltico de petróleo (CAP) [81]. No Brasil, também é amplamente utilizado como CAP ou ligante asfáltico.

Dentre as principais características que ligante asfáltico apresenta é um material termoplástico, cujas propriedades reológicas são regidas por interações físico-químicas de seus constituintes, os quais são bastantes sensíveis à variação de temperatura [82]. Ao submeter o CAP a baixas temperaturas e/ou sob carregamento rápido (curto tempo de aplicação de carga – alta frequência de aplicação), ele vai apresentar um comportamento predominantemente elástico, enquanto que esse comportamento vai se inverter sob altas temperaturas e/ou sob carregamento lento (longo tempo de aplicação de carga – baixa frequência de aplicação), manifestando-se como fluido viscoso [83]. Contudo, em temperatura ambiente o ligante asfáltico tem a característica de ser um líquido viscoelástico altamente viscoso [84].

O ligante asfáltico é oriundo do petróleo e trata-se de um resíduo produzido pela destilação do petróleo bruto em refinarias [78]. A sua estrutura química é complexa devido à grande quantidade de elementos químicos presentes. A análise elementar indica que a composição do ligante asfáltico em proporções em peso corresponde aproximadamente a 82-88 % de carbono, 8-11 % de hidrogênio – o que representa um teor de hidrocarboneto geralmente superior a 90 % [78], [82], [83]; sendo o teor restante associado a presença de heteroátomos como enxofre (0-9 % em peso), nitrogênio (0-2 % em peso) e oxigênio (0-2 % em peso). Além do mais, há possibilidade de se fazer presente na composição de um betume pequenas quantidades de metais, como vanádio e níquel, bem como traços de outros elementos, tais como alumínio, silício, cromo, cobre, zinco e chumbo [78]

A análise químico-estrutural tem se mostrado mais útil e apropriada para se entender a composição do ligante asfáltico, bem como o seu comportamento. E por isso tem sido bastante estudada [78]. O método mais usado para determinação dos constituintes do ligante asfáltico corresponde as técnicas de fracionamento, sendo o método ASTM D 4124-09 (2018), em que se utiliza

solventes específicos [78]. A composição do ligante, após o fracionamento, é muitas vezes relatada em quatro classes gerais, que correspondem a Saturados, Aromáticos (ou nafteno-aromáticos), Resinas (polar-aromáticos) e Asfaltenos (SARA) [81], uma vez que é uma mistura complexa de moléculas, que varia de hidrocarbonetos saturados apolares a aromáticos polinucleares [82].

Os asfaltenos, que representam cerca de 5 a 25 % em peso do ligante asfáltico, afetam significativamente as propriedades reológicas do ligante. São caracterizados como a fração mais polar do ligante asfáltico devido à presença de grupos funcionais, a exemplo de carbonilas, fenólicos, aminas e tióis [81]. Esses-grupamentos desempenham um papel crucial na capacidade do ligante asfáltico aderir às superfícies polares dos agregados [85]. Já as resinas são fortemente adesivas, uma vez que também apresentam natureza polar (porém, menor que os asfaltenos). E os componentes aromáticos, que correspondem a um teor que varia entre 40 a 65 % em peso do asfalto e sendo a maior fração do ligante, são constituídos por cadeias não saturadas de carbono de baixa massa molar. Por fim, os saturados, que compõem entre 5 a 20 % em peso, são cadeias de hidrocarbonetos retas e ramificadas e óleos viscosos não polares transparentes [78].

A quantidade de cada fração de componentes presente no ligante demonstra os comportamentos físico-químico e reológico dos asfaltos. Por exemplo, um alto teor de resinas confere propriedades adesivas e plasticidade aos ligantes, enquanto que um alto teor de asfaltenos geralmente resulta em um ligante mais duro e quebradiço (aumento expressivo da viscosidade do ligante asfáltico) [83], [84] [81]. Os compostos saturados influenciam negativamente a susceptibilidade térmica e em maior concentração amolecem o asfalto. Contudo, tem sido destacado que a composição química e as propriedades mecânicas do ligante asfáltico estão estritamente relacionadas a origem do petróleo, aos processos de refino aos quais são submetidos, assim como o envelhecimento do material na produção e ao longo da vida útil (serviço) do pavimento [78].

### 2.5.2 Estrutura química e desempenho do ligante asfáltico

A microestrutura do ligante asfáltico é geralmente descrita como uma dispersão coloidal de asfaltenos (de alto peso molecular), que se organizam em micelas diretas ou reversas, imersos em saturados e aromáticos (de menor peso molecular), conhecidos como maltenos. As micelas, por sua vez, são vistas como um conjunto de asfaltenos envolvidos por uma camada de resinas que estabiliza a mistura. Os asfaltenos e as resinas têm um efeito mútuo intrínseco na estabilidade da automontagem molecular, seja na forma de associação micelar asfaleno-resina (que promove a redispersão) ou associação asfaleno-asfaleno (que promove a precipitação) [82]. Por sua vez, os asfaltenos são compreendidos como aglomerados de compostos polares e polarizáveis que se formam por meio de associações intermoleculares, constituídas por hidrocarbonetos naftênicos condensados e cadeias saturadas curtas, e que tem a característica de aparecem como sólidos amorfos de cor preta ou marrom [78].

Diferentes modelos têm sido desenvolvidos com interesse em explicar o sistema coloidal e entender as propriedades reológicas do asfalto por meio de sua composição química. E foi com a ajuda desses modelos, segundo Porto [81], que os primeiros cientistas do petróleo foram capazes de explicar as variações no comportamento mecânico de diferentes tipos de betume, que foram observadas experimentalmente.

Em 1940, Pfeiffer e Saal [82] sugeriram que as fases dispersas de ligante eram compostas por um núcleo aromático envolto por camadas de moléculas menos aromáticas, dispersas em uma fase solvente alifática e saturada, como mostra a Figura 2.8.



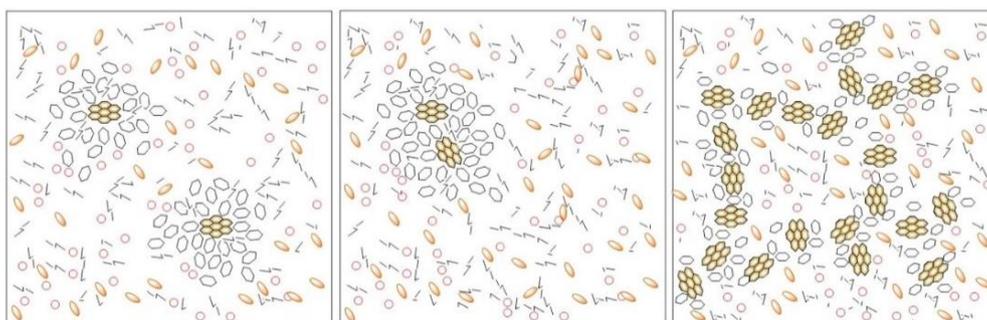


Figura 2.8 – Desenho esquemático do modelo coloidal do (a) Micelas de asfalto peptizadas (ligante do tipo Sol) e (b) Micelas de asfalto floculadas; e (c) ligante do tipo Gel [85].

Nos anos 1960, Yen [86] apresentou um modelo de macroestrutura micelar para os asfaltenos, que se tornou clássica, e ainda hoje conserva sua validade. A representação do modelo pode ser vista na Figura 2.9. O modelo de Yen introduz, como característica suplementar, a interação dos asfaltenos [78], que é responsável pela formação de aglomerados que resultam no caráter gel do ligante asfáltico. Conceitualmente, as moléculas de asfaltenos correspondem a estruturas semelhantes a placas capazes de se empilhar e formar uma série de camadas estabilizadas por vários tipos de interações intermoleculares [81]. Na estrutura micelar do modelo Yen [86], as partículas se associam em micelas, a qual é compreendida como um complexo asfalteno/resina, podendo formar grandes agregados [81].

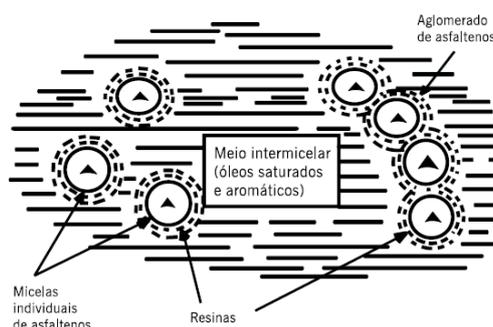


Figura 2.9 – Estrutura micelar do modelo de Yen [65].

No contexto do modelo coloidal, a classificação do ligante em termos de seu teor de asfaltenos serve para explicar a diferença nas propriedades reológicas, sendo o ligante, identificado como sendo do tipo sol ou gel, como

mostrou a Figura 2.8. Ambos representam os dois sistemas de limite coloidal para todo o betume.

O ligante asfáltico tipo sol apresenta baixo teor de asfaltenos (entre 5 e 10 % em peso) que se encontram em volta de uma quantidade apreciável de aromáticos e resina, com presença de micelas não interativas [85] (ver Figura 2.8). O ligante tipo sol tem característica de ser mais dúctil, apresentar baixo grau de fluxo complexo e se comporta como fluido newtoniano. Além disso, apresentar grandes variações de viscosidade com temperatura [81], [85].

No tipo gel, o ligante apresenta alto teor de asfaltenos (entre 20 e 35 % em peso) e as resinas não são muito eficazes na dispersão deles, resultando em uma rede de micelas de asfaltenos totalmente interconectada [81], [85]. Isso leva o ligante a ter comportamento de fluido não-newtoniano (viscoelástico) e tem viscosidade relativamente baixa com a temperatura. Além disso, apresentam-se como material de baixa ductilidade e suscetibilidade ao endurecimento por envelhecimento oxidativo [81], [85].

A maioria dos ligantes asfálticos apresentam comportamento intermediário entre esses dois extremos (sol e gel), sendo definida como estrutura mista sol-gel, como é o caso da maioria dos ligantes brasileiros [78]. A proporção de cada uma das quatro frações de ligantes (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) pode variar de acordo com a fonte de petróleo e o seu processo de produção. Além disso, após a aplicação em obras, ao longo do tempo de vida útil do pavimento, o que se espera é que essas frações também sofram variações. O que é comumente esperado neste período é o aumento proporcional no teor de asfaltenos, uma estabilidade no teor de resinas e uma diminuição no teor de aromáticos. O teor de saturados geralmente permanece pouco variável [78].

De acordo com Behnood *et al.* [85], a maioria dos ligantes asfálticos empregados na indústria de pavimentação são do tipo sol-gel, apresentando comportamento elástico apenas em estágios iniciais de deformação. Uma mistura (ligante + agregados) com um asfalto do tipo gel mostra-se mais resistente à deformação em altas temperaturas do que a mistura com um asfalto do tipo sol. No entanto, em baixas temperaturas, pode ser mais frágil e menos

resistente a rachaduras. A Figura 2.10 trata-se de um desenho esquemático de Peralta *et al.* [87] adaptado e apresentado em Bernucci *et al.* [78], que visibiliza a relação estruturas coloidais sol e gel com os defeitos mais comuns dos pavimentos asfálticos.

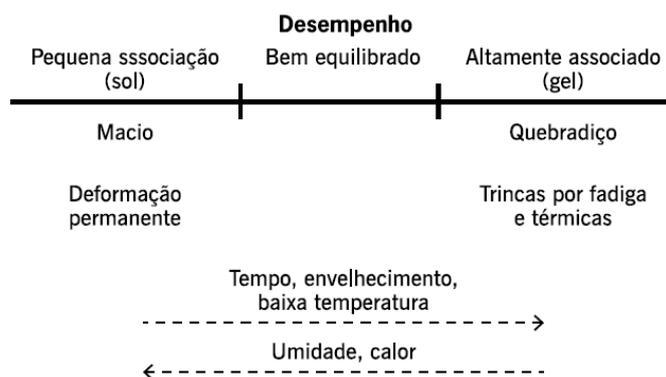


Figura 2.10 – Desenho esquemático que associa estrutura coloidal com os principais defeitos do pavimento [78].

Existem outras proposições de modelo estrutural do asfalto como citados por Peralta *et al.* [82] Porto *et al.* [81] e Albuquerque [88]. Um outro modelo estrutural bastante citado na área de engenharia rodoviária é proposto por *Strategic Highway Research Program – SHRP*, um programa de pesquisa desenvolvido nos Estados Unidos, na década de 1990. Esse modelo é apresentado pela Figura 2.11 e evidencia, por meio de técnicas de análise de espectroscopia no infravermelho e cromatografia de troca de íons (IEC), numerosos tipos possíveis de interação entre as moléculas do ligante asfáltico, incluindo pontes ou ligações de hidrogênio, ligações  $\pi - \pi$ , forças de Van der Waals e atrações polares [78].

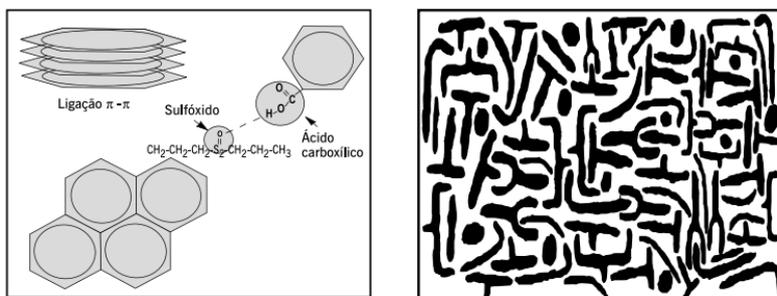


Figura 2.11 – Modelo de estrutura do asfalto proposto pelo SHRP [78].

O modelo de estrutura química do asfalto desenvolvido pelo programa SHRP classifica os compostos constituintes do aglutinante asfáltico em polares e apolares, os quais estão ligados por meio de forças intra e intermoleculares, formando redes tridimensionais que explicam as características viscoelásticas do ligante asfáltico [78].

## 2.6 Asfaltos modificados com resíduos de borracha de pneus

As características do resíduo da borracha de pneus moída (GTR – *ground tire rubber*) e a tendência mundial do uso dos resíduos industriais têm estimulado o reaproveitamento de pneus ao final da sua vida útil, considerando também que a adição dos polímeros elastoméricos melhora o desempenho dos asfaltos [89]. O aumento do tráfego, a quantidade de *carga* suportada por cada *eixo* do veículo e as questões climáticas, são fatores recorrentes que mostram a necessidade urgente de mudanças na área de transportes rodoviários.

Para incorporação do resíduo da borracha de pneus na mistura asfáltica, é necessário passar pelo processo de recuperação, que envolve procedimentos de moagem e lascamento de pneus, sendo estes cortados em pequenos pedaços após a remoção dos componentes do aço e do tecido, para então ser incorporada [68].

O uso de borrachas moídas de pneus inservíveis em pavimentos asfálticos ocorre há algumas décadas. De acordo com Lo Prest [68], nos anos 1960, duas empresas suecas produziram uma mistura asfáltica de pavimento rodoviário com a adição de uma pequena quantidade de borracha moída de pneus descartados, em substituição de parte do agregado mineral. Nesse mesmo período, nos Estados Unidos, o engenheiro de materiais Charles McDonalds descobriu que ao misturar a GTR com o ligante asfáltico sob alta temperatura durante um certo período, a sua interação levaria ao desenvolvimento de materiais compostos com propriedades aprimoradas. Entre as qualidades estão: maior durabilidade por suportar os efeitos do clima e retarda o processo de trincamento do pavimento, diminuir o nível de ruído, maior resistência ao fluxo de veículos de cargas [90].

As duas tecnologias foram bem aceitas por diferentes países, que passaram a construir seus pavimentos usando a tecnologia do asfalto-borracha. No entanto, o Brasil vivenciou a sua primeira experiência em campo com asfalto-borracha somente em 2001 [91], já quando estava sendo utilizado nos Estados Unidos, na Europa, na China, no Japão e na África do Sul [92]. Essa tecnologia entrou no Brasil com o propósito de substituir os asfaltos modificados com materiais sintéticos, que têm contribuição expressiva na melhoria das propriedades do asfalto convencional, mas não tanto quanto ecológico [93]. De acordo com Wang *et al.* [94], sob o mesmo custo de vida da superfície de concreto asfáltico convencional, que dura 15 anos, os pavimentos asfalto-borracha com espessura de camada igual teriam uma vida útil de aproximadamente 20 a 23 anos.

Hoje sabe-se que existem diferentes processos empregados para produção de um asfalto-borracha, como o asfalto-borracha híbrido, que se trata de uma tecnologia relativamente recente que combina dois ou mais modificadores poliméricos de diferentes naturezas em um ligante asfáltico. A abordagem visa aproveitar as vantagens e recursos complementares desses materiais. A produção do asfalto-borracha híbrido envolve a adição de compostos de pó de borracha e polímeros sintéticos, como estireno-butadieno estireno (SBS) e/ou copolímero à base de etileno, para alcançar as propriedades desejadas [80], [95]. Entretanto, os mais usados são os processos de via seca e via úmida [80]. Os termos “processo úmido” e “processo seco” fazem referência a um conjunto de tecnologias distintas entre si, porém, cada tecnologia apresenta especificidade nas condições de processamento [80], permitindo que a borracha moída tenha diferentes aplicações na produção de misturas asfálticas. Deve-se levar em consideração que, o desempenho das misturas asfálticas e sua durabilidade diferem, dependendo do processo e da tecnologia que são adotados para construção do pavimento [78].

Para produção do asfalto-borracha usando o processo seco, as partículas de GTR apresentam tamanhos maiores e são misturadas com o agregado mineral aquecido. Depois da mistura ter sido a homogeneizada, o material resultante é misturado com o ligante asfáltico. A borracha de pneus é inserida

como agregado-borracha e vai proporcionar elastômeros sólidos à matriz asfalto-agregado [96]. Há pelo menos três tecnologias bastantes conhecidas para incorporação da borracha como agregados nas misturas asfálticas, podendo citar a *PlusRide*, *Generic Technology* e *Chunk Rubber* [97].

De acordo com CALTRAN [98], um valor aproximadamente de 1 a 3 % de borracha de pneus é utilizado em substituição do agregado mineral que compõe a mistura asfáltica. O mesmo estudo ressalta que esta metodologia compreende que o ligante asfáltico não sofre modificação, mesmo que alguma interação possa ocorrer durante o processo. Specht [91] e Pinheiro [96], que estudaram o desempenho de misturas asfálticas preparadas com adição de borracha de pneus em regiões distintas no Brasil, acreditam que o processo seco deve ser aplicado exclusivamente em misturas asfálticas a quente, evitando o seu uso em misturas a frio. Ghabchi [5] ressalta que existe uma falta de padrões para este método e isso limita o seu uso na indústria de pavimentação asfáltica, embora o processo seco apresente potencial para uso de reciclagem significativa de borracha de pneus em misturas asfálticas.

No entanto, Pais [99] aponta que estudos têm mostrado que misturas do processo úmido são mais consistentes e têm melhor desempenho do que as misturas do processo seco. O processo úmido refere-se à categoria de tecnologias que varia muito em relação às condições de processamento escolhidas [80], mas que garante a interação entre o elastômero e o ligante, fazendo com que as propriedades deste sejam alteradas antes mesmo do acréscimo do agregado mineral [97], [100].

Cada processo de modificação deve ser visto como singular, onde a compatibilidade química entre ligante asfáltico e borracha somados as condições de processo, como o tipo de dispersão, tempo e temperatura, influenciam diretamente nas propriedades do material resultante [101]. Além disso, dependendo do seu processo de fabricação, o asfalto-borracha pode ser estocável ou não. O sistema não estocável é conhecido como *continuous blending*, a sua produção ocorre na própria obra, sendo aplicado imediatamente devido à sua instabilidade [78]. A orientação da norma ASTM D6114 é de que a modificação do asfalto-borracha por *continuous blending* deve-se utilizar uma

menor quantidade de borracha moída (até 10 % em peso) do que o asfalto-borracha estocável (*terminal blending*) [79].

Segundo Ghabchi [5], no *continuous blending*, a mistura (ligante e GTR) é geralmente realizada em altas temperaturas (de 175 a 190°C), entre 30 a 60 min, de modo a garantir o intumescimento do GTR e a reação física adequada (Figura 2.12). Subsequentemente, o ligante modificado é bombeado para uma usina de asfalto como ligante asfáltico comum, para produção de misturas asfálticas.



Figura 2.12 – Processo *continuous blending* [98].

O sistema estocável, conhecido como *terminal blending*, é produzido em um terminal de asfalto que tem agitação contínua, mantendo as partículas de borracha suspensas na matriz do asfalto [78], como mostra a Figura 2.13. A tecnologia possibilita que o asfalto-borracha seja armazenado e transportado para o local de aplicação. Geralmente, a mistura é preparada com teor de borracha moída que varia entre 15 e 22 % em peso, e que tenha um menor tamanho de partícula [100]. Adota-se parâmetros de processamento como altas temperaturas e altas taxas de cisalhamento, de maneira que a borracha de pneu tenha interação com as moléculas do ligante asfáltico [78].

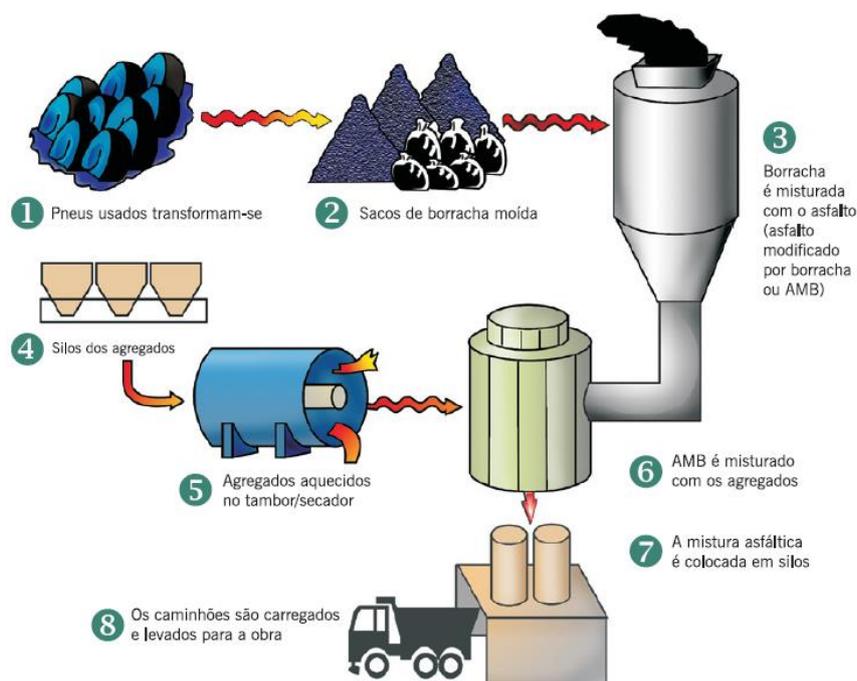


Figura 2.13 – Desenho esquemático do processo úmido *terminal blending* (mistura estocável) [78].

Há ainda a produção de asfalto-borracha utilizando o processo imediato, também conhecido como "*just in time*" ou não estocável, resulta em um inchamento superficial da borracha nos maltenos do CAP, não havendo desvulcanização/despolimerização da borracha, e a agitação é realizada em baixo cisalhamento. Há ainda o asfalto-borracha híbrido (*ground tyre rubber hybrid* – GTRH), uma mistura de asfalto-borracha *terminal blending* com polímeros, como SBS ou outros [78].

Em concordância, Lo Prest [68] e Camargo [97] comentaram que diferentes estudos têm mostrado que a interação entre o ligante e a borracha em altas temperaturas costuma ser de natureza física, o que inclui dois processos simultâneos: o intumescimento das partículas GTR, que ocorre quando os componentes leves do ligante penetram na borracha e levam ao aumento do volume das partículas; e à digestão parcial da borracha no ligante, acontece quando ocorre degradação parcial da borracha, levando a um aumento na viscosidade, e a formação de estruturas de gel. O desempenho aprimorado do ligante modificado, como tem sido visto, é diretamente influenciado pela interação entre a borracha moída e o ligante asfáltico. A Figura 2.14 mostra a

consistência do asfalto-borracha após o processo de modificação com 15 % de GTR, realizado em laboratório.

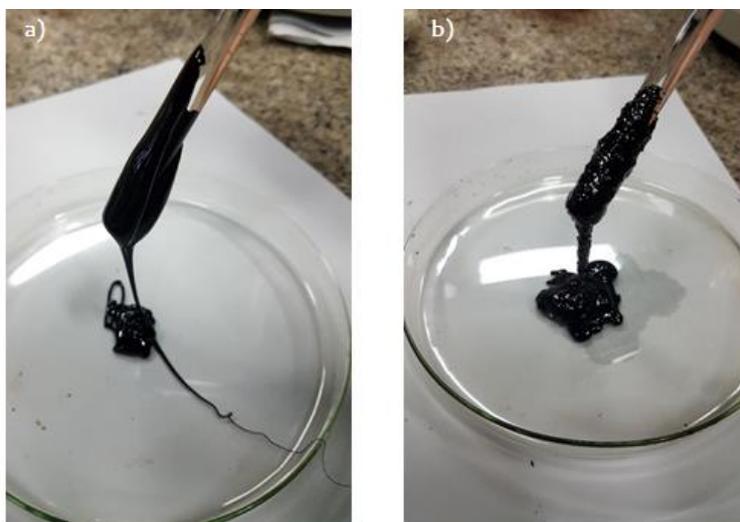


Figura 2.14 – Registro fotográfico do (a) ligante asfáltico convencional; (b) ligante asfáltico modificado com borracha de pneus em laboratório.

Os pavimentos asfálticos que usam ligantes modificados com borracha de pneus através do processo úmido mostram-se eficazes, inclusive em substituição a outros polímeros [5]. Ao adicionar borracha de pneus, aumenta-se a viscosidade do ligante e isso permite que mais betume seja incorporado as misturas betuminosas. Em seus estudos de revisão bibliográfica, Lo Presti *et al.* [68], [80] e Sienkiewicz *et al.* [90] destacaram diferentes pesquisas que ressaltaram que o processo úmido leva as misturas terem propriedades mecânicas aprimoradas, como maior resistência à fadiga e ao desgaste. Por se tratar de uma mistura asfáltica “emborrachada” ou mais pegajosa em relação asfalto convencional, isso a torna uma mistura mais difícil de produzir, transportar e aplicar/compactar [68]. Situações adversas no processo úmido, como adaptação de equipamentos especializados, alto custo, alto consumo de energia e à falta de estabilidade ao armazenamento em altas temperaturas, dificultam a sua aplicação [68], [90]. No entanto, dentre as vantagens do uso do asfalto-borracha está associada ao aumento da quantidade de ligante que se consegue incorporar à mistura betuminosa, o que vai levar ao aumento da vida útil do pavimento asfáltico [79], [99].

### 2.6.1 Aspectos que influenciam a interação asfalto-borracha

No momento em que a GTR é misturada com ligante asfáltico em altas temperaturas, as propriedades deste sofrem alterações em decorrência das mudanças físicas e composicionais, resultando em um ligante modificado com propriedades significativamente diferentes. É uma mistura heterogênea constituída por uma fase líquida (meio de dispersão) e sólida, que representa a matriz do ligante asfáltico, composta pelas partículas de borracha intumescidas dispersas nesse meio [89].

Embora a mistura entre o ligante asfáltico e a borracha seja comumente apontado como um processo físico, há a ideia de uma interação química entre ambos materiais, o asfalto e a borracha não são totalmente independentes entre si, influenciando um ao outro. A borracha de pneus, embora seja uma mistura bastante complexa, tem natureza química semelhante à do ligante, cuja formação é de hidrocarbonetos [102]. Assim, o mecanismo de interação entre a borracha moída e o ligante tem um papel importante, e por isso deve ser mais bem compreendido [103].

Alguns autores, como Lesueur [84], Peralta [82], Ghavibazzo *et al.*[104], Ren *et al.* [103], dedicaram-se a estudar o processo de interação entre borracha de pneus e asfalto, bem como o mecanismo de modificação. Os principais mecanismos responsáveis pelo processo de interação borracha/asfalto são: o intumescimento da borracha e a degradação do material, que ocorrem tanto na desvulcanização quanto na despolimerização, com a cisão das ligações presentes na cadeia principal [89], [105]. Como resultado da desvulcanização, as partículas de borracha na mistura de asfalto desintegram-se parcialmente e dissolvem-se no asfalto líquido. Esta dissolução afeta as propriedades reológicas da mistura asfáltica, podendo também afetar a sua trabalhabilidade e desempenho[90]. A despolimerização da borracha durante o processamento da mistura de asfalto resulta no aumento da viscosidade do betume, uma vez que a borracha passa a ser dissolvida na fase líquida do ligante, entretanto, não melhora o desempenho do asfalto-borracha [106].

O intumescimento pode ser compreendido como um processo físico que se desenvolve em quatro estágios [107], [108]. Inicialmente, as partículas da

borracha intumescem por absorção das frações leves do asfalto. Em seguida, com o aumento do tempo de interação e da alta temperatura, constrói-se uma estrutura semelhante a um gel em volta da partícula de borracha e a fração leve penetra gradualmente na rede elastomérica buscando um estado de equilíbrio. Caso o tempo se estenda, e devido as altas temperaturas, a rede polimérica atinge o estado de equilíbrio e, então, sucederá a desvulcanização e/ou despolimerização da borracha que passa a formar moléculas de menor massa molar, como mostra a representação da Figura 2.15.

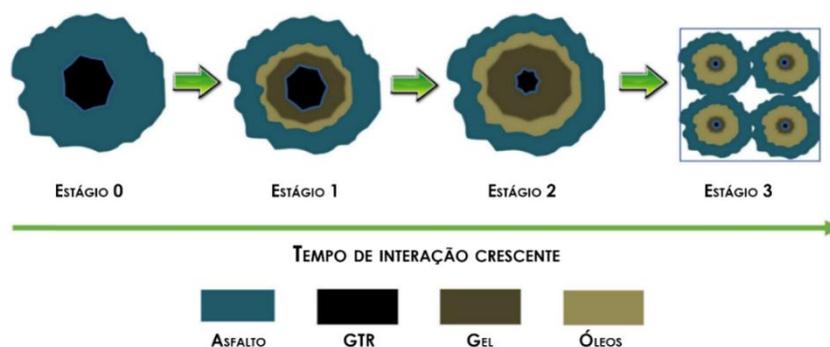


Figura 2.15 – Os estágios de interação do asfalto modificado com GTR [107].

Na maioria dos casos, o intumescimento e a degradação da borracha ocorrem simultaneamente [108]. Posteriormente acontece a desintegração parcial e a dissolução da GTR na fase líquida do ligante, com isso reduzindo a viscosidade do ligante modificado por borracha [84], [108], [109]. A Figura 2.16 é um desenho elucidativo de como ocorre o processo de interação borracha e betume em altas temperaturas.

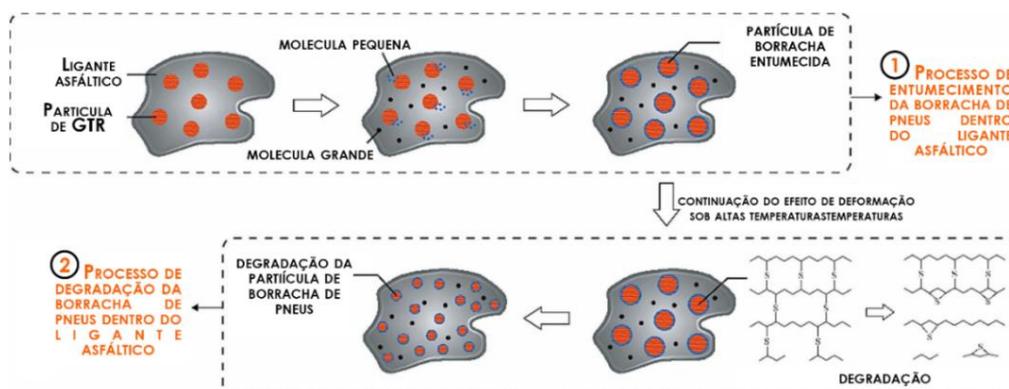


Figura 2.16 – Processo de inchamento e de degradação da borracha de pneus dentro do ligante asfáltico [108].

Ressalta-se que os parâmetros de processamento da mistura (asfalto + borracha) influenciam na interação entre borracha e asfalto. Segundo Abdelrahman e Carpenter [110], em baixas temperaturas, é predominante o intumescimento das partículas de borracha pela absorção das frações mais leves do asfalto, enquanto que em temperaturas muito altas, a despolimerização e desvulcanização de partículas GTR se sobrepõem. Yao *et al.* [108] notaram que em altas temperaturas ocorre a dissolução de BN, borracha sintética, negro de fumo e carga inorgânica, porém em temperaturas mais baixas (180°C) do que as temperaturas convencionais de asfalto-borracha, a rede reticulada do GTR também começa a se degradar, uma vez que houve a dissolução parcial BN. Além disso, foi relatado por Ren *et al.* [103] que o grau de degradação da borracha de pneus promove a formação de grupos hidroxilas livres, aldeídos, ácidos carboxílicos e ésteres, enquanto o processo intumescimento aumenta a massa molar média do ligante asfalto-borracha.

No entanto, tanto as condições de mistura quanto as características intrínsecas da GTR desempenham um papel crucial na extensão do intumescimento e dissolução na matriz asfáltica [103], [104], [110]. Partículas de borracha de menor tamanhos aceleram a taxa de expansão contínua, que por efeito eleva a viscosidade e reduz o tempo necessário para o entumescimento, enquanto que partículas maiores apresentam variações de volume mais pronunciadas após o mesmo período de interação com o ligante, beneficiando as propriedades do asfalto-borracha em altas temperaturas [104], [110], [111].

Em seu estudo, Wang *et al.* [107] puderam perceber que a diminuição do tamanho das partículas de borracha levou ao inchaço mais rápido e ao estado de equilíbrio mais precoce durante o processo de interação borracha/asfalto. Ren *et al.* [103], quando avaliaram a influência do tamanho da partícula de borracha no processo de interação borracha e asfalto, consideraram que o aumento da viscosidade está relacionado a dois fatores: maior área de superfície específica e ao atrito entre partículas de borracha. Nesse mesmo estudo, eles afirmaram que o desempenho do asfalto-borracha tende a ser melhor quando há alto grau de intumescimento da borracha, com o mínimo de degradação da GTR possível.

Há relatos de diferentes fenômenos que podem ocorrer durante a interação borracha/asfalto e que afetam desde a mudança de comportamento, quando o ligante asfáltico deixa de ser newtoniano, até na engenharia. Heitzman *apud* Faxina [89] mostrou que a adição de 15 % de borracha em peso no ligante asfáltico levou a mudanças em suas propriedades reológicas, sendo possível ver que a viscosidade do asfalto-borracha a altas temperaturas aumenta em dez ou mais vezes. Sienkiewicz *et al.*[90], em seu estudo, mostraram que há estudo em que comentam que a proporção de partículas de borracha expandida representa 40 % ou mais do volume total do asfalto-borracha. Além disso, a degradação da borracha durante o processamento da mistura (GTR + asfalto) tem também papel importante, pois afeta significativamente os comportamentos reológicos e de envelhecimento do ligante-borracha [12].

No geral, o processo de interação entre a borracha e o asfalto resulta em mudanças na microestrutura e nas propriedades físico-químicas e reológicas do material resultante. O tratamento dado a GTR antes da incorporá-la ao ligante asfáltico pode influenciar numa melhor interação e afinidade com o ligante asfáltico, promovendo uma melhor adesão e dispersão dos componentes [107]. Isso ocorre porque a superfície da borracha desvulcanizada apresenta uma maior reatividade devido à exposição de grupos funcionais e sítios ativos resultantes da quebra das ligações cruzadas, formando interfaces melhores com a matriz asfáltica, o que pode facilitar a interação da borracha com o ligante, permitindo uma maior absorção de energia e deformação, ajustando assim as propriedades dos compostos resultantes para diversas aplicações [66], [67], [112].

Portanto, o tratamento na GTR é uma abordagem que se mostra promissora para potencializar a interação e a compatibilidade entre a borracha e o ligante. Se a interação entre os materiais não for otimizada, podem ocorrer problemas de adesão e coesão na mistura, afetando sua qualidade e desempenho. A compreensão e manipulação das propriedades do ligante asfáltico, juntamente com a otimização da interação entre borracha e asfalto são essenciais para a melhoria das propriedades do asfalto-borracha e,

consequentemente, para o desenvolvimento de pavimentos mais duráveis e sustentáveis.

Com o crescente interesse em explorar o processo de tratamento da borracha e sua aplicação como modificador do ligante asfáltico, tem havido um aumento significativo na quantidade de pesquisas nessa área [12], [113], [114]. entre as diversas tecnologias de tratamento em investigação, destacam-se a termomecânica [115], mecanoquímica [116], ultrassônica [117], térmica [12], biológica [118], entre outras. Esses estudos têm indicado que a borracha tratada (dGTR) tem potencializado a interação do ligante com a borracha, resultando em melhorias de compatibilidade e desempenho. Por exemplo, pesquisas como a de Abdelrahman e Carpenter [110] demonstraram uma redução na viscosidade do asfalto-borracha mediante o uso do processo termomecânico com extrusora de dupla rosca, acompanhada de melhorias no desempenho em altas temperaturas.

Comparativamente a outros métodos, o processo termomecânico com extrusora de dupla rosca geralmente demanda menos tempo de processamento, aumentando não apenas a eficiência, mas também promovendo economia de energia [13], [14]. Além disso, a capacidade dessas extrusoras em processar grandes volumes de material de forma contínua é crucial para operações industriais de grande escala, permitindo atender de maneira eficiente e oportuna às demandas do mercado [15], [16]. Essa capacidade de produção em escala industrial se torna uma vantagem competitiva significativa para indústria de pavimentação, uma vez que permite que as empresas atendam às necessidades do mercado de forma eficiente e oportuna.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Fluxograma da metodologia

O fluxograma da Figura 3.1 descreve as principais etapas do desenvolvimento do presente trabalho.

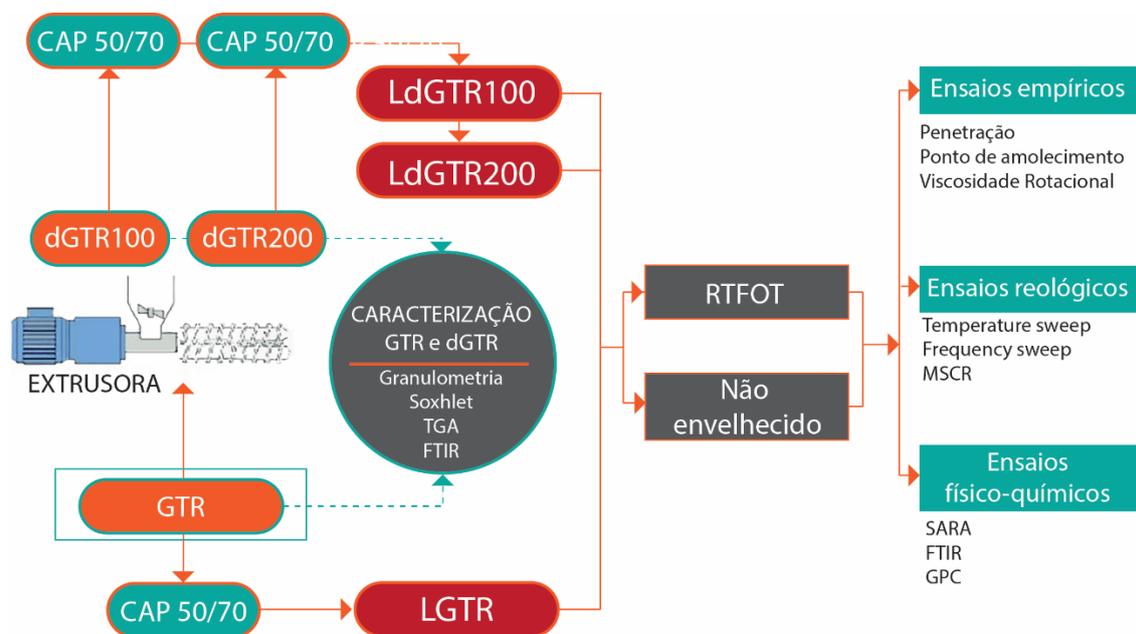


Figura 3.1 – Fluxograma de metodologia adotada para o desenvolvimento do projeto, que seguiu as seguintes etapas: (I) A borracha de pneus moída (GTR) é processada em uma extrusora, resultando em dois tipos de borracha tratada, dGTR100 e dGTR200. (II) GTR, dGTR100 e dGTR200 são incorporadas ao ligante asfáltico CAP 50/70 em diferentes proporções (15, 20 e 25 % em peso do ligante), gerando as amostras LGTR, LdGTR100 e LdGTR200. (III) São caracterizadas GTR, dGTR100 e dGTR200. (IV) As amostras de asfalto-borracha e ao ligante puro são submetidas ao ensaio RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*). Depois, o material envelhecido é usado para o ensaio MSCR. (V) São realizados ensaios físico-químicos e reológicos no ligante puro e nos asfaltos-borracha.

## **3.2 Especificações dos materiais**

### **3.2.1 Borracha de pneus moída – *Ground Tire Rubber (GTR)***

A borracha de pneus moída (GTR), sendo uma mistura de borracha de pneus de automóveis e caminhões, foi fornecida pela LGF Recicla, empresa recicladora de materiais de compostos de borracha, localizada no município de Araras, em São Paulo.

A borracha LGF Recicla é composta por partículas passantes na peneira #30 e retidas na peneira #200 (0,5 a 0,075 mm). As frações foram obtidas por peneiramento do material recebido da LGF Recicla e tem como peneiras de controle, norma ASTM D6544, que trata da granulometria de borrachas vulcanizadas recicladas.

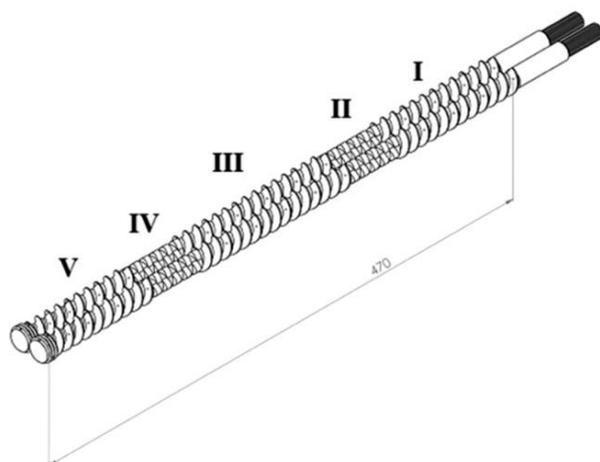
### **3.2.2 Ligante asfáltico puro**

O ligante asfáltico com penetração 50/70 (1/10 mm) e classificado como CAP 50/70 foi usado no presente estudo como ligante base, sendo identificado como ligante puro. O ligante asfáltico é oriundo do processamento do petróleo proveniente do Campo Fazenda Alegre no estado do Espírito Santo e refinado pela Petrobras/Lubnor em Fortaleza.

## **3.3 Métodos**

### **3.3.1 Borracha pulverizada e parcialmente desvulcanizada (dGTR) por extrusão no estado sólido (SSSE)**

Para o processo de pulverização e desvulcanização parcial dos resíduos de borracha de pneus, adotou-se uma extrusora dupla rosca co-rotacional e interpenetrante APV *Baker Perkins Equipment and Systems*, modelo MP-19TC, com diâmetro de parafuso de 19 mm e relação comprimento/diâmetro de 25 para execução do processo SSSE. A Figura 3.2 apresenta o perfil e as dimensões dos parafusos da extrusora.



**Seção I (Zona de Condução I):** Primeira zona de transporte formada por quatro elementos. Cada um desses elementos tem comprimento de 30 mm;

**Seção II (Zona de Malaxagem I):** Primeiro bloco de malaxagem com dez pás, de 10 mm de comprimento cada, dispostas em ângulo escalonado de 90°;

**Seção III (Zona de Condução II):** Segunda zona de transporte formada por cinco elementos de 30 mm de comprimento cada;

**Seção IV (Zona de Malaxagem II):** Segundo bloco de malaxagem com dez pás. Cada pá tem comprimento individual de 5 mm, dispostas em ângulo escalonado de 90°;

**Seção V (Zona de Condução III):** Última zona de transporte. São dois elementos cujo diâmetro mede 30 mm cada e dois elementos de condução de 20 mm de comprimento cada, totalizando 100 mm.

Figura 3.2 – Desenho e descrição do perfil da rosca dupla corrotacional e interpenetrante adotada no processo SSSE [16].

Para este estudo, foi escolhida metodologia adotada por Tozzi [16] com adaptações. Sendo, assim, foram empregados os elementos de malaxagem defasados em ângulo de 90°, arranjados a produzir um fluxo neutro, que apresenta baixa condução e alto cisalhamento, implicando em alta solitação mecânica nas partículas do elastômero durante o processo de SSSE [17], [72]. É importante ressaltar que o ângulo entre os discos dos elementos de malaxagem influencia o grau de transporte e cisalhamento.

Conforme apresentado na Tabela 3.1, foi admitida uma única passagem do material pela extrusora e, com interesse em investigar a influência do parâmetro de temperatura, foram escolhidas duas diferentes temperaturas do barril, sendo 100 e 200 °C. Ressalta-se que as temperaturas de todas as zonas da extrusora foram sempre equivalentes, e os demais parâmetros de extrusão, como vazão de alimentação (1,2 kg/h) e velocidade de rotação da rosca (100 rpm), mantiveram-se constantes.

Tabela 3.1 – Classificação da borracha e condições de temperatura da extrusora.

Amostra	Temperatura da extrusora (°C)	Nº de passagens pela extrusora
dGTR100	100	1
dGTR200	200	1

### 3.3.2 Classificação Granulométrica

A classificação granulométrica foi realizada de acordo com a norma ASTM D5644 com adaptações. Esta norma é utilizada para classificação da granulometria do resíduo de borracha de pneus vulcanizado e desvulcanizado por peneiramento.

A distribuição do tamanho de partícula foi avaliada em condições secas, submetendo cada coluna de peneiras a uma intensa agitação mecânica, utilizando um agitador mecânico da marca Vibrotech, modelo CT – 025, num período de 15 minutos, com interesse de mitigar os efeitos eletrostáticos de polarização que ocorrem na presença de material muito fino.

Ao todo, foram usadas seis peneiras com aberturas distintas, respeitando a ordem sequencial da peneira de maior abertura por milímetro até aquela de menor abertura, como descreve a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Peneiras adotadas para classificação granulométrica.

# Peneira (mesh)	9	14	32	65	170	200
Abertura da peneira (mm)	2,36	1,18	0,5	0,212	0,090	0,0075

### 3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada para observar a morfologia do resíduo da borracha antes e após o processo SSSE. Assim, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI Inspect S 50, operando a 10 kV. As amostras foram recobertas com ouro. Foram realizadas três ampliações, sendo de 500x, 1.000x e 2.500x.

### 3.3.4 Extração de solúveis em Soxhlet

O percentual da fração gel das borrachas vulcanizada (borracha de pneus moída – GTR) e desvulcanizadas (borracha de pneus moída tratada por SSSE à 100°C - dGTR100; e borracha de pneus moída tratada por SSSE à 200°C - dGTR200) foi determinado por meio da técnica da extração de solúveis, utilizando o aparelho Extrator Soxhlet.

Para análise adotou-se a norma ASTM 6725. O ensaio foi feito em triplicatas de amostras com 0,3g. O material foi colocado em um papel filtro qualitativo, e em seguida no extrator Soxhlet acoplado a um condensador e um balão volumétrico, onde foi imergido em tolueno. As amostras ficaram imersas no solvente durante 24 horas e ambiente escuro, sendo posteriormente secas em estufa a vácuo. A determinação da fração gel de cada amostra foi obtida pela Equação 3.1:

$$\%G = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \quad (3.1)$$

Onde:

% G – corresponde a porcentagem de gel na amostra;

$m_i$  – corresponde a massa inicial da amostra, antes da extração;

$m_f$  – corresponde massa final da amostra, após extração e secagem.

### 3.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para identificar os principais componentes da borracha e determinar o volume de cargas presente, de modo a inferir sobre o comportamento de degradação do material. As medições das amostras foram feitas usando o equipamento TA Instruments, modelo Q50. A massa de cada amostra variou entre 10 e 12mg. Para realização do ensaio, as amostras foram aquecidas de 20 até 500 °C à taxa de 20 °C/min com fluxo de nitrogênio de 50 mL/min (atmosfera inerte) e de 500 até 800 °C à taxa de 10 °C/min com fluxo de oxigênio de 50 mL/min (atmosfera oxidativa).

### 3.3.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A identificação dos grupos funcionais presentes nas borrachas de pneus moída (GTR) e nas amostras desvulcanizadas (dGTR), assim como do ligante puro e dos asfaltos-borracha (LGTR, LdGTR100 e LdGTR200) foi realizada por meio da Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). EM particular, nos ligantes asfálticos, o estudo tem o interesse em analisar possíveis mudanças na composição química do asfalto-borracha após a incorporação das borrachas na matriz asfáltica. As amostras foram analisadas em pastilha de KBr no modo de transmissão e os espectros foram apresentados em absorbância. O ensaio foi realizado empregando-se o espectrômetro FTIR-8300, da marca Shimadzu IR-Prestige-21, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , na faixa de números de ondas entre  $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3.7 Preparação das amostras de ligante modificado com borracha de pneus

As composições de asfalto-borracha foram preparadas no Laboratório de Ligantes Asfálticos, do Centro de Tecnologia de Asfalto (CT Asfalto), da Universidade Federal do Ceará. Foi usado um misturador de alto cisalhamento da marca Silverson, modelo L4RT (Figura 3.3).



Figura 3.3 – Misturador Silverson, modelo L4RT.

Para modificação do betume foram usados três tipos de borracha de pneus: borracha de pneus moída em temperatura ambiente (*ground tire rubber - GTR*), borracha desvulcanizada por SSSE à 100°C (dGTR100) e borracha desvulcanizada por por SSSE à 200°C (dGTR200). Além disso, o betume foi modificado em três diferentes teores percentuais de borracha, que correspondem a 15, 20 e 25 % em peso do ligante. Ao todo, foram preparadas nove amostras como demonstrado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Percentuais de materiais constituintes dos ligantes modificados.

ID amostra	Porcentagem de componentes	
	% Borracha	% CAP 50/70
LGTR(15)	15	85
LdGTR100(15)	15	85
LdGTR200(15)	15	85
LGTR(20)	20	80
LdGTR100(20)	20	80
LdGTR200(20)	20	80
LGTR(25)	25	75
LdGTR100(25)	25	75
LdGTR200(25)	25	75

Para o processo de modificação com as borrachas vulcanizada (GTR) e desvulcanizadas (LdGTR100 e LdGTR) em diferentes percentuais, inicialmente, o ligante asfáltico base foi aquecido, pesado e vertido no béquer. Na sequência, o béquer com o ligante foi levado para o misturador de alto cisalhamento e mantido em manta aquecedora, para condicionamento térmico das misturas durante todo o processamento.

A temperatura foi medida por meio de um controlador de temperatura externo, o qual é conectado a um sensor que permanece imerso na mistura fixado a uma haste de apoio. O tempo de processamento foi contado somente quando a temperatura estava estabilizada. Os parâmetros adotados para processamento da mistura foram rotação de 3.000 rpm, temperatura de 170°C e tempo de processamento de 60 minutos.

### 3.3.8 Ensaio de envelhecimento de ligante asfáltico a curto prazo

O envelhecimento do ligante asfáltico ocorre em duas etapas distintas, sendo identificado como envelhecimento a curto prazo, ou envelhecimento oxidativo, processo causado pela perda de compostos voláteis, que ocorre principalmente na fase de usinagem, estocagem e aplicação da mistura asfáltica; e envelhecimento a longo prazo, caracterizado principalmente pelo tempo de serviço do pavimento asfáltico.

Para atender a metodologia *SUPERPAVE* para determinação das propriedades reológicas, o envelhecimento a curto prazo foi simulado em estufa de filme fino rotativo (*Rolling Thin Film Oven test – RTFOT*) da marca Despatch, modelo RTFOT, no Laboratório de Ligantes do Centro de Tecnologia de Asfalto N/NE, vinculado a Universidade Federal do Ceará.

O ensaio seguiu as indicações preconizadas pela norma ASTM D2872. A simulação do envelhecimento dos ligantes foi realizada a uma temperatura de 163°C, durante 85 minutos, com amostras de 35g ( $\pm 1$ g) já aquecidas, em rotação e submetidas à aplicação de jatos de ar a cada 3 ou 4 segundos, conforme a norma estabelece.

### 3.3.9 Testes básicos dos ligantes asfálticos

#### *Penetração*

No contexto das especificações de grau de pavimentação no Brasil, o teste fundamental é o ensaio de penetração, que é um teste normatizado pela ASTM D5 - EN 1426. O referido ensaio consiste em medir a profundidade, expressa em décimos de milímetros, em que a agulha de massa padronizada penetra numa amostra de ligante asfáltico com volume padronizado. Por exemplo, um ligante asfáltico com grau de penetração 70/100 indica que ele tem um valor de penetração a 25 °C que varia de 70 a 100 em unidades de 1/10 mm.

A norma especifica que a agulha, com massa de 100g (padronizada), deve penetrar por 5 segundos de carregamento à temperatura de 25°C. Em cada amostra, três medidas individuais de penetração, em pontos distintos, foram realizadas. É feita uma média aritmética dos três valores. Sob essas condições, os valores típicos para ligante asfáltico com grau de pavimentação variam entre

15 e 200 1/10 mm. Quando o valor de penetração for inferior a 30 em unidades de 1/10 mm, o betume é geralmente considerado rígido. Por outro lado, se os valores de penetração forem superiores a 100 1/10 mm, o material analisado pode ser compreendido como betume macio. Todo o procedimento foi realizado em duplicata.

#### *Ponto de amolecimento*

O ensaio de Ponto de Amolecimento, comumente conhecido como “ensaio anel e bola”, trata-se de um ensaio empírico e é amplamente utilizado na indústria de pavimentação para avaliar as propriedades dos ligantes asfálticos e determinar sua adequação para uso em diferentes tipos de pavimentos [78]. A montagem experimental (ASTM D36) [119] para esse procedimento consistiu na preparação de duas amostras de ligante asfáltico (Puro, LGTR, LdGTR100 e LdGTR200) condicionadas cada uma em um anel metálico padronizado.

Um sistema, contendo dois aneis e um suporte, foi montado. Todo conjunto foi colocado em um béquer com água a uma temperatura inicial baixa. No centro dos aneis preenchidos com amostra de ligante foi colocada uma bola de aço padronizada de acordo com a norma ASTM D36 [119]. A temperatura foi então aumentada a uma taxa de 5°C/min, de modo que provoque alteração na característica do ligante asfáltico. No instante em que o ligante asfáltico atinge uma temperatura no qual não mais resiste ao peso da bola de aço, deformando-se a tal ponto que entra em contato com a placa do fundo do conjunto padrão do ensaio (altura de 25 mm), é definido a temperatura de amolecimento. O ensaio é conduzido com duas amostras do mesmo material. Se a diferença de temperatura entre as duas amostras exceder 2°C, o ensaio deve ser refeito. Todo o procedimento foi realizado em duplicata.

#### **3.3.10 Cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama**

A técnica de cromatografia em camada com detecção por ionização de chama é frequentemente utilizada na identificação e teor das frações do ligante asfáltico (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos).

O método latroscan, técnica analítica utilizada para separar e identificar componentes presentes no ligante asfáltico foi utilizado no presente trabalho. Pelo ensaio é possível realizar a separação dos constituintes solúveis presentes nos resíduos pesados de petróleo, como o CAP. Esse processo envolve a utilização prévia de n-heptano para a precipitação dos asfaltenos, seguida da separação dos componentes em colunas capilares com sílica ou alumina como meio de adsorção. Assim, foi usado para determinação do teor de frações do ligante puro e dos asfaltos-borracha (LGTR(20), LdGTR100(20) e LdGTR200(20)), o equipamento IATROSCAN MK-6 com sistema de detecção por ionização de chama, fluxos de H<sub>2</sub> de 160 mL/min e fluxo de ar de 2 mL/min, sensibilidade de 50 mV e velocidade de varredura de 30 s/rod. Foram preparadas soluções de 0,8 % m/v de cada amostra. As determinações foram feitas em triplicata.

Alíquotas de 1 µL foram aplicadas em *rods* de quartzo revestidos por uma fina camada de sílica, utilizando uma seringa. Na sequência, o suporte contendo os *rods* foi colocado em cubas contendo fases móveis de polaridades crescentes: n-hexano, tolueno e diclorometano: metanol na proporção de 57:3. Cada cuba apresentou tempos de eluição de 40, 15 e 3 minutos, respectivamente. Após cada eluição, o suporte contendo os *rods* foi submetido a um forno sob temperatura de 150°C por 2 minutos, de modo a garantir a completa evaporação dos solventes. A posterior, as frações foram quantificadas pelo equipamento latroscan.

### **3.3.11 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)**

A análise da massa molar e da distribuição do tamanho de partículas dos componentes presentes no ligante puro e nos ligantes modificados com 25 % de borracha em peso, nomeadamente, ligante puro, LGTR(25), LdGTR100(25) e LdGTR200(25), foi feita através da Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). Além da separação e da identificação dos componentes de uma amostra com base em sua distribuição de tamanho molecular, pela análise GPC é possível estabelecer ligações entre o peso molecular e o desempenho do ligante asfáltico.

Para isso, utilizou-se um cromatógrafo Shimadzu LC-20AD com detector RID-10A de índice de refração, sendo operado a 40°C. Além disso, foi usada uma coluna Phenomenex do tipo Phenogel LINEAR/MIXED 5 $\mu$  (7,8 x 300 mm) empacotada com o copolímero estireno-divinilbenzeno (SDVB). Como fase móvel, utilizou-se o tetrahidrofurano (THF) com fluxo de 1,0 mL/min e volume de amostra injetado de 20  $\mu$ L.

A curva de calibração foi elaborada com soluções de poliestireno em THF com uma concentração de 0,1 % (m/v), empregando padrões com massas molares de 725 x 953; 2,23 x 10<sup>3</sup>; 4,71 x 10<sup>3</sup>; 2,57 x 10<sup>4</sup> g/mol. Cerca de 8mg/mL de cada amostra foram preparados em THF. A equação obtida a partir da curva de calibração foi:  $\text{Log } M_w = 7,23 - 0,57V_e$ , onde  $V_e$  corresponde ao volume de eluição em mL. O coeficiente de correlação linear foi de 0,99. Além disso, foi produzido um cromatograma fornecendo informações sobre o tempo de retenção e a distribuição de cada família presente na amostra.

Baseado em estudos anteriores, como Kim *et al.* [120], Doh *et al.* [121], Kim *et al.* [122] e Zhang *et al.* [123], o perfil cromatográfico de todas as amostras do presente estudo (Puro, LGTR(25), LdGTR100(25) e LdGTR200(25)) foi dividido em treze partes iguais, que formam ao todo três seções com base no peso molecular dos eluentes: tamanho molecular grande (LMS), tamanho molecular médio (MMS) e tamanho molecular pequeno (SMS). Cada seção do perfil cromatográfico corresponde a faixa de 1 a 5 (LMS), de 6 a 9 (MMS) e de 10 a 13(SMS). A Figura 3.4 apresenta um modelo de um cromatograma típico de um ligante asfáltico. Trata-se de uma área total em que representa as moléculas do asfalto injetadas no sistema GPC.

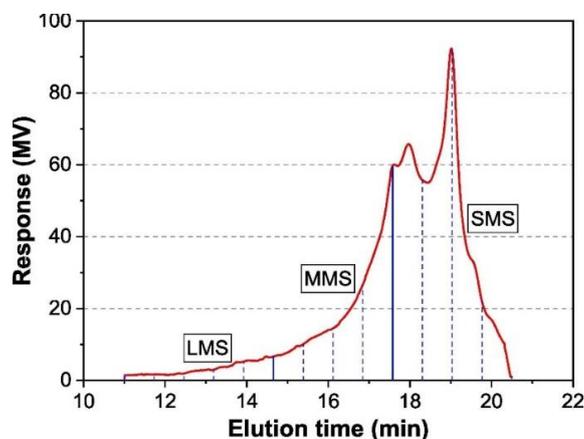


Figura 3.4 – Modelo de cromatograma típico de ligante asfáltico [123].

### 3.3.12 Ensaios reológicos

#### 3.3.12.1 Viscosidade Rotacional

O ensaio de viscosidade rotacional é uma ferramenta útil para avaliar às propriedades de fluxo e deformação do ligante asfáltico sob diferentes condições de temperatura e esforço de cisalhamento, sendo amplamente utilizado pela indústria de pavimentação e construção civil. Para este estudo, o ensaio foi realizado por meio do viscosímetro rotacional *Brookfield*, modelo DVII+, acoplado a um controlador de temperatura THERMOSEL (Figura 3.5). Obedecendo a orientação da ASTM D 4402-06, foram utilizados os *spindle 27* (para determinar a viscosidade do ligante puro) e *spindle 21* ( para determinar as viscosidades dos asfaltos-borracha), de modo a obter o torque necessário, quando a haste estiver girando em uma velocidade e temperatura constante sob várias taxas de cisalhamento. A determinação da viscosidade foi feita pela média aritmética dos resultados.



Figura 3.5 – Viscosímetro rotacional *Brookfield*, modelo DVII+.

O ensaio foi realizado nas temperaturas de 135, 150 e 177°C, cujas temperaturas correspondem a faixa temperatura de usinagem, armazenamento e transporte e compactação do asfalto. A norma ASTM D 4402-06 sugere considerar apenas as medidas de viscosidade cujas leituras de torque estejam entre 10 e 98 %. A viscosidade sendo determinada na temperatura de 135°C permite determinar as temperaturas de usinagem e de compactação das

misturas asfálticas, de acordo com a norma ASTM D 2493-09. Foram feitas duas repetições do ensaio por temperatura, para cada amostra.

### 3.3.12.2 Ensaio reológico do ligante asfáltico realizado por Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR)

O teste oscilatório de cisalhamento dinâmico foi realizado no reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), modelo AR 2000 da *TA Instruments* para obter o módulo complexo ( $G^*$ ), que corresponde a rigidez do material; e o ângulo de fase ( $\delta$ ), que avalia a razão entre a resposta elástica e a viscosa durante o processo de cisalhamento, das amostras ligante puro, LGTR, LdGTR100 e LdGTR200, em diferentes teores de borracha de pneus, não envelhecidos. Duas réplicas foram testadas para cada amostra, sendo adotado o valor médio.

Pelo DSR, utilizando placas paralelas de 25 mm de diâmetro e *gap* de 1mm, foi realizado o ensaio de Varredura de Temperatura, na faixa de temperatura entre 52 e 88°C, com um incremento de 6 °C. As curvas mestras de  $G^*$  e de  $\delta$  foram construídas a partir de testes de Varredura de frequência nas amostras ligante puro, LGTR, LdGTR100 e LdGTR200. A amplitude de deformação para os testes de varredura de frequência estava dentro da resposta viscoelástica linear dos ligantes. As frequências de teste foram definidas entre 0,1 e 160 rad/s. Três etapas são necessárias para compor a curva mestra: (a) usando placas paralelas de 8mm de diâmetro e *gap* de 2mm, o ensaio foi realizado nas temperaturas de 4, 16, 28 e 40°C; (ii) para realização dos ensaios em maiores temperaturas (entre 52 e 88°C), com incremento de 6°C, foi usado placas paralelas de diâmetro de 25 mm e *gap* de 1mm; (iii) modelo sigmoidal foi usado para construir a curva mestre de módulo complexo e o princípio de superposição tempo-temperatura (TTSP) foram usados para construir as curvas mestra de  $G^*$ ,  $\delta$ , usando 25 °C como temperatura de referência.

### 3.3.12.3 Ensaio reológico de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR)

O ensaio de fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR) avalia o desempenho do ligante modificado com polímero em alta temperatura, e a resistência à deformação permanente de ligantes asfálticos pode ser prevista. Para realização do ensaio MSCR é usada amostra de ligante asfáltico envelhecimento a curto prazo (RTFOT).

Neste caso, as amostras de ligante puro e ligantes modificados envelhecidas a curto prazo (RTFOT) foram submetidas ao ensaio MSCR utilizando o reômetro de cisalhamento dinâmico da *TA Instruments* modelo AR 2000, com geometria de placas paralelas de 25 mm e gap de 1 mm entre as placas [124], nas temperaturas de 58, 64, 79, 82°C.

O ensaio foi realizado sob tensão controlada de acordo com a norma ASTM D7405-20, que especifica que o tempo de execução da carga aplicada sob a amostra é de 1s seguido por um período de recuperação de 9s. Para cada tensão, foram realizados dez ciclos de fluência e recuperação em cinco temperaturas de ensaio (58, 64, 70, 76 e 82°C).

Uma tensão de 0,1 kPa foi aplicada nos dez primeiros ciclos de carregamento. Na sequência, aplicou-se a tensão de 3,2 kPa em mais dez ciclos de fluência e recuperação, sendo registrado: (1) início do período de fluência de cada ciclo ( $\epsilon_0$ ), no tempo 0 segundo; (2) final do período de fluência de cada ciclo ( $\epsilon_c$ ), no tempo de 1 segundo; e, por fim, período de recuperação de cada ciclo ( $\epsilon_r$ ), no tempo de 10 segundos.

Os valores de deformação obtidos em cada fluência e recuperação foram calculados individualmente para cada ciclo, e, então, a conformidade de fluência não recuperável média e a recuperação percentual média em cada nível de tensão foram calculadas para contabilizar a variabilidade nos valores medidos. Quanto menor o valor de  $J_{nr}$  melhor a resistência do ligante à deformação permanente; e quanto maior o  $R$  indica mais elástica é a resposta do ligante asfáltico [125].

#### 3.3.12.4 Estabilidade à Estocagem

A estabilidade de armazenamento em altas temperaturas do ligante asfáltico pode ser analisada através do “teste do tubo”, conforme descrito na norma ASTM D7173–20. Neste caso, as amostras LGTR, LdGTR100 e LdGTR200, com diferentes teores de borracha, foram submetidas ao ensaio para análise de separação de fases.

Para cada amostra de asfalto-borracha foram preparados três tubos de alumínio, cada um contendo um peso de  $50 \pm 0,5\text{g}$ . Ao todo, foram preparados 27 tubos, em que foram mantidos em estufa a  $163 \pm 5^\circ\text{C}$  por um período de  $48 \pm 1\text{h}$ . Os tubos se mantiveram em posição vertical durante o condicionamento. Ao término do período de condicionamento, os tubos foram submetidos a temperatura de  $-10^\circ\text{C}$  (variando entre  $\pm 2^\circ\text{C}$ ) com tempo de duração mínimo de 4 horas.

Após o resfriamento, os tubos foram divididos em três partes iguais, considerando topo, meio e fundo. As frações do topo e do fundo foram coletadas e analisadas através dos ensaios de ponto de amolecimento e também através de ensaio reológico na temperatura de  $60^\circ\text{C}$  [126], por meio do ensaio de Varreduras de Frequência em DSR.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização do resíduo de borracha de pneus moída antes e após o tratamento por extrusão no estado sólido – SSSE

#### 4.1.1 Classificação Granulométrica da borracha de pneus

O desempenho do asfalto-borracha e a compatibilidade entre o ligante asfáltico e borracha estão correlacionados tanto pelas características do ligante asfáltico como também pelas características da borracha [110], que, dentre estas, está o tamanho de partículas. Os resultados referentes à distribuição de partículas constituintes da GTR, dGTR100 e dGTR200, por classes de tamanho (frações granulométricas), são apresentados pela Figura 4.1.

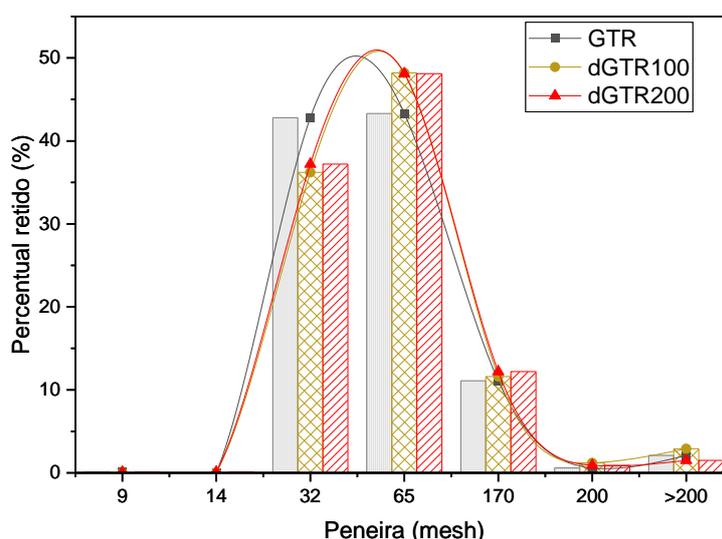


Figura 4.1 – Composição granulométrica da GTR, dGTR100 e dGTR200.

Comparando as curvas de GTR, dGTR100 e dGTR200 é possível ver que há pouca variação entre as distribuições de tamanho de partícula das amostras GTR, dGTR100 e dGTR200. No entanto, nota-se que após o processo de extrusão no estado sólido (SSSE) ocorreu um sutil deslocamento da curva indo para a direita, indicando que houve redução percentual de partículas de tamanhos médio maiores em consequência do aumento percentual de partículas de tamanhos médios menores, onde os materiais retidos se concentraram nas frações de *mesh* 65, 170, 200 e >200. Além disso, houve estreitamento na distribuição de tamanhos das dGTR. Essa redução nos tamanhos de partículas

de dGTR100 e dGTR200, como também o estreitamento, se deve as fraturas nas partículas durante o processo SSSE provocadas pelo cisalhamento e temperatura, que leva a um valor de energia superior as energias de ligação. A Tabela 4.1 mostra a distribuição granulométrica do GTR, dGTR100 e dGTR200 e possibilita uma maior clareza.

Tabela 4.1 – Distribuição granulométrica das borrachas GTR, dGTR100 e dGTR200.

N° Peneira ( <i>mesh</i> )	Abertura da peneira (mm)	GTR	dGTR100	dGTR200
9	2,000	0,1	0,0	0,1
14	1,180	0,0	0,0	0,1
32	0,500	42,8	36,2	37,2
65	0,212	43,3	48,2	48,1
170	0,090	11,1	11,6	12,2
200	0,074	0,6	1,2	0,9
>200	-	2,1	2,9	1,5

A amostra dGTR100 concentrou maior percentual de material retido nas frações de menor tamanho (peneiras de *mesh* 170, 200 e >200) em relação a GTR e dGTR200, correspondendo a 15,7 %. É importante ressaltar que a amostra dGTR200 pôde apresentar tamanhos de partículas menores em relação a dGTR100, mas que isso não foi notado pela análise granulométrica. É provável que durante o processo SSSE em alta temperatura (200°C), tenha ocorrido uma maior tendência de o processo de aglomeração de partículas dominar sobre o processo de fratura, fazendo com que agrupamentos de partículas de tamanho menor se aglomerem, formando partículas de maiores tamanhos, como será visto adiante no ensaio de MEV. Isso leva a uma possível falsa distribuição granulométrica do material pulverizado (dGTR200) [31]. Bilgili *et al.* [13], [14] já havia comentado sobre isso. Os autores comentaram que a alta temperatura durante o processo SSSE contribui para o aumento do volume de aglomerados de particulares de tamanhos menores, formando partículas de tamanho maior.

A princípio, a Tabela 4.1 expõe que dGTR200 apresenta uma distribuição mais estreita de tamanhos, seguida por GTR e dGTR100: dGTR200>GTR>dGTR100, em que dGTR200 tem altas concentrações nas

peneiras de *mesh* 32, 65 e 170, correspondendo a 97,5 % de todo o material, enquanto que a amostra dGTR100 concentra 95,9 %.

#### 4.1.2 Fração Gel

O ensaio de Fração Gel foi usado neste estudo com a finalidade de avaliar a extensão da desvulcanização do processo SSSE e o efeito do parâmetro de temperatura no processo de desvulcanização. O teor de material solúvel (sol) apresenta relação direta com o grau de desvulcanização, à medida que aumenta o grau de desvulcanização proporcionalmente tem a diminuição da fração gel, em razão da quebra das reticulações [15], [16], [64], [66]. Neste sentido, quanto menor for a fração gel considera-se que “mais eficiente” é o processo de desvulcanização.

As frações gel GTR, dGTR100 e dGTR200 foram determinadas utilizando o método de extração de solúveis, utilizando o aparelho extrator Soxhlet, conforme norma ASTM D2765, e são apresentados pela Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Valores percentuais de teor de gel das borrachas GTR, dGTR100 e dGTR200.

Identificação	Temperatura - SSSE (°C)	Teor de Gel (%)
GTR	-	88,5
dGTR100	100	87,4
dGTR200	200	85,4

Os resultados obtidos mostram diminuição percentual na fração gel das amostras dGTR100 e dGTR200, indicando que ocorreu a desvulcanização da GTR por SSSE. Além disso, a alta temperatura para extrusão da borracha levou a dGTR200 ter uma perda mais atenuada no teor gel do que dGTR100, uma diminuição correspondente a 3,1 e 1,1 % na fração gel, respectivamente. Alguns estudos [13], [31], [66], [67], [127] já apontavam que durante o processo de desvulcanização, a alta temperatura pode contribuir para a degradação térmica das cadeias poliméricas, especialmente da borracha natural (BN). Sadhan *et al.* [72] e Saiwari *et al.* [128] relataram que as cadeias poliméricas da BN começaram a se degradar com temperatura a partir de 143°C. Segundo Coran *et al.* [129], isso ocorre porque a BN apresenta maior formação de ligações polissulfídicas

devido aos grupos metila presentes na cadeia poliisopreno, ausentes em polibutadieno e copolímero de butadieno-estireno.

No entanto, é notável que a variação na fração gel entre as amostras de borracha foi pequena e correspondeu ao esperado, uma vez que a desvulcanização ocorreu principalmente na superfície da partícula de GTR, resultando em alterações nas características da GTR, conforme será observado no MEV. Entretanto, apenas com o ensaio utilizando extração Soxhlet, não é possível afirmar se a alta temperatura adotada (200°C) contribuiu para uma maior desvulcanização ou se resultou em um aumento na degradação polimérica.

#### **4.1.3 Análise microestrutural por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microestrutura tem papel importante quando a borracha de pneus é usada como modificador do ligante asfáltico. Por exemplo, as borrachas que apresentam maior área superficial e maior rugosidade tendem a aumentar a viscosidade do ligante modificado e podem influenciar nas escolhas dos parâmetros de processamento da mistura [85], [130]. As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam a morfologia das partículas GTR, dGTR100 e dGTR200 em ampliação de 2.500x e 500x.

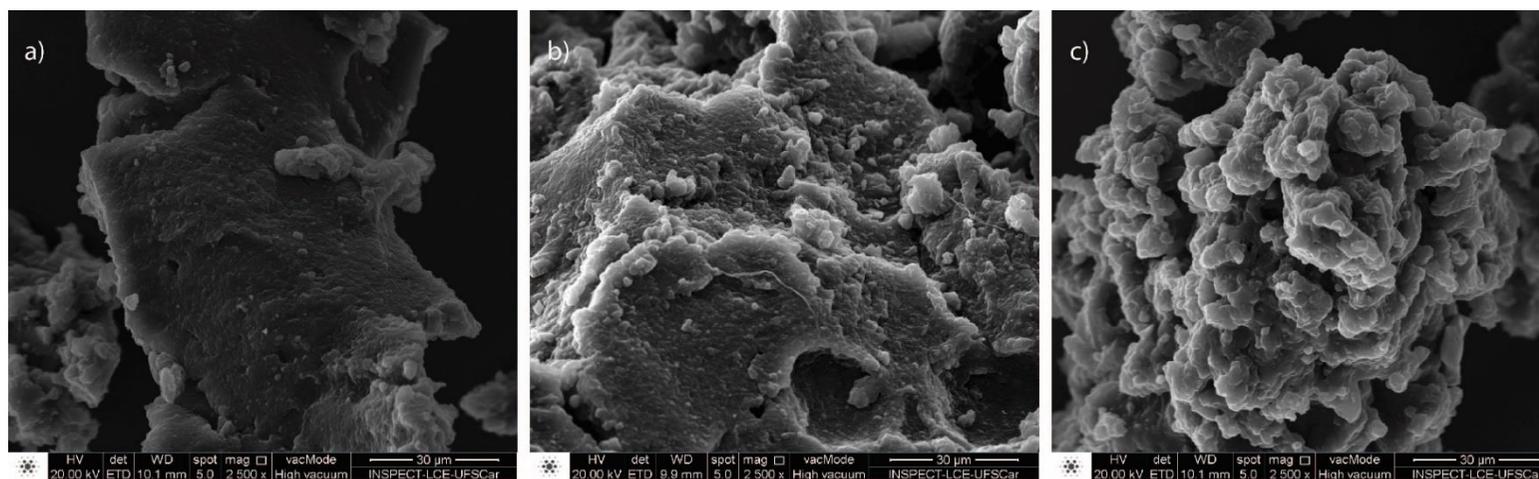


Figura 4.2 – Imagem MEV em amplitude 2.500x das partículas de a) GTR, b) dGTR100 e c) dGTR200.

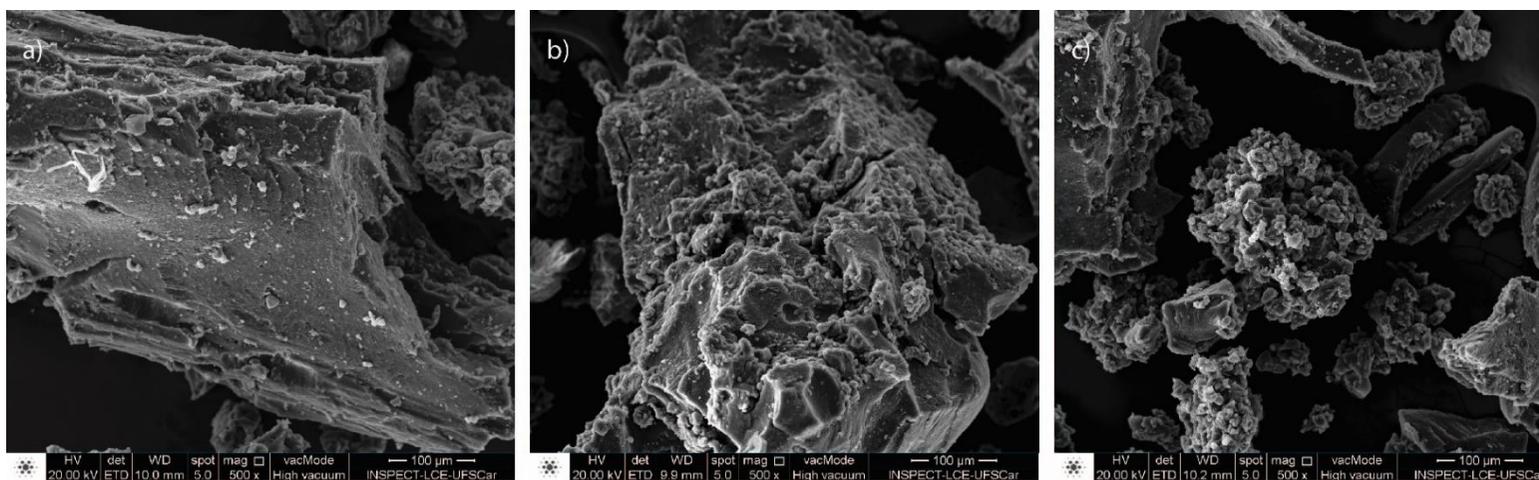


Figura 4.3 – Imagem MEV em amplitude 500x das partículas de a) GTR, b) dGTR100 e c) dGTR200.

Conforme mostrado pelas Figuras 4.2 e 4.3, dGTR100 e dGTR200 apresentaram superfícies diferentes entre si como também em relação a GTR, indicando não terem características semelhantes após o tratamento por SSSE. Em GTR, que o processo foi de moagem mecânica a temperatura ambiente, é possível ver uma superfície mais lisa, enquanto que em dGTR100 emergiram linhas mais sinuosas e mais camadas irregulares, essas características foram mais intensificadas em dGTR200. A amostra dGTR200 apresentou instabilidade química, o que resultou em maior aglomeração de partículas, sendo possível ver que o tamanho médio de partícula de dGTR200 é menor do que dGTR100, o que contradiz o que foi observado nos resultados referentes à análise granulométrica de dGTR200. Portanto, as diferentes temperaturas adotadas no processo SSSE mostram influência nas mudanças de característica (tamanho, forma e superfície) das borrachas.

#### **4.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica (TGA) baseia-se no estudo da variação de massa de um determinado material influenciada pela transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura [131]. O método permite observar o comportamento térmico de borrachas vulcanizadas e/ou desvulcanizadas e, com isso, identificar sua composição química, bem como sua estabilidade térmica. As moléculas de cadeia livre são as primeiras a se decompor, enquanto as moléculas de região reticulada se decompõem em temperaturas mais elevadas. Isso ocorre porque, segundo Hirayama [69], quando as moléculas são aquecidas, aquelas menos estáveis termicamente se decompõem primeiro.

A Figura 4.4 exibe as curvas de TGA/DTG das amostras GTR, dGTR100 e dGTR200. É possível observar que todas as amostras estudadas apresentaram comportamento semelhante, indicando três eventos de decomposição do material em atmosfera inerte (0 a 500 °C), usando nitrogênio; e um evento de decomposição em atmosfera oxidativa (500 a 800 °C), usando oxigênio.

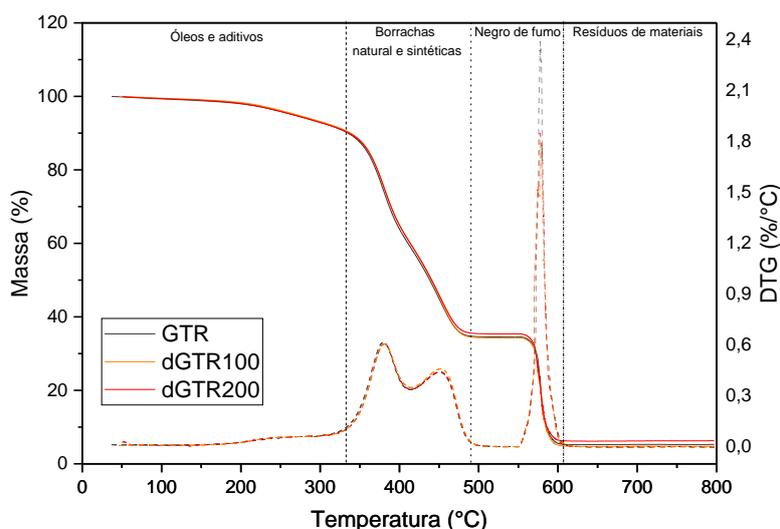


Figura 4.4 - Curvas de TGA/DTG da GTR, dGTR100 e dGTR200.

As amostras de borrachas desvulcanizadas (dGTR100 e dGTR200) visivelmente não apresentaram comportamento tão diferente de GTR. Entretanto, a estrutura química da borracha sofreu mudanças após a desvulcanização e é possível notar que houve uma leve variação nas perdas de massa ( $\Delta m$ ), quando se observar a Tabela 4.3, que mostra  $\Delta m$ , faixas de temperaturas ( $\Delta T$ ) e temperatura máxima ( $T_{m\acute{a}x}$ ) extraídos das curvas termogravimétricas.

Tabela 4.3 – Dados referentes a perda de massa ( $\Delta m$ ), faixas de temperatura ( $\Delta T$ ) e temperatura de decomposição máxima ( $T_{m\acute{a}x}$ ) obtidos pelas curvas TGA das amostras GTR, dGTR100 e dGTR200.

Identificação	$\Delta m$ (%)	$\Delta T$ (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
<b>Evento I – Óleos e aditivos</b>			
GTR	9,7	25-232	235
dGTR100	9,4	25-333	235
dGTR200	9,7	25-333	235
<b>Evento II - Borracha natural</b>			
GTR	31,5	332-414	380
dGTR100	31,2	332-414	381
dGTR200	30,8	332-415	381
<b>Evento III – Borrachas sintéticas</b>			
GTR	24,0	415-495	453

dGTR100	25,0	415-495	453
dGTR200	24,0	415-495	453
<b>Evento IV – Negro de fumo</b>			
GTR	29,5	495-605	578
dGTR100	29,5	495-605	577
dGTR200	29,2	495-605	577
<b>Resíduo</b>			
GTR	5,2	-	-
dGTR100	4,9	-	-
dGTR200	6,3	-	-

A primeira perda de massa de GTR, dGTR100 e dGTR200 está associada à liberação de componentes de baixa massa molar e baixa temperatura de ebulição, tais como óleo de processamento, plastificantes, antidegradantes, ácido esteárico e outros aditivos poliméricos orgânicos [132]. Neste caso, refere-se ao evento I, onde esses compostos de baixa massa molar presentes no elastômero vulcanizado representam cerca de 9,7 % da composição em GTR e dGTR200, enquanto que em dGTR é de aproximadamente 9,4 %. Essa leve diminuição em dGTR100 não é significativa e pode estar limitada a sensibilidade da técnica. No entanto, esperava-se que dGTR200, influenciada pela alta temperatura do processo de desvulcanização, pudesse apresentar perda destes componentes. Uma possível explicação que justifique porque dGTR200 não apresenta perda de massa no Evento I é que o teor relativo à maior perda de massa de óleos e aditivos orgânicos não poliméricos pôde ser compensado com o aumento percentual de novas porções de BN que surgiram com baixo peso molecular após as cisões de cadeia.

O segundo evento está relacionado a degradação térmica das borrachas, sendo a primeira decomposição vinculada à BN (1° pico) e a segunda as borrachas sintéticas (2° pico), que corresponde a faixa de temperatura em torno de 333 a 495°C. Os dois picos de decomposição ( $T_{máx}$ ) estão próximos a 380 e 451°C, como mostra a Tabela 4.3. A maior perda de massa de dGTR100 e dGTR200 foi na faixa de temperatura entre 332 e 415°C. O teor de BN presente na amostra dGTR200 apresentou maior valor de decomposição, isto é, houve

diminuição na quantidade de BN maior do que em dGTR100, embora não seja uma diferença significativa para a técnica de TGA. Contudo, é um resultado que está associado ao aumento da temperatura de tratamento.

Resultados semelhantes foram obtidos por Tao *et al.*[133], quando estudavam os efeitos da desvulcanização termomecânica nas propriedades da GTR. De acordo com esses autores, o aumento da temperatura levou ao aumento de cisão de cadeias poliméricas, formando novas partículas com peso molecular menor. Além disso, foi possível perceber assim que o componente de maior concentração presente na composição da GTR é a BN, que corresponde a 31,5 %.

Em relação ao segundo pico do III evento, assim como ocorreu no estudo de Garcia *et al.* [67], dGTR100 apresentou ganho percentual de massa da borracha sintética, enquanto que em dGTR200 não houve variação. Isso indica que as borrachas sintéticas presentes na composição desse GTR são pouco ou quase nada degradadas durante o processo SSSE. Os resultados do evento IV (sob atmosfera oxidativa) indicam pouca variação no teor de negro de fumo da dGTR200 em relação à GTR e não há diferença de perda de massa quando se compara com dGTR100. Por outro lado, é possível notar que dGTR200 apresentou maior teor de resíduo de massa, podendo estar relacionado a um maior processo de degradação dos componentes de GTR. Esse efeito de pouca ou quase nada de variação ocorreu porque o processo SSSE atuou praticamente na superfície da partícula, preservando a região interna. O restante trata-se de material residual e que corresponde aos materiais inorgânicos [64], [66], [67], [69], [132]. Sendo assim, pela TGA é possível observar que as amostras dGTR100 e dGTR200 apresentaram, minimamente, uma menor fração de borracha natural, corroborando como a redução mínima da fração insolúvel vista ensaio de Fração gel (Soxhlet).

#### **4.1.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) tem sido empregada para avaliação os principais grupos funcionais presentes no

composto elastomérico. O ensaio está entre os principais métodos de caracterização de polímeros.

No presente trabalho, a análise foi empregada para determinação estrutural e/ou grupos funcionais presentes na borracha de pneus moída (GTR) e comparar as mudanças químicas ocorridas na GTR após processo de extrusão no estado sólido (SSSE) em diferentes temperaturas (100 e 200°C). As principais bandas de absorção características das borrachas de pneus (GTR, dGTR100 e dGTR200) são apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Principais bandas de absorção características da borracha de pneus.

Núm. de ondas (cm <sup>-1</sup> )	Característica da banda	Referências
3.440	OH— estiramento	[134]
2.920 – 2.850	CH— estiramento	[134], [135]
2.350	C=O estiramento assimétrico	[136], [137]
1.739	—C=O estiramento	[134]
1.640 – 1.539	C=C	[137]
1.450	—CH <sub>2</sub> estiramento	[136]
1.390	—CH <sub>3</sub> banda simétrica	[134]
1.307	O=S=O estiramento / S-O	[137], [138]
1.085	O=S=O / Si—O / C—O—C	[134], [136], [137], [139]
1.037	O=S=O estiramento	[134]
970	C=C / C—C / C—O	[137], [139]
790	C—S	[140]
525 – 466	—S—S—estiramento / C—S	[136], [139]

Por vez, a Figura 4.5 apresenta os espectros de FTIR das amostras GTR, dGTR100 e dGTR200 da faixa entre 4.000 e 400 cm<sup>-1</sup>, onde é possível perceber modificações na estrutura da GTR devido à desvulcanização por extrusão no estado sólido (SSSE).

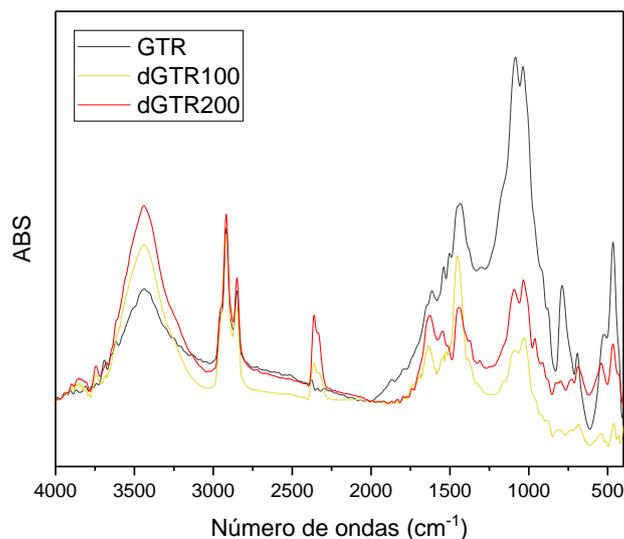


Figura 4.5 – Espectros FTIR de GTR, dGTR100 e dGTR200 na faixa de 4.000–400cm<sup>-1</sup>.

Para facilitar a identificação de alguns fenômenos e bandas característica do composto elastomérico, a Figura 4.6 mostra os espectros de FTIR das amostras GTR, dGTR100 e dGTR200 da faixa entre 4.000 e 2.000 cm<sup>-1</sup>.

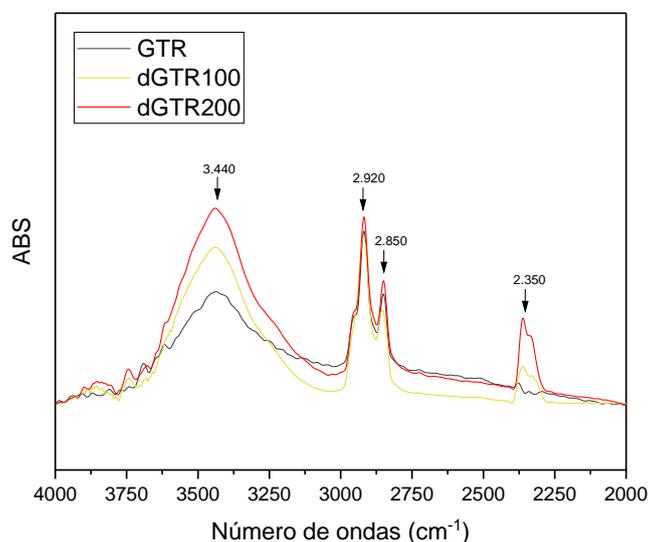


Figura 4.6 – Espectros FTIR de GTR, dGTR100 e dGTR200 na faixa de 4.000–2.000cm<sup>-1</sup>.

Sendo mais intensa nas borrachas tratadas por SSSE, em particular em dGTR200, a banda de absorção em torno de 3.440 cm<sup>-1</sup> indica que houve processo de oxidação em GTR após a desvulcanização por SSSE, sendo

atribuída à vibração de estiramento do grupo  $\text{-OH}$  [134]. Em todas as amostras de borracha pode-se observar algumas bandas em torno de  $2.350\text{ cm}^{-1}$ , sendo mais intensas nos espectros das borrachas desvulcanizadas, em particular, em dGTR200. Essas bandas correspondem a  $\text{CO}_2$  (dióxido de carbono) e são atribuídas ao estiramento assimétrico indicativo do grupo carbonila ( $\text{C=O}$ ), formado durante a degradação térmica das principais cadeias [137].

Por outro lado, a Figura 4.7 mostra outras importantes bandas características da borracha antes e após o tratamento termomecânico, e que estão na faixa de  $2.000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

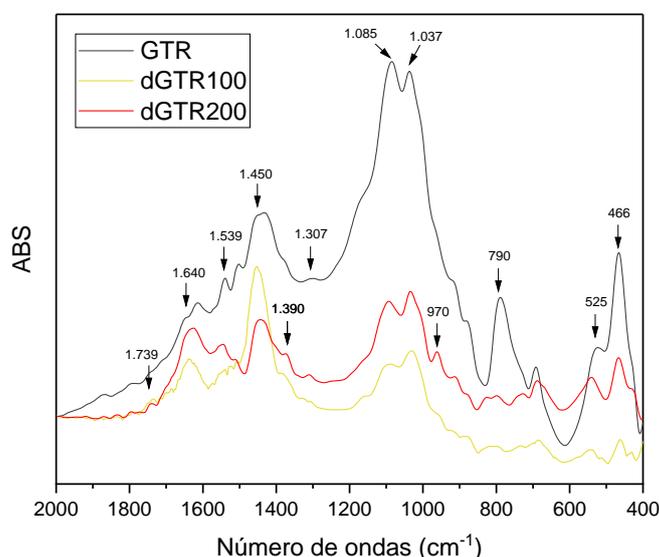


Figura 4.7 – Espectros FTIR de GTR, dGTR100 e dGTR200 na faixa de  $2.000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ .

Após desvulcanização da GTR por SSSE, a banda  $1.739\text{ cm}^{-1}$  ficou mais evidente. Essa banda é característica da oxidação térmica que ocorre como resultado da exposição da superfície da borracha com o oxigênio e induz a formação dos grupos carbonila ( $\text{-C=O}$ ) [136]. De acordo com Araújo-Moreno [134], os grupos carbonila são frequentemente correlacionados aos grupos hidroxila ( $\text{-OH}$ ). As bandas entre  $1.640$  e  $1.539\text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibração de estiramento de uma ligação dupla conjugada assistida por metil e ao alongamento do anel aromático do negro de fumo [137], [141] pertencente a borracha natural. Essa região é atribuída as ligações  $\text{C=C}$  pertencentes a

borracha de estireno butadieno (SBR) e ao estiramento de C=C da borracha natural [137].

A banda em  $1.539\text{ cm}^{-1}$  ficou mais suave em dGTR100 e dGTR200, mostra que a energia de cisalhamento e de calor atuaram na quebra das ligações duplas conjugadas da GTR [137], [142]. Essa interpretação é reforçada ao relacioná-la com os resultados dos ensaios de Fração Gel e TGA. Esse aumento em dGTR100 e dGTR200 pode ser visto como um efeito positivo, pois sugere a presença de locais ativos [67] para uma maior interação entre a borracha de pneus e o ligante durante o processamento da mistura.

A banda de absorção em  $970\text{ cm}^{-1}$  que se tornou proeminente em dGTR10 e dGTR200, correspondente a C=C e está associada a borracha sintética [140]. A intensidade dessa banda, vista na curva da amostra dGTR200 com maior destaque, demonstra que durante a desvulcanização em alta temperatura ocorreu cisão nas cadeias poliméricas das borrachas sintéticas ou o grau de ligações duplas nas cadeias aumentou sob influência do aumento da temperatura [143]. As bandas de absorção na região entre  $800\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações axiais das ligações mono-, di- e polissulfídicas [67], conforme Hirayama *et al.* [127], são frequentemente associadas aos grupos tiol (-SH) e enxofre-oxigênio (S-O). Após o processo de desvulcanização por SSSE, a intensidade nessas bandas foi reduzida, mostrando que as ligações de enxofre reticuladas foram parcialmente quebradas no tratamento termomecânico da GTR em diferentes temperaturas. Esse mesmo comportamento pode ser observado em nas bandas  $525\text{ cm}^{-1}$  e  $466\text{ cm}^{-1}$ , que são características das ligações S-S.

## **4.2 Ligantes Asfálticos Modificados com borracha de pneus moída antes e após o tratamento por extrusão no estado sólido – SSSE**

### **4.2.1 Ensaios empíricos: Penetração e Ponto de Amolecimento**

Os ligantes modificados com borracha pneus têm demonstrado diminuição na penetração, aumento no ponto de amolecimento e aumento da viscosidade, evidenciando que o efeito da incorporação da borracha na matriz

asfáltica altera propriedades físico-químicas e reológicas do ligante asfáltico. Neste primeiro momento, é o que mostra, por exemplo, o ensaio de penetração.

O ensaio de penetração foi realizado nas amostras de ligante puro, LGTR, LdGTR100 e LdGTR200, em diferentes teores de borracha incorporadas. De maneira geral, todos os resultados não apresentam desvios, mesmos que realizados em duplicata. A Figura 4.8 apresenta os valores de penetração retida (PEN) de todas as amostras.

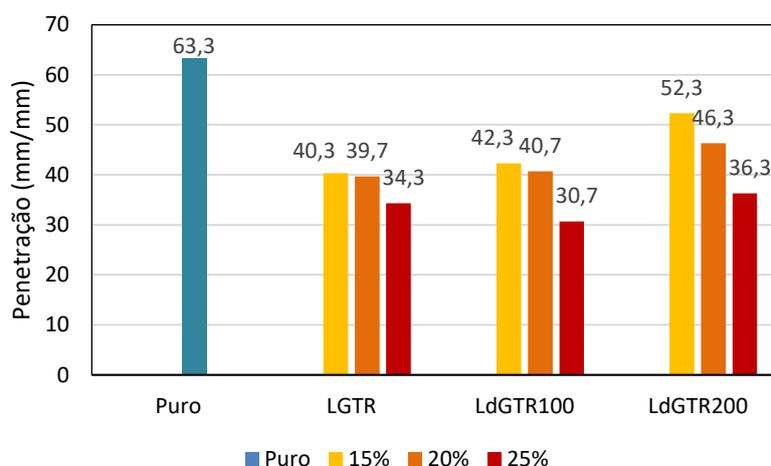


Figura 4.8 - Penetração dos ligantes puro e ligantes modificados com borrachas (LGTR, LdGTR100 e LdGTR200).

Os valores de penetração retida dos ligantes modificados com borracha de pneus independentemente do tipo de borracha e do teor adicionado foi significativamente menor do que o ligante puro (CAP 50/70). No entanto, LGTR, LdGTR100, independentemente do percentual de borracha, não apresentaram valores de penetração retida tão distintos entre cada tipo de borracha, o que sugere rigidezes parecidas. Isso sugere que possa ter ocorrido que a desvulcanização/despolimerização de GTR e dGTR100 durante a modificação do asfalto em altas temperaturas ocorreu de maneira parecida, em que não levou necessariamente a uma menor penetração no teste de penetração. Em LdGTR200 os valores foram diferentes, apresentando menor rigidez.

O valor de penetração retida do asfalto-borracha foi proporcionalmente inverso ao teor de borracha que incorporada a cada ligante asfáltico. A variação do valor de penetração das amostras de asfalto-borracha entre 15 e 25 % em

peso chegou a ser significativa, em especial, para os ligantes modificados com borrachas desvulcanizadas pelo tratamento SSSE, indicando maior ganho de rigidez por influência do aumento percentual. Em particular, LdGTR100(25) teve maior ganho de rigidez. No aumento de teores, as amostras de LGTR(25), LdGTR100(25) e LdGTR200(25) apresentaram ganho de rigidez em 14,9, 28,1 e 30,6 %, respectivamente, em relação a LGTR(15), LdGTR100(15) e LdGTR200(15). Em ordem decrescente (da maior para menor PEN), é possível ver que a penetração do Puro > asfalto-borracha com 15 % de borracha em peso > asfalto-borracha com 20 % de borracha em peso > asfalto-borracha com 25 % de borracha em peso.

Ao contrário do que sucede na penetração, os valores de ponto de amolecimento aumentaram com a presença de borracha na matriz asfáltica indica ganho de resistência ao fluxo em altas temperaturas, conforme mostrado pelos resultados apresentados na Figura 4.9.

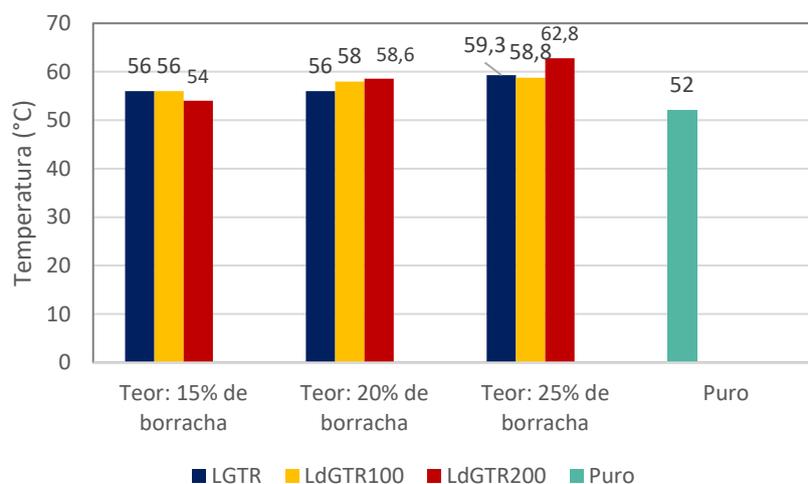


Figura 4.9 – Ponto de amolecimento do ligante puro e dos asfaltos-borracha.

Com o aumento percentual de borracha na mistura, cada amostra se comportou de maneira distinta e em algumas vezes não tiveram aumento no ponto de amolecimento, como LGTR(15) e LGTR(20), indicando que não houve ganho de resistência ao fluxo em altas temperaturas. Por vez, a variação de teor de borracha de 15 para 20 % fez com que LdGTR100 e LdGTR200 apresentassem aumento no ponto de amolecimento de 2 e 4,6°C, respectivamente. Todavia, quando aumentou o percentual de 20 para 25 % de

borracha em peso, LGTR100(25) e LGTR(25) tiveram ganho de 3,7 e 4,3°C, enquanto que LdGTR200(25) elevou o ponto de amolecimento em apenas 0,2°C.

Vale destacar que a amostra LdGTR100 indicou ser a mais sensível a variação percentual de borracha incorporada ao ligante asfalto. Em 15 % de adição de borracha, LdGTR100 junto com LGTR apresentaram melhor performance quanto a resistência ao fluxo em alta temperatura. Mas, com percentual de 25 % de borracha em peso, LdGTR100 indicou maior resistência, apresentando ponto de amolecimento em 62,3°C.

Nessa perspectiva, independentemente do tipo de tratamento da borracha, as propriedades básicas do ligante asfáltico modificado foram melhoradas, uma vez que o material aumento de rigidez e maior resistência ao fluxo em alta temperatura comparados ao ligante puro.

#### **4.2.2 Viscosidade Rotacional dos ligantes modificados com borracha de pneus moída ou borracha de pneus desvulcanizada**

O ensaio de Viscosidade rotacional é um importante parâmetro empregado na estimativa das temperaturas de trabalhabilidade. Esse ensaio pode ser também empregado como critério de avaliação do processo de intumescimento e de degradação da borracha no ligante asfáltico modificado [144]. As Figura 4.10 e 4.11 demonstram os resultados obtidos da viscosidade do ligante asfáltico puro e dos ligantes modificados (LGTR, LdGTR100 e LdGTR200), em teores de 15, 20 e 25 % em peso, nas temperaturas de 135, 150 e 177°C.

Conforme mostrado na Figura 4.10, onde destaca o ensaio de viscosidade conduzidos à 135°C, todos os ligantes modificados apresentaram altas viscosidades em relação ao ligante puro (CAP 50/70), podendo notar que o ganho de viscosidade de todas as amostras de LGTR, LdGTR100 e LdGTR200 está vinculado tanto ao teor percentual de borracha incorporada quanto as características das borrachas. A viscosidade rotacional (135 °C) do LGTR, em diferentes teores, ultrapassou o limite de 3 Pa·s da viscosidade rotacional (135 °C) do asfalto modificado sugerido pelas especificações do Superpave [145],

[146]. A viscosidade rotacional determina a viabilidade do bombeamento de asfalto durante a construção.

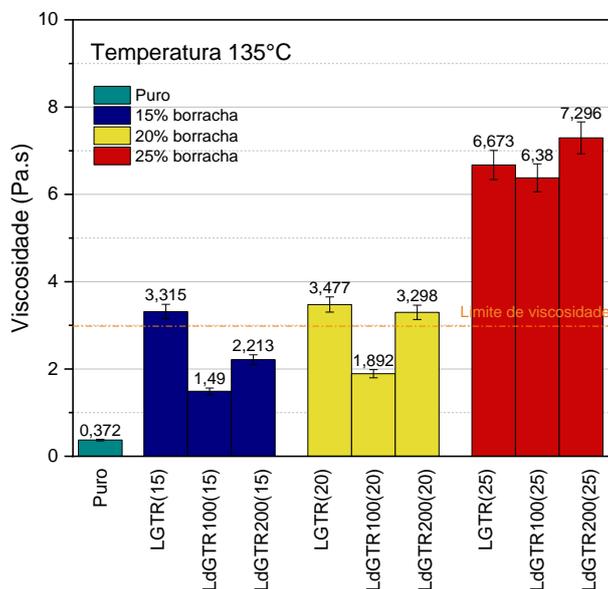


Figura 4.10 – Valores de viscosidade dos ligantes puro e modificados com borracha de pneus na temperatura de 135°C.

Por vez, a Figura 4.11 mostra que o teor de adição de borracha também influencia na variação da viscosidade do asfalto-borracha, onde cada tipo de asfalto-borracha apresentou um valor de viscosidade diferente para cada teor de borracha incorporada, porém não sendo um ganho de viscosidade linear.

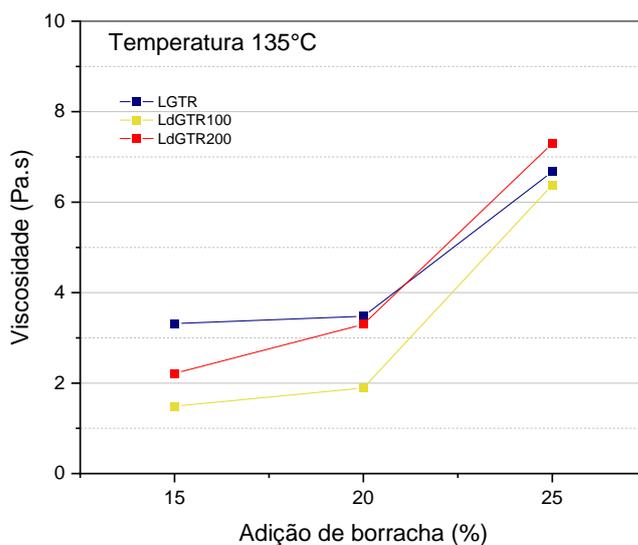


Figura 4.11 – Variação da viscosidade em relação ao aumento percentual de borracha incorporada ao ligante, na temperatura de 135°C.

No caso dos ligantes modificados com dGTR100 e dGTR200 apresentaram maior sensibilidade com a variação percentual de adição de borracha, onde, visivelmente, os gráficos dos ligantes modificados com borrachas desvulcanizadas por SSSE tiveram um maior ângulo, como observado pela Figura 4.11. Em 15 e 20 % de adição de borracha no ligante, LGTR indicou aumento de viscosidade, em especial LGTR(15), que teve um aumento de 791,1 % em relação ao ligante puro. No entanto, a magnitude desse ganho visto em LGTR chegou a ser reduzida em LdGTR100(15) e LdGTR200(15), que apresentaram ganho de viscosidade estimado em 300,5 e 494,9 %, respectivamente. Isso mostra que a ação do processo SSSE levou a redução da viscosidade em LdGTR100 e LdGTR200 em comparação a LGTR.

Em 15 e 20 %, as amostras LdGTR100 e LdGTR200 apresentaram as menores viscosidades, e isso está relacionado diretamente às características de dGTR100 e dGTR200. O tamanho de partículas menor do que GTR garantiu a dGTR100 e dGTR200 uma maior distância livre entre partículas, o que fez com os atritos entre elas diminuíssem ao ponto de LdGTR100 e LdGTR200 terem suas respectivas consistências reduzidas. Além disso, dGTR100 e dGTR200, sendo materiais reativos e com maior área superficial, favoreceram uma melhor interação com o ligante, que também contribuiu para a redução da viscosidade da blenda de ligante asfáltico e dGTR (100 ou 200) [20].

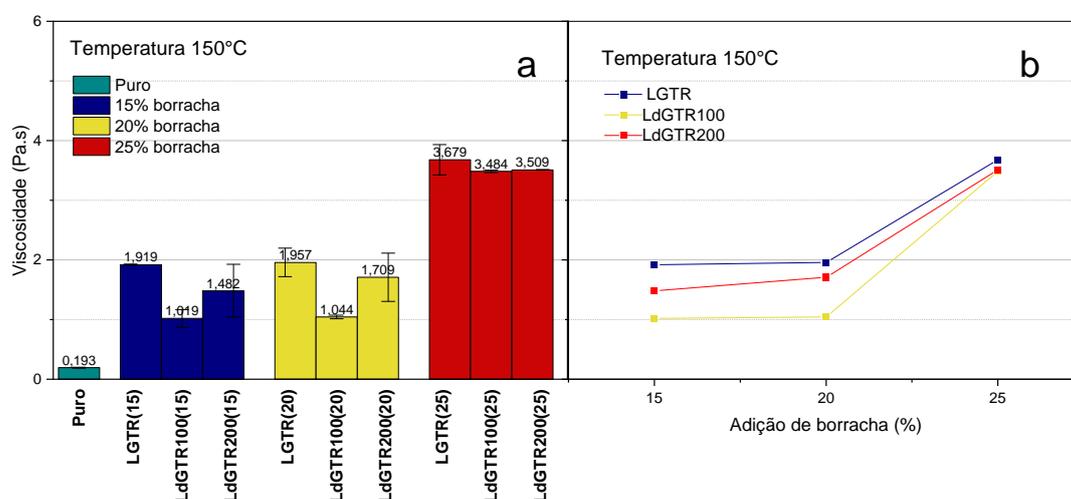
Por outro lado, atentando-se à diferença expressiva de viscosidade entre LdGTR100 e LdGTR200, as características únicas de cada borracha levou as essas blendas a responderem tão distintamente. Isso ocorreu porque dGTR100 absorveu menor percentual dos componentes leves do ligante e, conseqüentemente, teve menor volume de expansão, devido a sua rede de reticulação ser mais densa, isto é, a quantidade segmentos de cadeia poliméricas livres é menor do que em dGTR200, como visto no teste de Fração Gel e como será visto no ensaio SARA mais adiante. Além disso, é provável que as características de dGTR100 favoreceram-na para uma melhor combinação com os parâmetros de processamento da mistura ligante/borracha.

Diferentemente, com uma rede de reticulação mais fragmentada e menor tamanho, dGTR200 atingiu o equilíbrio de inchamento num menor intervalo de

tempo, o que a levou a ficar além do tempo necessário em alta temperatura e alta taxa de cisalhamento para ter o intumescimento máximo, provocando assim a degradação parcial das cadeias poliméricas. Essa maior despolimerização de dGTR200 na matriz asfáltica fez com que os seus componentes fossem dissolvidos na matriz asfáltica, afetando a fase líquida do ligante [70]. Assim, a fase líquida de LdGTR200 assumindo a característica de ser mais espessa e elástica, elevando o ganho de viscosidade de LdGTR200 em comparação a LdGTR100 [76].

Para mais, deve ser considerado que a redução e/ou evaporação dos componentes de baixa massa molar da GTR provocada pela alta temperatura de tratamento SSSE contribuiu para alteração da viscosidade de fluxo de LdGTR200. As propriedades reológicas do asfalto-borracha são dependentes dos componentes solúveis e insolúveis da GTR. De acordo com Navarro *et al.* [86], são cerca de 15 % em peso de componentes de borracha são incorporados ao ligante asfáltico (material solúvel) e de 11 % em peso corresponde aos componentes de processamento e 4 % de borracha (natural ou sintética).

Contudo, sabe-se que a temperatura influencia expressivamente nas propriedades reológicas do ligante asfáltico. Sendo assim, como é mostrado pelas Figuras 4.12 a-d, à medida que a temperatura aumentou para 150 e depois para 177 °C a viscosidade de todos os ligantes diminuiu progressivamente. Contudo, independente da temperatura, LdGTR100 e LdGTR200 apresentaram os menores valores de viscosidade, como se ver nas Figuras 4.12 a-d.



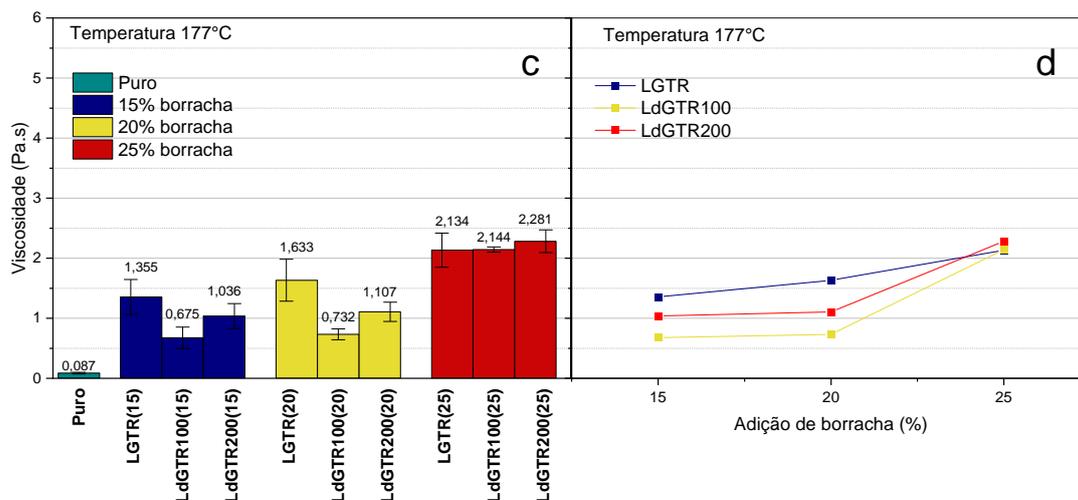


Figura 4.12 – a) Viscosidade dos ligantes puro e modificados à 150 °C; b) Viscosidade dos ligantes asfaltos-borracha à 150 °C; c) Viscosidade dos ligantes puro e modificados à 177 °C; d) Viscosidade em relação ao percentual de borracha incorporada ao ligante à 177 °C.

Nesta perspectiva, o que justifica esse achado acima é que durante o processo de modificação do ligante em alta temperatura (170 °C), os radicais livres de dGTR100 e dGTR200 reagiram com outros grupos polares presentes na matriz asfáltica [147], alterando a interface borracha/ligante. Isso dificultou a passagem dos componentes de baixa massa molar do ligante para o interior da borracha, como será mostrado pelo ensaio SARA, conseqüentemente, reduzindo a viscosidade dos asfaltos-borracha modificados com dGTR, em especial LdGTR100.

Na temperatura de 150 °C (Figura 4.12 a-b), o ligante puro diminuiu sua viscosidade, apresentando-se muito fluido, enquanto que todas as amostras de LGTR, LdGTR100 e LdGTR200 tiveram comportamento análogo aquele visto na temperatura de 135 °C em relação a variação do teor de borracha, embora tenha ocorrido também diminuição da viscosidade. Ocorreu um pequeno aumento na viscosidade das amostras de asfalto-borracha, quando mudou a proporção de borracha incorporada de 15 para 20 % em peso, e teve um aumento expressivo quando mudou de 20 para 25 % em peso.

Na temperatura de 177 °C (Figura 4.12 c-d), todos os ligantes continuaram a apresentar mudanças em seu comportamento reológico. No entanto, a viscosidade de LGTR apresentou comportamento singular, não sofrendo significativo aumento quando elevou o percentual de borracha de 20 para 25 % em peso. Por vez, LdGTR100 e LdGTR200 apresentaram amplitude de variação muito semelhante. Todavia, LGTR(25), LdGTR100(25) e LdGTR200(25) apresentaram valores de viscosidade muito próximos, sendo considerado que não houve diferença de viscosidade.

Contudo, quando relaciona penetração e viscosidade, uma vez que são teste que estão relacionados à consistência e à capacidade de fluxo do ligante asfáltico, fornecem informações importantes sobre o comportamento reológico do material. Neste caso, em geral, os asfaltos-borracha apresentaram baixa penetração e tiveram altas viscosidades, o que significa que foram mais resistentes ao fluxo. No entanto, a diferença de comportamento reológico, em especial, entre LdGTR200(25) e LGTR(25) chama atenção, uma vez que LdGTR200(25) apresentou alta penetração e alta viscosidade comparada a LGTR(25). As características específicas da borracha de pneus desvulcanizada dGTR200 como sua estrutura de rede de reticulação mais fragmentada e menor tamanho, levou à degradação parcial das cadeias poliméricas na matriz do ligante, o que resultou em uma estrutura mais densa embora não tão rígida, levaram a LdGTR200(25) ter maior penetração do que LGTR(25). Essa despolimerização de dGTR200 fez com que a quantidade de componentes da borracha dissolvidos na matriz asfáltica fosse maior, afetando a fase líquida do ligante. Isso resultou em uma fase líquida mais espessa e elástica, elevando muito mais a viscosidade de LdGTR200(25) do que LGTR(25). Portanto, a combinação de uma estrutura de rede de reticulação mais fragmentada e uma maior despolimerização da dGTR200 na matriz asfáltica contribuiu para a alta penetração e maior viscosidade da LdGTR200(25) em comparação com a LGTR(25).

### 4.3 Análise química por FTIR do ligante modificado por borracha vulcanizada e desvulcanizada por SSSE

A Tabela 4.5 apresenta as principais bandas de absorção características do ligante puro, LGTR, LdGTR100 e LdGTR200.

Tabela 4.5 – Principais bandas de absorção características do ligante puro e dos ligantes modificados com borracha de pneus.

Núm. de ondas (cm <sup>-1</sup> )	Característica da banda	Referências
3.440	OH— estiramento	[142]
2.920 – 2.850	CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> — estiramento	[77]
2.350	C=O estiramento assimétrico	[136], [137]
1.710	—C=O estiramento	[148]
1.606	C=C estiramento	[148]
1.458	—CH <sub>2</sub> deformação	[142], [148]
1.377	—CH <sub>3</sub> estiramento	[142], [148]
1.110	—C=O estiramento	[149]
1.037	O=S=O / S=O	[124], [134], [137]
966	=C–H flexão	[142], [148]
813	—CH fora do plano	[148]
748	C=C estiramento	[149], [150]

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram os espectros do FTIR das amostras ligante puro, LGTR(15), LdGTR100(15) e LdGTR200(15) selecionados para análise. É possível ver que os asfaltos-borracha exibem grupos funcionais semelhantes e as mesmas de bandas em relação ao ligante puro. Sendo assim, reações químicas decorrentes dos processos de modificação do ligante asfáltico, seja com GTR ou com borracha desvulcanizada (dGTR100 ou dGTR200) não foram evidenciadas.

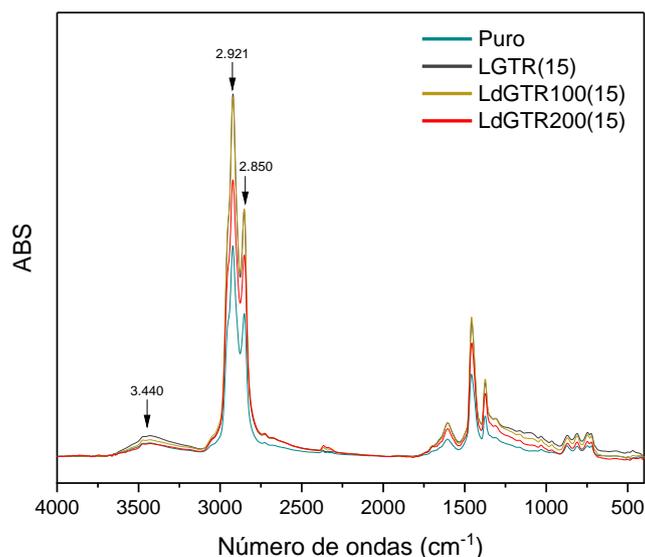


Figura 4.13 – Os espectros FTIR dos ligante puro, LGTR(15), LdGTR100(15) e LdGTR200(15) na faixa de 4.000–400 $\text{cm}^{-1}$ .

A banda em torno de 3.440  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibração típica de estiramento do grupo hidroxila (OH). Com a presença de GTR ou dGTR100 na matriz asfáltica foi possível notar aumento e variação de intensidade – não sendo possível ver essa banda em LdGTR200(15). Aparentemente, as bandas características de metileno e metil, 2.921  $\text{cm}^{-1}$  e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , correspondem, respectivamente, aos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  da cadeia lateral dos ácidos graxos [77]. São bandas apresentaram intensidades distintas entre amostras LGTR, LdGTR100 e LdGTR200.

A Figura 4.14 traz uma ampliação do espectro visto na Figura 4.13. A Figura 4.14 facilita a identificação de alguns fenômenos tipos do asfalto-borracha que estão presentes na faixa 2.000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ , região onde estão concentrados os demais grupos funcionais que caracterizam os ligantes asfálticos [149].

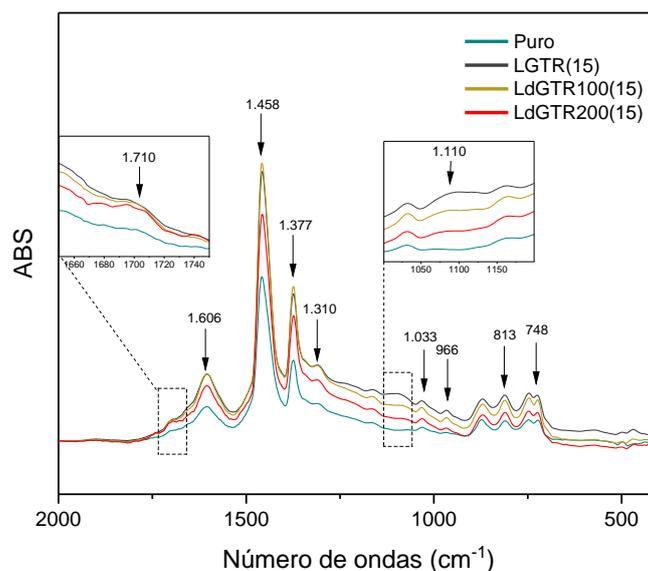


Figura 4.14 - Os espectros FTIR dos ligante puro, LGTR(15), LdGTR100(15) e LdGTR200(15) na faixa de 2.000–400 $\text{cm}^{-1}$ .

Em relação ao ligante puro, os espectros referentes aos asfaltos-borracha visivelmente mostraram um acentuado aumento de intensidade na banda em 1.710  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de estiramento do grupo carbonila (C=O). O mesmo aconteceu com a banda proeminente em 1.606 $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de estiramento C=C, da dupla ligação conjugada do anel benzênico (anel aromático). Conforme Mohamed *et al.* [148], essa maior concentração dos grupos funcionais corresponde provavelmente ao aumento do grupo dos aromáticos (apolares), compostos principalmente por anéis de carbono.

Há aumento de intensidade nas bandas 1.458  $\text{cm}^{-1}$  e 1.377  $\text{cm}^{-1}$ , que são atribuídas à vibração de deformação da ligação CH em  $\text{CH}_2$  e ao estiramento dos grupos metil ( $\text{CH}_3$ ), do grupo alifático, respectivamente. O aumento de intensidade nessas bandas, que correspondem ao grupo dos alifáticos presentes nos asfaltos-borracha, está associada a despolimerização das cadeias principais da borracha, enriquecendo a fase líquida do ligante asfáltico com moléculas de hidrocarboneto, sendo presenciado a formação de mais anéis de carbono e éster [148].

A banda próxima a 1.110  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento de C=O, tem característica de aumento de intensidade no ligante modificado com borracha de pneus, principalmente, em LGTR(15), como mostra a Figura 4.14. Esse aparente

aumento de absorção pode estar relacionado a liberação de sílica do GTR na matriz asfáltica, de acordo com Wang *et al.* [149]. As bandas  $966\text{ cm}^{-1}$ ,  $814\text{ cm}^{-1}$  e  $748\text{ cm}^{-1}$  também mostraram aumento de intensidade nos asfaltos-borracha, indicando presença de borracha natural e borrachas sintéticas no ligante asfáltico [149], [150]. Respectivamente, essas bandas correspondem a flexão de C–H na ligação C=C em 1,4 butadieno [150], à vibração de CH fora do plano de flexão da unidade de isopreno [151], e ao estiramento de C=C na unidade de 1,4-butadieno.

#### 4.4 Fracionamento SARA

O ensaio de fracionamento por cromatografia de detecção por chama conhecido como SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) é amplamente utilizado para caracterizar o ligante asfáltico, em relação aos seus constituintes [78]. Além disso, ele permite uma análise mais detalhada de como a adição de borracha de pneus afeta sua composição química. Por essa razão ele foi usado neste estudo. Os resultados dos testes SARA são apresentados na Figura 4.15.

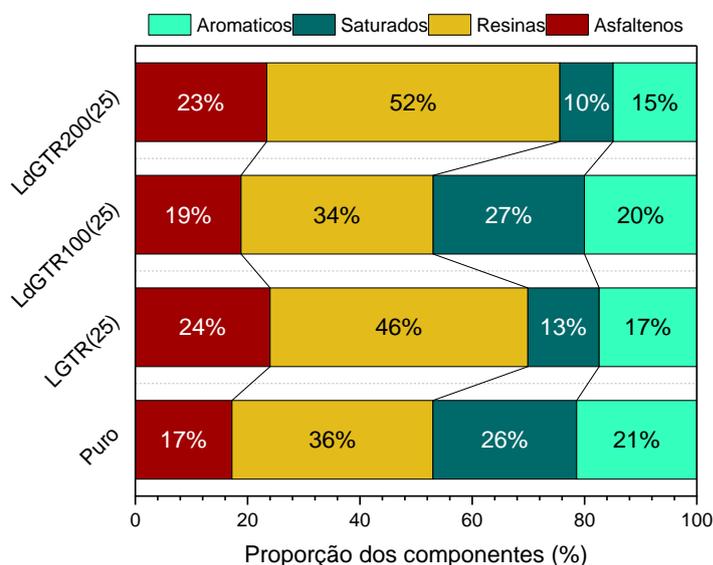


Figura 4.15 – Fracionamento SARA do ligante puro e dos asfaltos-borracha.

Os diferentes tratamentos aplicados à borracha exerceram um claro impacto na composição química do ligante asfáltico base CAP 50/70. As

alterações nos percentuais das frações em cada amostra de ligante asfáltico são evidentes devido à presença da borracha e ao tipo de tratamento aplicado. Notavelmente, a presença da borracha resultou em uma modificação significativa na quantidade relativa das frações (SARA), com um aumento nos teores de asfaltenos e resinas, enquanto houve uma redução nos teores de aromáticos e saturados ao mesmo tempo. Mas deve-se considerar que o processo SSSE influenciou positivamente na alteração dos componentes químicos do asfalto-borracha.

A Figura 4.15 mostra que as proporções aromáticos/saturados dos ligantes asfaltos-borracha diminuíram, sendo já esperado esse comportamento, uma vez são absorvidos pela borracha. Por outro lado, as proporções asfaltenos/resinas dos ligantes modificados mostraram-se mais elevados em relação ao ligante puro. É possível considerar que esteja promovendo a associação de aglomerados de asfaltenos, levando a uma transição do ligante asfáltico para estrutura do tipo gel (elástico e mais estruturado).

O maior percentual de aumento de asfaltenos ocorreu com a amostra LGTR(25), enquanto que LdGTR200(25) apresentou um ganho na fração de resinas e uma maior perda de aromáticos. Isso ocorreu porque houve uma maior dissolução de dGTR200 no ligante asfáltico em comparação a GTR e dGTR100, o que levou a uma maior quantidade de diferentes componentes da borracha a serem liberados na fase líquida do asfalto. Desse modo, houve um aumento significativo no teor de resinas em LdGTR200(25). O comportamento das resinas foi de acordo com o reportado pelos autores Guern *et al.* [152], que mostraram que a diminuição do teor aromático geralmente corresponde ao aumento da quantidade de resina.

Além disso, pode-se inferir que essa expressiva diminuição no teor da razão saturados/aromáticos, bem como o grande aumento na razão resinas/asfaltenos em LdGTR200(25) (mostrando diferença significativa entre os demais asfaltos-borracha) está em associação com as características físicas da borracha, considerando que dGTR200 tem menor tamanho de partícula e menor fração gel, levando a ter uma capacidade mais eficiente de absorção dos componentes leves do asfalto (saturados e aromáticos), o que provoca um maior

índice de intumescimento e degradação da borracha. Contudo, deve ser considerado que os parâmetros de processamento da mistura adotados associados as características de dGTR200 possam ter sido importantes influenciadores no ganho acelerado de desvulcanização/despolimerização de dGTR200 durante o tempo de interação com o ligante [104].

Contudo, deve-se considerar que o uso da borracha tratada, em especial dGTR100, para modificação do CAP 50/70 levou a uma melhor interação entre borracha e asfalto, provocada pela mudança de interface entre borracha e asfalto. Isso dificultou a passagem dos componentes de baixa massa molar do ligante para o interior da borracha dGTR100, como observado pela Figura 4.16. Estudos como de Sousa *et al.* e Guo *et al.* [66], [112] destacaram que os tratamentos como térmico ou termomecânico levam a criar radicais livres nas pontas de cadeia das borrachas desvulcanizadas, o que permite melhorar a interface entre borracha e asfalto, criando e desenvolvendo, espontaneamente, maiores interações com a matriz asfáltica.

Os resultados de FTIR e o teste de Fração Gel das borrachas tratadas lançaram essa luz neste trabalho. A espectroscopia de infravermelho havia mostrado aumento de intensidade nas bandas associadas a região  $970\text{ cm}^{-1}$  e  $840\text{ cm}^{-1}$ , que são referentes a ligação C=C da borracha natural e das borrachas sintéticas [35], sendo um indicativo de aparecimento de radicais livres devido à quebra das ligações poliméricas [44].

#### **4.5 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) do ligante asfáltico puro e dos asfaltos-borracha**

A análise GPC é uma técnica comum que permite identificar as mudanças na composição do ligante asfáltico. Trata-se de um método amplamente reconhecido capaz de monitorar essas transformações [78]. A análise GPC consegue fornecer distribuição relativa a três classes que são comumente presentes no asfalto modificado: maltenos, asfaltenos e polímeros. Para o presente estudo a técnica GPC foi empregada com o objetivo de analisar a distribuição de massa molar das amostras ligante puro, LGTR(25), LdGTR100(25) e LdGTR200(25). Os cromatogramas GPC foram divididos em

três seções, sendo LMS (alta massa molar), MMS (média massa molar) e SMS (baixa massa molar), uma vez que são significativas em relação à previsão do desempenho do pavimento [124].

A análise identificou mudanças que ocorreram nos ligantes asfálticos com a incorporação das borrachas (GTR, dGTR100 e dGTR200), como mostra a Figura 4.16. Os cromatogramas do ligante puro, LGTR(25), LdGTR100(25) e LdGTR200(25) apresentaram tamanho de áreas em LMS, MMS e SMS diferente, indicando a influência tanto do tratamento SSSE como da temperatura de tratamento na borracha.

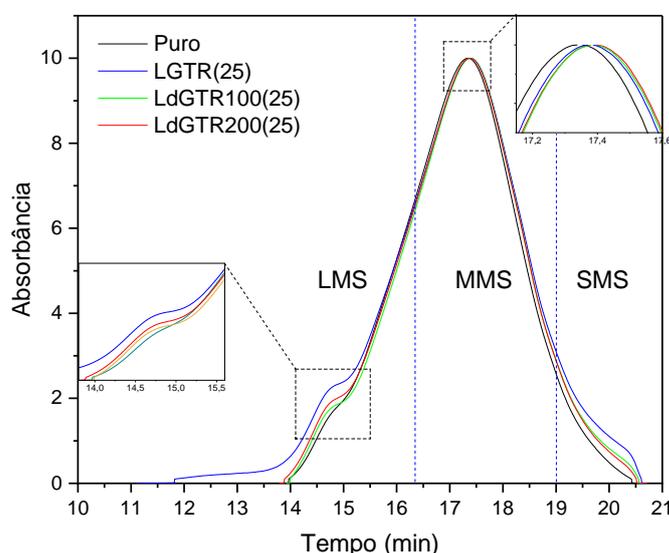


Figura 4.16 – Cromatograma do ligante puro, LGTR(25), LdGTR100(25) e LdGTR200(25).

Neste trabalho, o cálculo da área LMS da amostra LGTR(25) não foi realizado devido ao seu perfil cromatográfico que se mostrou atípico. Desse modo, comparou-se as intensidades relativas ao tempo de retenção em 14,7 min. Pela Figura 4.16 é possível observar que o ligante puro apresentou menor intensidade (pico pouco acentuado), seguido de LdGTR100(25) e LdGTR200(25) e, por fim, LGTR (25). Trata-se comportamento esperado, uma vez que com a presença de algumas macromoléculas de borracha eleva o teor de LMS [12], [123], [153].

Em relação aos ligantes modificados, as menores intensidades são vistas em LdGTR100(25) e LdGTR200(25), estando associadas a degradação da borracha, onde se vê que o pico relativo à retenção em 14,7 min. diminuiu. De tal forma que fica sugestivo que a borracha desvulcanizada por SSSE apresenta degradação parcial em maior extensão durante o processamento da mistura do ligante com a borracha. Lin *et al.* [154] já haviam comentado que o pico é proporcionalmente inverso a quantidade de borracha degradada.

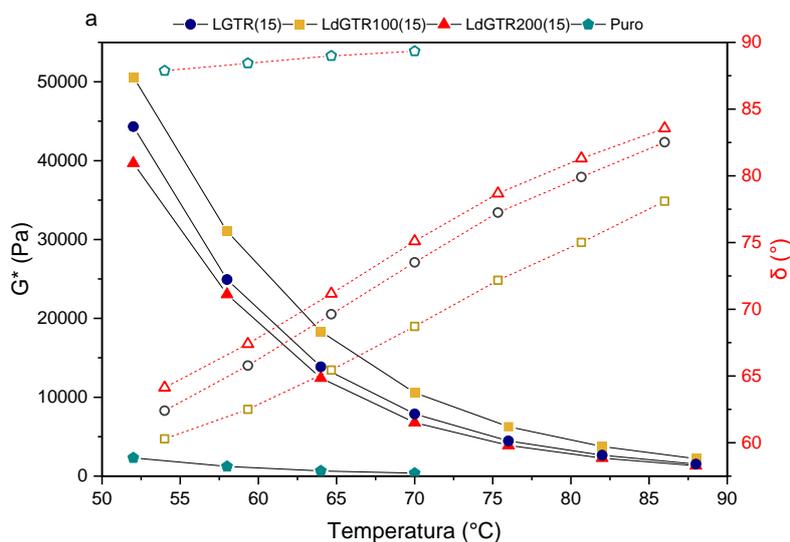
Contraditoriamente, a amostra LdGTR200(25) apresentou pico de maior intensidade em relação a LdGTR100(25). Uma possível explicação já havia sido dada pelos estudos apresentados por Dong *et al.*, Ma *et al.* e Lyu *et al.* [124], [155], [156]. A dGTR200 apresentou maior fração de borrachas dissolvida na fase líquida do ligante, e isso fez com que LdGTR200(25) pudesse ter uma maior quantidade de borracha diluída na solução de THF. Ao contrário, como dGTR100 apresentou maior percentual de material insolúvel retido pelo filtro da seringa antes da injeção no teste GPC, levando alteração na análise GPC.

Além disso, a Figura 4.16 também mostra um leve deslocamento dos picos dos ligantes asfalto-borracha para a direita do tempo de 17,3 min., sugerindo que houve aumento na faixa MMS em comparação com o ligante puro. Esse deslocamento ocorreu devido a degradação parcial das partículas de borracha, como já demonstrado em pesquisas anteriores [155]. Na faixa SMS houve variação entre o ligante puro e os ligantes modificados com GTR e dGTR, mas entre as borrachas desvulcanizadas (LdGTR100(25) e LdGTR200(25)) praticamente não ocorre variação. De acordo com Zhu *et al.* [157], isso ocorre devido à despolimerização da borracha acontecer em cadeia poliméricas de diferentes tamanhos. Em geral, quando se compara LGTR100 e LdGTR200 é possível ver pouca diferença entre as suas curvas de distribuição. Contudo, a maior diferença é pontuada na seção LMS, como é possível ver na Figura 4.16.

## 4.6 Parâmetros viscoelásticos determinados por meio do Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR)

### 4.6.1 Efeitos da borracha de pneus sobre os parâmetros viscoelásticos do ligante asfáltico

As propriedades viscoelásticas do ligante puro e dos asfaltos-borracha (LGTR, LdGTR100 e LdGTR200) em diferentes percentuais de adição de borracha foram analisadas por meio de curvas de varredura de temperatura, na faixa de 52 a 88°C com intervalo de mudança de 6°C. O ensaio foi feito em duplicata e, de maneira geral, os resultados apresentaram desvios pequenos. Assim, as Figuras 4.17 a-c mostram a média de valores do módulo complexo ( $G^*$ ) e do ângulo de fase ( $\delta$ ) de cada amostra, bem como as Tabelas 4.6 e 4.7, usadas para auxiliar na interpretação das curvas de varredura em altas temperaturas, permitindo uma medição mais precisa do quanto as características das partículas de borracha e as condições de mistura afetam nas propriedades reológicas dos ligantes modificados.



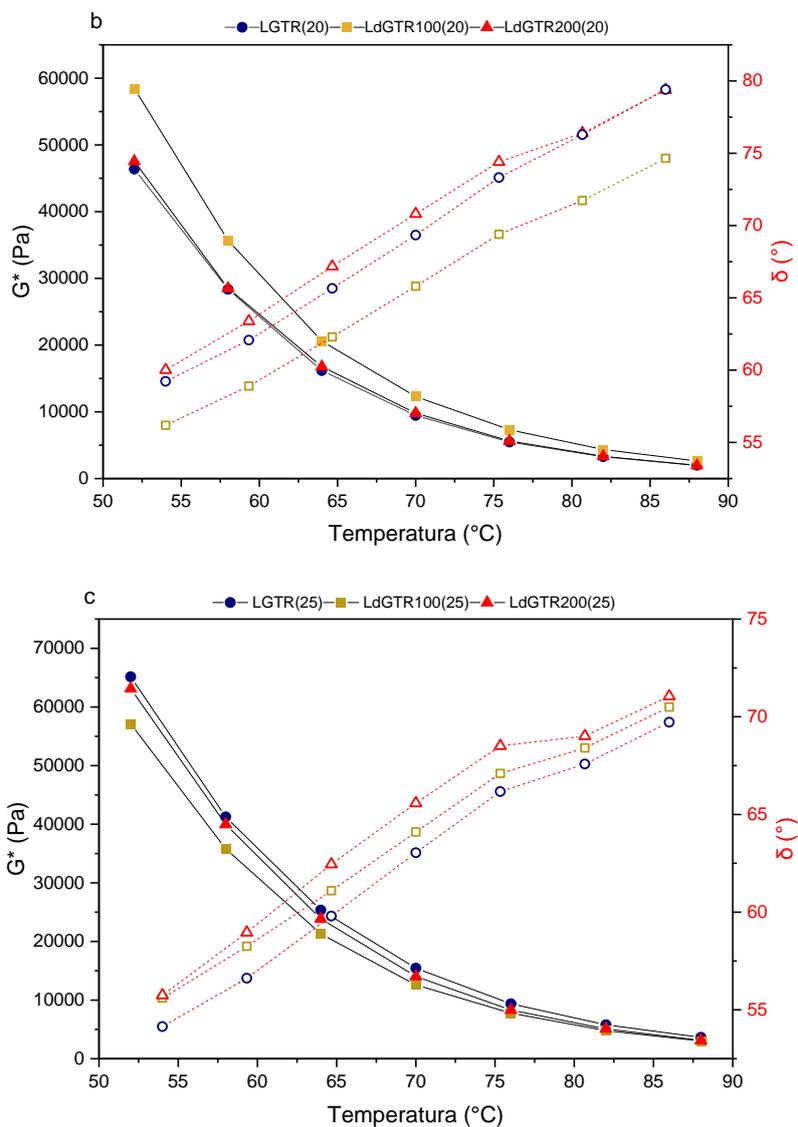


Figura 4.17 – Os gráficos do Módulo Complexo ( $G^*$ ) são mostrados através de linhas sólidas pretas e marcadores fechados, enquanto as curvas do Ângulo de Fase ( $\delta$ ) são representadas por linhas tracejadas vermelhas e marcadores abertos. Estas representações são aplicadas aos seguintes casos: a) ligante puro e asfaltos-borracha com 15 % de borracha em peso; b) asfaltos-borracha com 20 % de borracha em peso; e c) asfaltos-borracha com 25 % de borracha em peso.

Tabela 4.6 – Módulo complexo ( $G^*$ ) do ligante puro e dos ligantes modificados em diferentes temperaturas.

Amostra (ID)	Módulo complexo (MPa)						
	Temperatura (°C)						
	52	58	64	70	76	82	88
Puro	2.312,0	1.219,6	657,8	374,1	-	-	-
LGTR(15)	44.310,0	24.930,0	13.863,3	7.878,7	4.461,7	2.652,7	1.523,0
LdGTR100(15)	50.593,3	31.046,7	18.326,7	10.576,2	6.268,7	3.748,3	2.209,7
LdGTR200(15)	39.686,7	23.033,3	12.433,3	6.798,3	3891,0	2291,0	1324,0
LGTR(20)	46.376,7	28.346,7	16.183,3	9.464,7	5.472,0	3.284,7	1.993,7
LdGTR100(20)	58.453,3	35.680,0	20.606,7	12.303,3	7.315,3	4.346,7	2.653
LdGTR200(20)	47.546,7	28.513,3	16.773,3	9.799,7	5.629,0	3.330,7	1.960,0
LGTR(25)	65.153,3	41.246,7	25.363,3	15.443,3	9.372,0	5.795,0	3.634,0
LdGTR100(25)	57.134,0	35.810,0	21.292,0	12.576,0	7.777,0	4.780,6	3.000,2
LdGTR200(25)	63.120,0	39.957,5	23.880,0	14.045,0	8.292,5	5.084,8	3.127,0

Tabela 4.7 – Ângulo de fase ( $\delta$ ) do ligante puro e dos ligantes modificados em diferentes temperaturas.

Amostra (ID)	Ângulo de fase ( $\delta$ )						
	Temperatura (°C)						
	52	58	64	70	76	82	88
Puro	87,9	88,4	89,0	89,3	-	-	-
LGTR(15)	62,4	65,8	69,6	73,5	77,3	79,9	82,5
LdGTR100(15)	60,3	62,5	65,4	68,7	72,2	75,0	78,1
LdGTR200(15)	64,1	67,4	71,2	75,1	78,7	81,3	83,6
LGTR(20)	60,0	63,4	67,2	70,8	74,4	76,4	79,4
LdGTR100(20)	56,2	58,9	62,3	65,8	69,4	71,7	74,7
LdGTR200(20)	59,2	62,1	65,7	69,3	73,3	76,3	79,4
LGTR(25)	54,4	56,6	59,8	63,0	66,2	67,6	69,7
LdGTR100(25)	55,6	58,1	61,1	64,1	67,1	68,4	70,5
LdGTR200(25)	55,8	59,0	62,5	65,6	68,5	69,0	71,1

Fica evidenciado que as características reológicas do ligante puro e dos ligantes asfalto-borracha (LGTR, LdGTR100 e LdGTR200) dependeram da

temperatura, do tipo de tratamento e do teor de borracha de pneus utilizada. À medida que a temperatura de teste ia aumentando, em resposta, as curvas de  $G^*$  (relativo à de rigidez) ia caindo gradualmente, enquanto que as curvas de  $\delta$  (resposta elástica) ia subindo, resultando em curvas de comportamento descendente e ascendente, respectivamente. É importante destacar que quanto menor o módulo complexo, menor é a rigidez do material, enquanto que quanto maior for o ângulo de fase menor é a resposta elástica do material.

Pelas Figuras 4.17, quando se compara o ligante puro com os asfalto-borracha, o que se vê é um ganho expressivo tanto de rigidez quanto de flexibilidade dos asfalto-borracha, isto é, apresentaram  $G^*$  com valores superiores, acompanhado de uma diminuição no ângulo de fase ( $\delta$ ). Contudo, amostra asfalto-borracha modificada com cada tipo de borracha e teores percentuais diferentes apresentaram diferenças consideráveis dos valores de  $G^*$  e  $\delta$ .

Nos percentuais 15 e 20 % em peso, o melhor desempenho visto está associado aos ligantes modificados com dGTR100. Na temperatura de 64°C, típica do pavimento asfáltico brasileiro [95], LdGTR100(15) apresentou aumento de 32,2 % na rigidez em comparação com LGTR(15). Além disso, notou-se que LdGTR100(15) teve  $G^*$  menores que LGTR(15). As análises químicas tanto das borrachas quanto das amostras de asfalto-borracha mostraram que o desempenho visto em LdGTR100 está associado as características dGTR100, incluindo as propriedades mecânicas da borracha vulcanizada que tudo indica que foram conservadas no seu interior [31].

No entanto, quando o teor de borracha é aumentado para 25 % em peso, o que se notou foi um ganho de desempenho mais expressivo em LGTR, em que a mistura LGTR(25) apresentou  $G^*$  e  $\delta$  superiores a LdGTR100(25) e LdGTR200(25), como observado pela Figura 4.17-c e pelas Tabelas 4.6 e 4.7. A grande quantidade de borracha dispersa na matriz asfáltica com tamanho de partícula maior levou a distância entre partículas em LGTR(25) ser menor do que em LdGTR100(25) e LdGTR200(25), onde indiretamente foi refletido no ganho expressivo de viscosidade, indicando que essa amostra teve maior resistência ao fluxo; e também no fracionamento SARA, quando pôde ser observado que

LGTR(25) apresentou menor presença de frações leves. Essa condição favoreceu a LGTR(25) ter maior rigidez e maior resposta elástica, embora em uma diferença não significativa.

Os parâmetros reológicos de LdGTR200, indiretamente, também indicaram que o processo de interação entre dGTR200 e o ligante asfáltico ocorreu de maneira mais distinta comparado a LdGTR100 e LGTR. Como pode ser visto, as amostras LdGTR200 apresentaram maiores viscosidades em relação as amostras LdGTR100, como também apresentaram menores valores de  $G^*$  e maiores  $\delta$ . Isso ocorreu porque houve um percentual de despolimerização parcial e, conseqüentemente, uma maior dissolução dos componentes da dGTR200 na matriz do ligante asfáltico do que em LGTR e LdGTR100 [104], durante o processamento. Pode-se dizer que, as propriedades modificadas do asfalto LdGTR200 se destacaram muito mais na sua fase líquida. Polacco *et al* [106] já haviam comentado que a estrutura química da borracha dissolvida na fase líquida do ligante durante o processo de mistura levava ao aumento da viscosidade, mas que as características do polímero não eram transferidas para a blenda borracha/asfalto. Em complemento, Huang *et al.*[158] comentaram que a contribuição das borrachas de pneus no comportamento elástico do ligante modificado fica prejudicada quando a borracha começa a se degradar, sendo notado, assim, uma perda de  $G^*$  ao mesmo tempo que tem aumento em  $\delta$ .

Para mais, deve-se chamar a atenção para a mudança vista no comportamento das curvas de  $\delta$  de todos asfaltos-borracha, quando a temperatura muda de 76 para 82°C. Nessa transição de uma classe de temperatura para outra, é visível que houve uma resistência ao aumento do grau de  $\delta$  em todas as amostras asfalto-borracha, uma vez que o grau de inclinação da curva  $\delta$  das mesmas diminuiu. Esse comportamento tende a ficar mais visível quando há uma maior concentração de borracha na matriz asfáltica, como mostra as Figuras 4.17 a-c.

Em adição de 15 % de borracha em peso, as curvas de  $\delta$  dos ligantes asfalto-borracha são mais tênue, sendo levemente mais visível em LGTR(20), LdGTR100(20) e LdGTR200(20). Em 25 % de adição de borracha em peso, as

curvas quebraram sua linearidade, podendo ser visto claramente uma retração de  $\delta$  na transição de 76 para 82°C. A amostra LdGTR200(25) indicou aumento de apenas 0,5°, enquanto que as amostras LGTR(25) e LdGTR100(25) aumentaram em 1,3 e 1,4°, respectivamente (ver Figura 4.17-c). Corroborando com o que disseram Zadshir *et al.* [159], as Tabelas 4.6 e 4.7 mostram que o ligante puro apresentou  $G^*$  muito baixo e praticamente não teve resposta elástica ( $\delta$ ) em temperaturas próximas a 70°C. De acordo com Zadshir *et al.* [159], esse comportamento evidência a atuação predominante da partícula de borracha em altas temperaturas, uma vez que em temperaturas próximas a 75°C o ligante asfáltico não apresenta mais características elásticas.

O tratamento SSSE dado à borracha de pneus e a variação da temperatura levaram-na a ter características diferentes de GTR, que conseqüentemente, afetaram as propriedades reológicas do asfalto-borracha. É persuasivo pensar que GTR, dGTR100 e dGTR200 apresentaram taxas e extensão de intumescimento (os estágios) diferentes entre si devido à relação tanto as características de cada borracha, como o teor e a relação entre as características da borracha com os parâmetros de processo adotados. Pais *et al.* [99] e Abdelrahman *et al.* [110] mostraram que a depender das características da borracha e do ligante, as escolhas dos parâmetros de processamento podem provocar diferentes efeitos sobre os vários estágios da borracha.

No geral, olhando a Figura 4.17 a-c e comparando as amostras de asfalto-borracha entre si, vê-se que LdGTR200 apresentou maior perda de rigidez e de resposta elástica em comparação a LGTR - independente do teor de borracha presente. Enquanto que, positivamente, LdGTR100, na maioria das ocasiões, se destacou distintivamente dos demais asfaltos-borracha – independente do teor de borracha.

#### **4.6.2 Curva Mestra**

As características reológicas dos materiais betuminosos podem também ser estudadas através da frequência ou do tempo de aplicação do carregamento sob temperatura constante. Assim, considerando o princípio de superposição tempo-temperatura, conforme mostram as Figuras 4.18 a-c, foram obtidas

diferentes curvas mestras de  $G^*$  e  $\delta$  com temperatura de referência em 25°C, correspondentes ao ligante puro e aos ligantes asfalto-borracha (LGTR, LdGTR100 e LdGTR200).

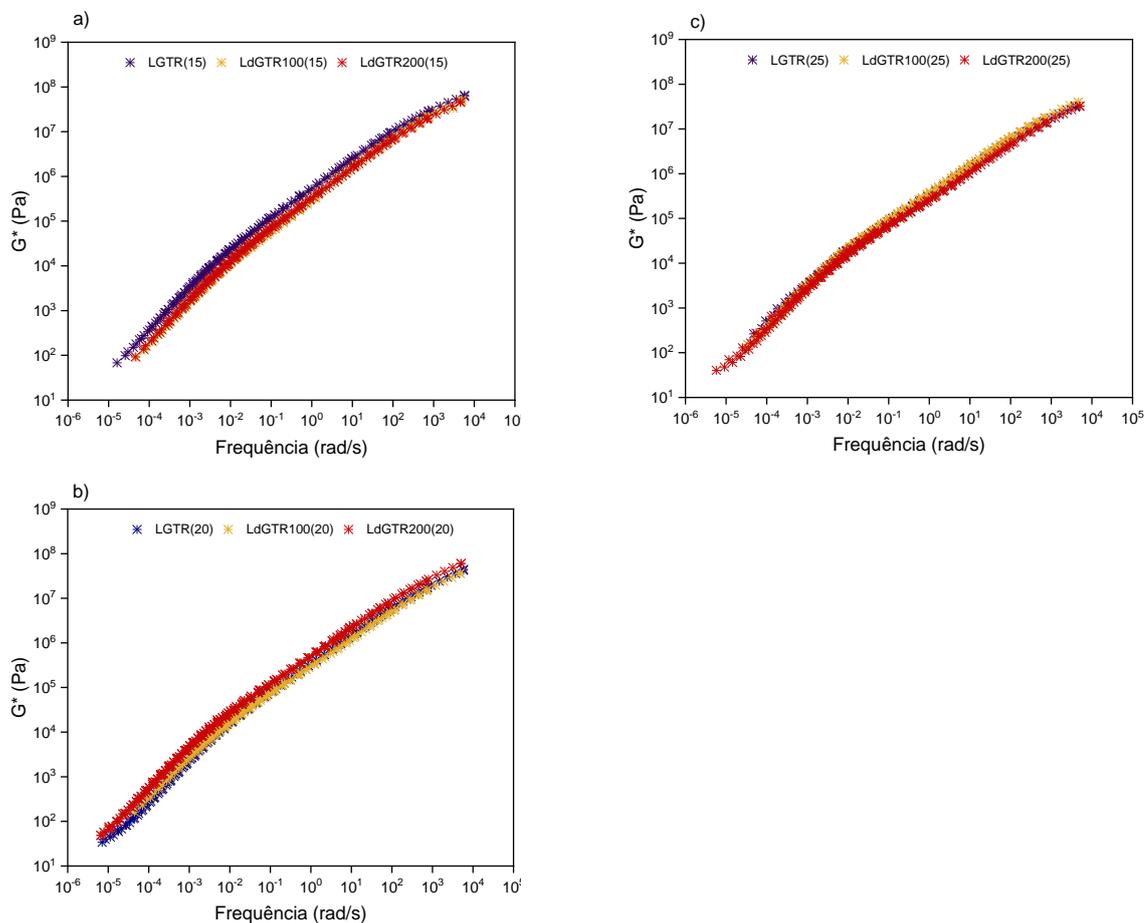


Figura 4.18 – Módulo complexo ( $G^*$ ) em varredura de frequência das seguintes amostras: a) asfaltos-borracha com 15 % de borracha em peso; b) asfaltos-borracha com 20 % de borracha em peso; c) asfaltos-borracha com 25 % de borracha em peso.

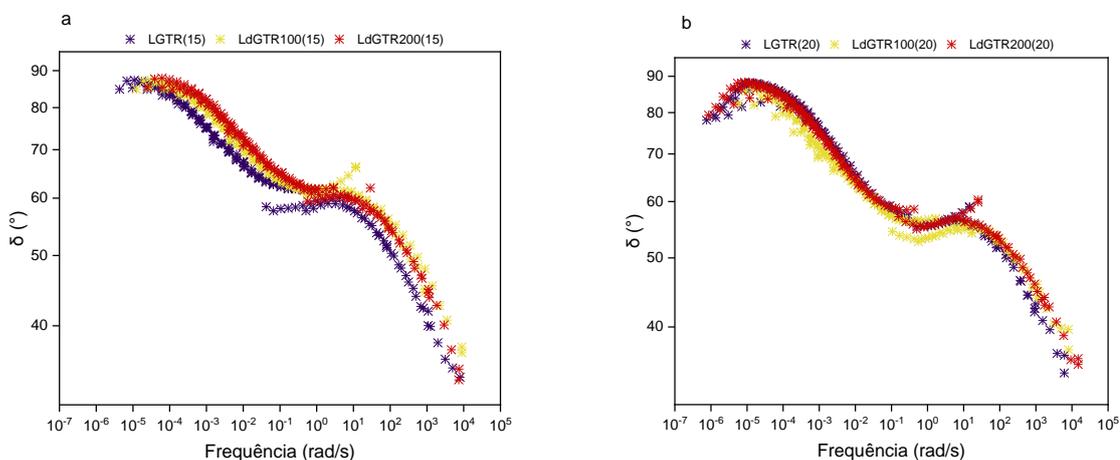
De maneira geral, as Figuras 4.18 a-c demonstram que não há uma significativa mudança nas rigidezes dos ligantes asfaltos-borracha durante a varredura de frequência, mesmo quando o ligante foi modificado com dGTR100 e dGTR200. As amostras LdGTR100 e LdGTR200 mostraram rigidezes análogas àquelas de LGTR, substancialmente quando ocorreu adição de 20 e 25 % de borracha em peso.

Todavia, é importante destacar que amostra LGTR(15) apresentou  $G^*$  superior a LdGTR100(15) e LdGTR200(15) em toda faixa de frequência. No

entanto, com o aumento o percentual de borracha para 20 % em peso, houve mudança de comportamento das curvas, indicando mudanças nas propriedades viscoelástica linear nas amostras LGR(20), LdGTR100(20) e LdGTR200(20) (Figura 4.18-b). Neste percentual, a amostra LGR(20) apresentou o menor valor de  $G^*$ , a amplitude de diferença entre as demais amostras ficou mais pronunciada nas baixas frequências. Em altas frequências, por outro lado, as amostras LdGTR100(20) e LGR(20) apresentaram rigidezes muito parecidas. Entretanto, com adição de 25 % de borracha em peso no ligante, as amostras (LGR(25), LdGTR100(25) e LdGTR200(25)) apresentaram curvas praticamente sobrepostas umas sobre as outras (ver Figura 4.18-a), tendo apenas uma suave variação entre LdGTR100(25) e LdGTR200(25) em altas frequências.

Assim, pelas Figuras 4.18 a-c é possível ver que independentemente do tipo de borracha usada para modificação, o aumento da quantidade de borracha presente na matriz asfáltica levou ao aumento dos valores de  $G^*$ , assinalando uma maior rigidez desse material – isso corroborou com os demais ensaios reológicos. Além disso, com o aumento de teor de borracha incorporado levou as curvas de  $G^*$  dos ligantes asfalto-borracha se assemelham ainda mais.

Para mais, a resposta elástica de cada ligante asfáltico modificado com borracha atuou de forma distinta. Neste caso, as curvas de  $\delta$  caracterizaram-se por um comportamento distinto que está completamente ligado ao tipo de tratamento na borracha, como também ao percentual de borracha presente na matriz asfáltica. As Figuras 4.19 a-c apresentam as curvas dos ângulos de fase ( $\delta$ ) em função da frequência angular ( $\omega$ ) reduzida dos ligantes asfalto-borracha em diferentes teores de borracha.



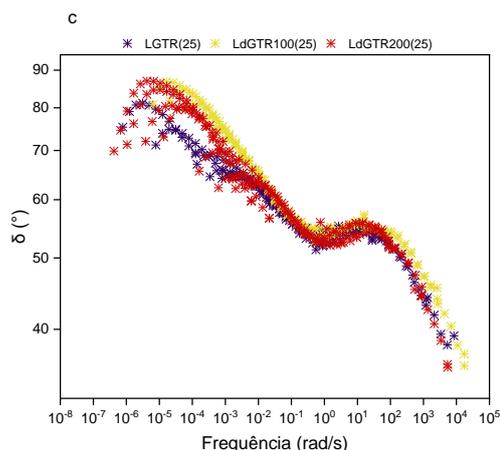


Figura 4.19 – Ângulo de fase ( $\delta$ ) em varredura de frequência das seguintes amostras: a) asfaltos-borracha com 15 % de borracha em peso; b) asfaltos-borracha com 20 % de borracha em peso; c) asfaltos-borracha com 25 % de borracha em peso.

Com 15 % de adição de borracha em peso, LGTR(15) apresentou menor valor de  $\delta$  em relação aos demais, indicando um comportamento mais elástico. Todavia, é possível notar que as curvas de  $\delta$  dos ligantes asfalto-borracha variaram acentuadamente entre as frequências baixas e altas. Ao observar especificamente a faixa de baixas frequências, que correspondem a altas temperaturas e baixas velocidades de carregamento, onde a borracha tem maior atuação, a amostra LdGTR100(15) indicou melhor performance do que LdGTR200(15). Por outro lado, em altas frequências, correlacionadas com baixas temperaturas, esse comportamento se inverteu e LdGTR200(15) apresentou  $\delta$  menor do que LdGTR100(15). Todavia, as curvas em altas frequências, onde o ligante asfáltico atua com maior assiduidade do que a borracha de pneus, as amostras LdGTR200 apresentaram melhor performance do que LdGTR100(15), LdGTR100(20), LdGTR100(25) e LGTR(25). Trata-se de um comportamento já esperado, uma vez que LdGTR200(15) apresenta maior quantidade de borracha dissolvida na fase líquida do ligante asfáltico. Tal comportamento reológico é influenciado pela microestrutura desta mistura, que sofre alteração química devido à liberação dos componentes de dGTR200 na fase líquida do ligante asfáltico, como pode ser visto no ensaio de fracionamento SARA.

Com percentual de 20 % de adição de borracha, todos os asfaltos-borracha apresentaram comportamento elástico semelhante, havendo apenas uma suave diferença. Em baixas frequências, a curva de LdGTR100(20) mostrou-se inferior a LdGTR200(20) e LGTR(20), enquanto que em alta frequência, por vez foi LGTR(20) que apresentou menor  $\delta$ . Já com incorporação de 25 % de borracha em peso, o comportamento das curvas  $\delta$  dos ligantes asfaltos-borracha se diferencia em relação aos comportamentos das curvas dos ligantes modificados com 15 e 20 % de borracha. Nas baixas frequências, LGTR(25) apresentou uma maior resposta elástica, seguida por LdGTR200(25) e depois LdGTR100(25). Em altas frequências, por vez, houve uma variação das curvas, em que as amostras LGTR(25) e LdGTR200(25) tiveram comportamentos análogos e LdGTR100(25) mostrou baixo desempenho.

#### **4.7 Fluência e recuperação de ligantes asfálticos puro e modificados determinados sob *Multiple stress creep recovery* – MSCR**

O ensaio de recuperação de fluência por tensão múltipla (*Multiple stress creep recovery* – MSCR) atualmente tem sido reconhecido como representativo na avaliação de desempenho do ligante asfáltico sob altas temperaturas. Autores como Wang *et al.* [160] mencionam que o uso do MSCR permite avaliar as alterações microestruturais do ligante asfáltico em decorrência da presença de polímeros. De acordo com as diretrizes da ASTM D7405-15, dois parâmetros fundamentais podem ser obtidos a partir do teste MSCR: *compliance* não-recuperável ( $J_{nr}$ ) e a porcentagem de recuperação (R).

A Tabela 4.8 mostra os parâmetros de  $J_{nr}$  em 0,1 e 3,2 kPa correspondentes as amostras de ligante puro, LGTR, LdGTR100 e LdGTR200 em diferentes temperaturas de testes (58, 64, 70, 76 e 82°C), as quais em sua maioria são temperaturas análogas aquelas que os pavimentos no Brasil vivenciam. De forma ilustrativa, a Figura 4.20 apresenta os valores de  $J_{nr}$  em 3,2 kPa de todas as amostras em diferentes de temperaturas.

Tabela 4.8 – Valores de  $J_{nr}$  em tensões de 0,1 e 3,2 kPa para o ligante puro e para os ligantes asfalto-borracha.

Amostra (ID)	$J_{nr 0,1}(KPa^{-1})$					$J_{nr 3,2}(KPa^{-1})$				
	58°C	64°C	70°C	76°C	82°C	58°C	64°C	70°C	76°C	82°C
<b>Puro</b>	0,719	1,627	3,620	7,300	13,79	0,760	1,731	3,840	7,674	14,51
<b>LGTR(15)</b>	0,051	0,123	0,304	0,716	1,466	0,109	0,278	0,705	1,564	3,160
<b>LdGTR100(15)</b>	0,039	0,096	0,239	0,558	1,136	0,083	0,216	0,553	1,26	2,606
<b>LdGTR200(15)</b>	0,880	0,211	0,513	1,081	2,069	0,140	0,361	0,902	1,939	3,694
<b>LGTR(20)</b>	0,002	0,006	0,018	0,059	0,212	0,049	0,127	0,319	0,776	1,635
<b>LdGTR100(20)</b>	0,000	0,00	0,005	0,045	0,119	0,039	0,108	0,288	0,702	1,554
<b>LdGTR200(20)</b>	0,000	0,004	0,018	0,068	0,226	0,052	0,145	0,369	0,866	1,818
<b>LGTR(25)</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,022	0,072	0,196	0,497	1,125
<b>LdGTR100(25)</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,027	0,078	0,204	0,493	1,281
<b>LdGTR200(25)</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,034	0,043	0,120	0,311	0,749	1,589

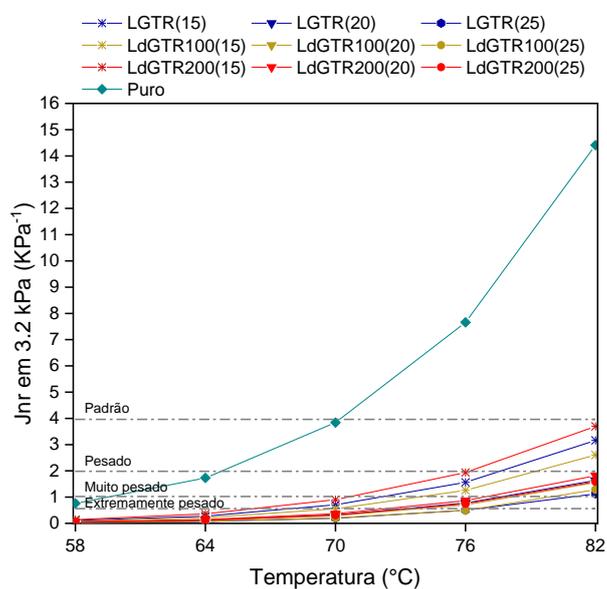


Figura 4.20 - Valores de  $J_{nr}$  em 3,2 kPa do ligante puro e dos ligantes modificados com borracha.

A Figura 4.20 destaca que em temperaturas menores, os valores de  $J_{nr}$  dos asfaltos-borracha ficaram muito próximos, mas se destacaram em relação ao ligante puro. Os ligantes asfalto-borracha LGTR, LdGTR100 e LdGTR200, em

diferentes percentuais e sob diferentes temperaturas, apresentaram desempenhos parecidos. A Figura 4.22 exibe somente as curvas das amostras de asfalto-borracha.

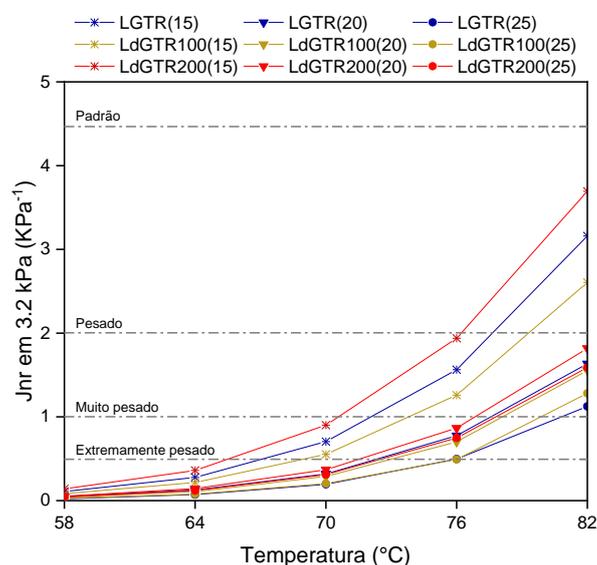


Figura 4.21 – Valores de  $J_{nr}$  em 3,2 kPa dos ligantes modificados com borracha.

Os valores de  $J_{nr}$  nos asfaltos-borracha variaram de acordo com o tipo de tratamento da borracha, como também com o teor de borracha presente na mistura, em especial nas temperaturas mais elevadas. Além disso, o comportamento dos valores de  $J_{nr}$  foram influenciados pela temperatura e tensões do ensaio MSCR. À medida que a temperatura ou tensão aumentavam, os valores de  $J_{nr}$  respondiam com aumento, como como pode ser visto na Tabela 4.8 e na Figura 4.21.

É possível ver que os teores de borracha influenciaram diretamente nas propriedades reológica do ligante asfalto. Ao analisar o comportamento dos asfaltos-borracha com teores de 15 e 20 % de borracha em peso, pela Figura 4.21 fica evidenciado que as amostras LdGTR100 demonstraram ganho de desempenho do que LGTR e LdGTR200. Vale ressaltar que os ligantes modificados com 20 % de borracha em peso exibiram comportamentos mais semelhantes no ensaio MSCR. No entanto, esse padrão mudou ao modificar o ligante com 25 % de borracha em peso, resultando em valores de  $J_{nr}$  ainda melhores. Embora as amostras de asfalto-borracha com 25 % de borracha em peso tenham mantido comportamentos semelhantes, houve uma distinção mais

clara na temperatura de 82°C (ver Figura 4.21). Neste cenário, a amostra LGTR(25) apresentou a melhor performance, embora não de forma significativa. Por outro lado, as amostras LdGTR200 (15, 20 e 25 % de borracha) mostraram sempre com valores de  $J_{nr}$  em 3,2 kPa superiores a LGTR e LdGTR100, indicando um desempenho inferior.

A análise pelo MSCR permite classificar o ligante asfáltico em quatro diferentes níveis de acordo com o  $J_{nr}$ , considerando os materiais em sua condição envelhecida a curto prazo (RTFOT). A norma ASTM D8239-18 recomenda o uso adicional do parâmetro  $J_{nr,diff}$  para identificar a sensibilidade do material as mudanças nos níveis de tensão, com limite de diferença não superior a 75 % entre as tensões de 1,0 kPa e 3,2 kPa. No entanto, tem sido observado que ligantes asfálticos altamente modificados com polímeros podem apresentar valores de  $J_{nr,diff}$  muito altos, ultrapassando o limite da norma, e que não correspondem ao real comportamento do ligante modificado. Pesquisadores como Liu *et al.* [161] e Behnood *et al.* [162] questionaram a aplicabilidade universal do critério da diferença percentual de 75 %, indicando que esse parâmetro não é necessariamente adequado para ligantes asfálticos altamente modificados em termos de sua fluidez, devido à dependência do tipo de modificador e das condições de teste. Duarte e Faxina [95] destacaram que quando os valores de  $J_{nr,3,2}$  são menores que  $0,5 \text{ kPa}^{-1}$ , o uso deste pode ser desconsiderado. Portanto, compreendendo que os ligantes foram modificados com altos teores de borrachas de pneus e que os valores de  $J_{nr,diff}$  das amostras LGTR, LdGTR100 e LdGTR200 não corresponderam ao comportamento real do ligante modificado, assim, não sendo representativos, o presente trabalho seguindo o mesmo percurso feito pelos autores Gaspar *et al.* [163], que avaliaram o desempenho do ligante altamente modificado utilizando o MSCR, mas não adotando  $J_{nr,diff}$ .

Além do parâmetro  $J_{nr}$ , pelo ensaio MSCR é possível obter o percentual de recuperação de cada ligante. Por vez, os resultados da recuperação elástica (R) de todas amostras nas tensões 0,1 kPa e 3,2 kPa e sob seis temperaturas de testes (58, 64, 70, 76 e 82°C) são apresentados pela Tabela 4.9. Tanto a temperatura quanto a tensão foram parâmetros que influenciaram nos valores

percentuais médios de recuperação dos asfaltos-borracha. Com o aumento da temperatura ou da tensão, os valores de R das amostras foram diminuindo.

Tabela 4.9 – Valores de  $R_{0,1}$  e  $R_{3,2}$  em % para os ligantes puro e modificados com borrachas de pneus na condição envelhecimento a curto prazo (RTFOT).

Amostra (ID)	R0.1 em % (0,1 kPa)					R3.2 em % (3,2 kPa)				
	58°C	64°C	70°C	76°C	82°C	58°C	64°C	70°C	76°C	82°C
<b>Puro</b>	8,5	4,7	2,5	1,4	1,4	5,2	1,8	0,3	0,0	0,0
<b>LGTR(15)</b>	71,1	65,3	58,5	48,3	41,6	49,4	35,2	20,7	11,1	5,7
<b>LdGTR100(15)</b>	74,8	69,5	61,7	53,1	45,6	56,5	42,7	27,3	15,6	8,2
<b>LdGTR200(15)</b>	60,3	53,0	43,1	36,2	29,7	43,9	29,6	16,6	8,8	4,6
<b>LGTR(20)</b>	94,0	93,1	92,1	88,8	79,9	65,5	52,0	36,1	21,4	11,9
<b>LdGTR100(20)</b>	96,9	95,9	95,2	90,6	86,9	70,8	55,6	37,9	22,8	11,9
<b>LdGTR200(20)</b>	96,3	94,4	92,6	88,2	79,5	65,5	50,1	33,5	19,0	9,9
<b>LGTR(25)</b>	106,5	105,8	105,5	105,7	105,8	74,9	61,0	44,5	28,8	15,8
<b>LdBPD100(25)</b>	100,0	100,2	100,0	98,9	96,6	78,0	60,8	42,9	25,7	14,0
<b>LdBPD200(25)</b>	101,2	100,7	100,6	98,2	93,7	67,3	51,4	34,5	19,4	10,1

Contudo, houve um aumento significativo na recuperação elástica do ligante asfáltico devido à presença da borracha de pneus, como evidenciado pelo aumento de R nos ligantes asfalto-borracha. Esse incremento na resposta elástica dos asfaltos-borracha é influenciado pelas partículas de borracha que funcionam como um enchimento resiliente no ligante asfáltico. Essas partículas deformam-se elasticamente sob carga, mas recuperam facilmente sua forma original após a carga [12]. As Figuras 4.22 a-d e as Figuras 4.23 a-c ilustram graficamente esses resultados. Em particular, as Figuras 4.22 a-d demonstram o comportamento do ligante puro, LGTR, LdGTR100 e LdGTR200 quando submetidos a uma carga de 3,2 kPa, na temperatura de 64°C, considerada a temperatura de serviço típica para pavimentos no Brasil [95]. Essas representações visuais fornecem uma perspectiva clara do desempenho dos diferentes ligantes sob condições realistas de uso.

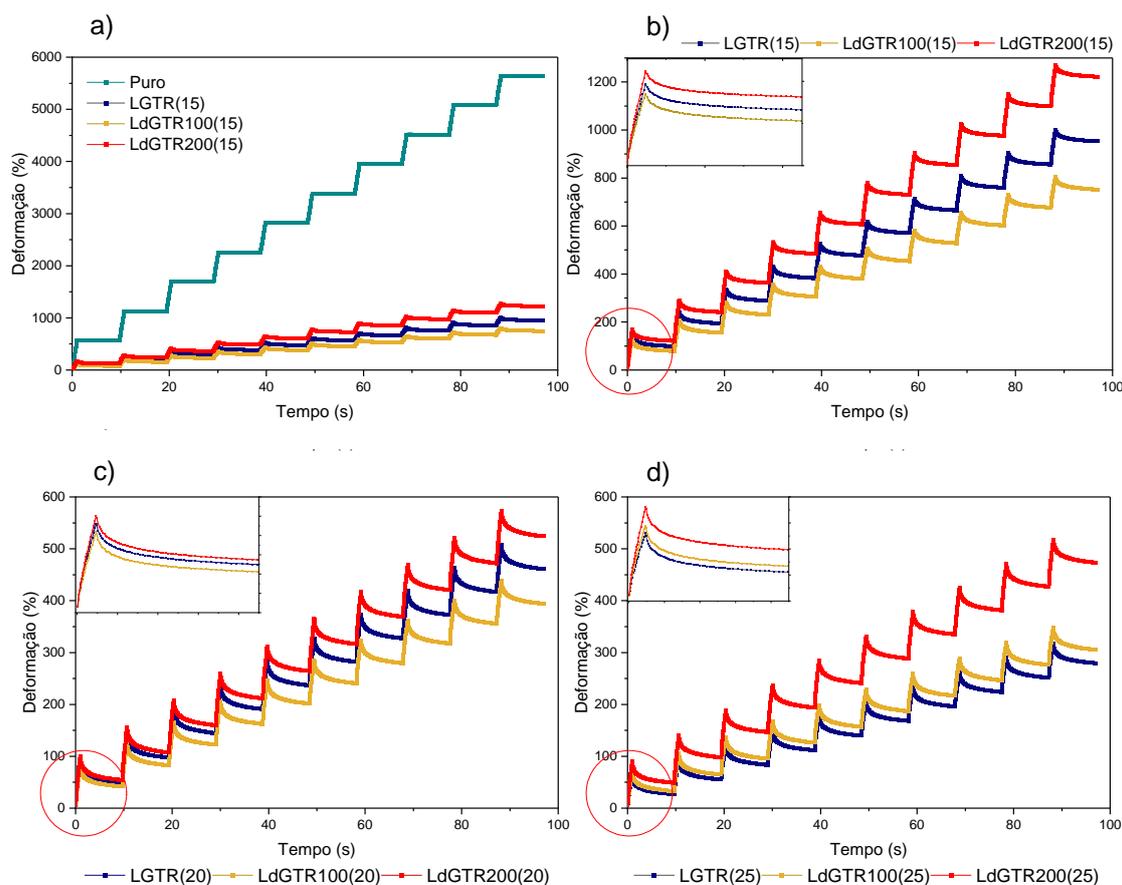


Figura 4.22 – Resultado do teste de recuperação de fluência de tensão múltipla (MSCR) do ligante puro e dos ligantes asfalto-borracha em tensão nível de 3,2 kPa, na temperatura de 64°C.

Os resultados de R mostrados pelas Figuras 4.22 a-d deixa evidente que os tipos de tratamentos na borracha usada para modificação do ligante asfáltico afetaram de maneira distintas a resposta elástica do asfalto-borracha. Sobretudo, as Figuras 4.22 mostram que o percentual de R aumentou ainda mais nos asfaltos-borracha após o aumento do percentual de borracha incorporada ao ligante. Quanto maior foi a quantidade de partículas de borracha de pneus dispersa na matriz asfáltica, melhor foi a resposta elástica do asfalto-borracha.

Quando se adicionou até 20 % de borracha em peso, o ligante modificado com dGTR100 apresentou melhor R. Neste mesmo percentual, os asfaltos-borracha tiveram comportamentos similares, quando comparado entre eles. Entretanto, quando modificou-se o ligante com 25 % de borracha em peso, LGTR(25) apresentou resposta elástica suavemente superior a LdGTR100(25),

enquanto que LdGTR200(25) se destoa negativamente dos dois. Em todos os diferentes teores de adição de borracha, LdGTR200 apresentou valores de R inferior a LGTR e LdGTR100 na temperatura de 64 °C. Numa ordem crescente da menor recuperação elástica do asfalto-borracha para a maior, tem-se asfalto-borracha com: (15 % de borracha em peso) < (20 % de borracha em peso) < (25 % de borracha em peso), como mostra a Figura 4.23 a-c.

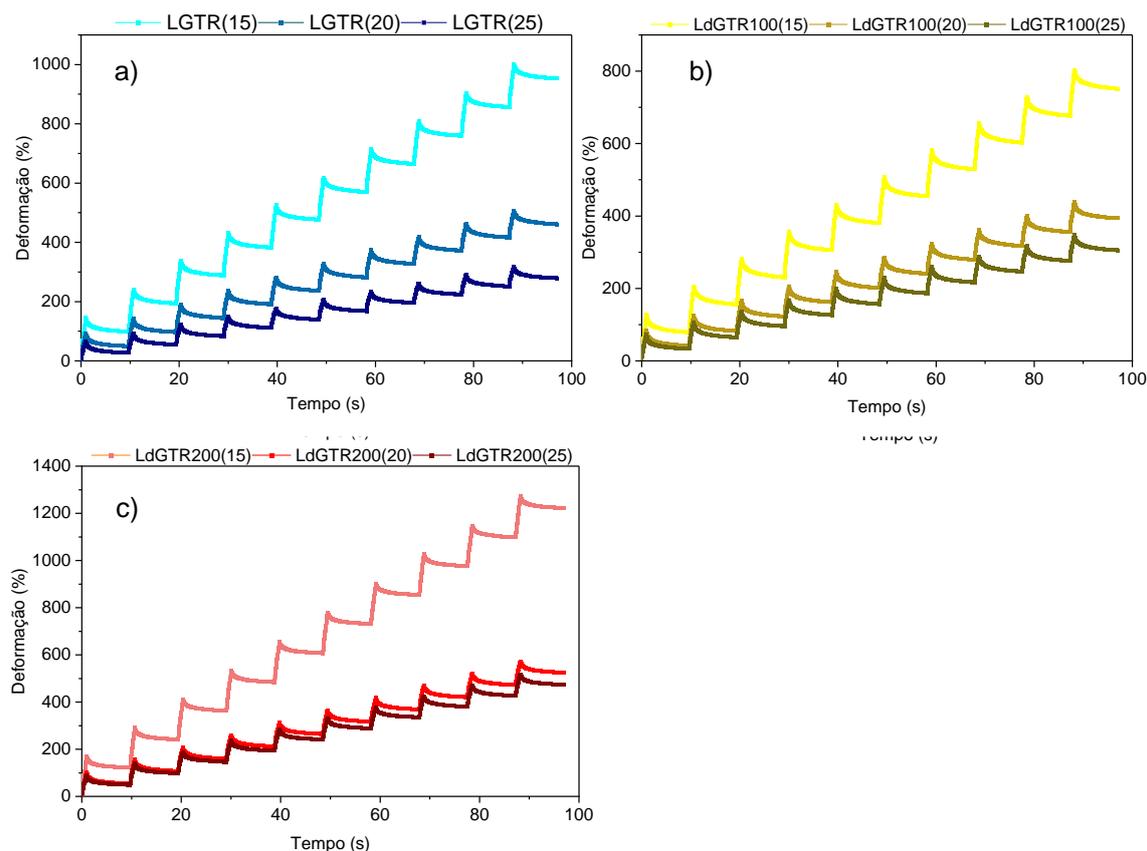


Figura 4.23 – Recuperação elástica dos ligantes puro e asfaltos-borracha para cada teor de borracha, sob tensão de 3,2 kPa e temperatura de 64°C.

Pelas Figuras 4.23 a-b, é possível notar que ao aumentar a quantidade de adição de dGTR100 de 15 para 20 % em peso, houve ganho no aumento percentual de recuperação em 47,6 %; enquanto que ao ser aumentado de 20 para 25 % em peso, o ganho de R em LdGTR100 foi de 22,6 %. Diferentemente, LdGTR200 apresentou maior sensibilidade com o aumento percentual de borracha. Na Figura 4.23-c é possível ver que quando elevou o percentual de dGTR200 de 15 para 20 % em peso, houve ganho correspondente a 57,1 % em

R de LdGTR200(20) - maior ganho percentual de recuperação elástica entre todos os ligantes asfalto-borracha. Entretanto, ao aumentar percentual de adição de dGTR200 de 20 para 25 % em peso, os valores de R aumentaram em apenas de 9,6 %. Trata-se de uma variação pequena, que evidencia que a resposta elástica de LdGTR200(25) não variou tanto entre o uso de 20 e 25 % de borracha para modificação do ligante asfáltico.

Esse comportamento visto em LdGTR100 e LdGTR200 difere de LGTR. Ao comparar os valores de R de LGTR(15) com LGTR(20), evidencia um ganho de 51,6 % de R. Essa intensidade de amplitude mudou quando se aumentou de 20 para 25 %, quando a resposta elástica foi de 39,41 %. Novamente, a variação percentual de 20 para 25 % de borracha de pneus no ligante asfáltico somente a uma leve melhora na resposta elástica dos asfaltos-borracha.

Para mais, a Tabela 4.10 sintetiza as classificações dos ligantes, com base nas metodologias *Performance Grade* (PG) e MSCR. Os resultados apresentados do PG são obtidos com base nos valores superiores a 1,0 kPa e 2,2 kPa do parâmetro  $G^*/\sin\delta$ , e com determinação feita através da avaliação da amostra antes e após envelhecimento a curto prazo (RTFOT), em teste de varredura de temperatura no DSR, conforme especificação *Superpave*.

Tabela 4.10 – Performance Grade – PG (°C) em altas temperaturas do ligante puro e dos ligantes asfalto-borracha.

Amostras (ID)	PG	MSCR				
		58°C	64°C	70°C	76°C	82°C
PURO	PG 58	PG 58S				
LGTR(15)	PG 82	PG 58E*	PG 64E	PG 70V	PG 76H	PG 82S
LdGTR100(15)	PG 82	PG 58E	PG 64E	PG 70V	PG 76H	PG 82S
LdGTR200(15)	PG 82	PG 58E	PG 64E	PG 70V	PG 76H	PG 82S
LGTR(20)	PG 82	PG 58E	PG 64E	PG 70E	PG 76V	PG 82H
LdGTR100(20)	PG 82	PG 58E	PG 64E	PG 70E	PG 76V	PG 82H
LdGTR200(20)	PG 88	PG 58E	PG 64E	PG 70E	PG 76V	PG 82H
LGTR(25)	PG 100	PG 58E	PG 64E	PG 70E	PG 76E	PG 82H
LdGTR100(25)	PG 100	PG 58E	PG 64E	PG 70E	PG 76E	PG 82H

LdGTR200(25)	PG 94	PG 58E	PG 64E	PG 70E	PG 76V	PG 82H
--------------	-------	--------	--------	--------	--------	--------

\*Standard (S) – Padrão; Heavy (H) – Pesado; Very heavy (V) – Muito pesado; Extremely heavy (E) – Extremamente pesado.

A incorporação da borracha de pneus, seja tratada ou não, foi suficiente para elevar a classe de desempenho (PG) do ligante asfáltico. Assim como a borracha GTR, as borrachas tratadas por SSSE (dGTR100 e dGTR200) foram benéficas para aumentar a rigidez do ligante modificado, resultando em um aumento na temperatura máxima da classe de desempenho (PG). Esses resultados são atribuídos à interação entre a borracha e o ligante asfáltico, influenciada por vários fatores, incluindo parâmetros de processo, método de produção e características físico-químicas da borracha de pneus e do ligante. [130], [164].

#### 4.8 Estabilidade à estocagem dos ligantes asfalto-borracha

Um dos desafios significativos na produção de asfalto-borracha é a falta de estabilidade do material durante o armazenamento em altas temperaturas, devido à sua natureza bifásica. Durante o armazenamento, sem agitação ou cisalhamento, o material pode separar-se macroscopicamente, com a borracha de pneus e o ligante se segregando. O teste do tubo, padronizado pela ASTM D7173-20, simula esse armazenamento em alta temperatura e ausência de movimentação, permitindo a avaliação da estabilidade do asfalto-borracha.

Embora a ASTM D5892 sugira que o asfalto-borracha pode ter boa estabilidade de armazenamento em alta temperatura se a diferença entre os pontos de amolecimento das partes topo e fundo do tubo for de 2,5°C, é importante notar que essa estabilidade nem sempre é garantida [90]. Além disso, tem se tornado cada vez mais comum avaliar as propriedades reológicas das duas seções (topo e fundo) do tubo, pois esses parâmetros são mais sensíveis às variações nos componentes do ligante do que o ponto de amolecimento [109], [126]. A ocorrência de segregação das partículas de borracha pode resultar em diferenças visualmente perceptíveis no fluxo do material ao longo do tubo, indicando variações nas propriedades reológicas. Portanto, a análise reológica

das diferentes seções do tubo é crucial para compreender e monitorar a estabilidade e homogeneidade do asfalto-borracha durante o armazenamento e uso.

Assim, a estabilidade à estocagem dos ligantes asfalto-borracha LGTR, LdGTR100 e LdGTR200 em diferentes teores de borracha foi investigada através dos dois parâmetros: i) variação do ponto de amolecimento das frações topo e fundo; e ii) relação do parâmetro reológico  $G^*$  (módulo complexo) a  $64^{\circ}\text{C}$ . Foram produzidas três réplicas de cada material para realização do ensaio ASTM D7173–20. A Figura 4.24 mostra os resultados da variação nos pontos de amolecimento das frações topo e fundo das amostras LGTR, LdGTR100 e LdGTR200 em diferentes percentuais de borracha após o teste de armazenamento padronizado.

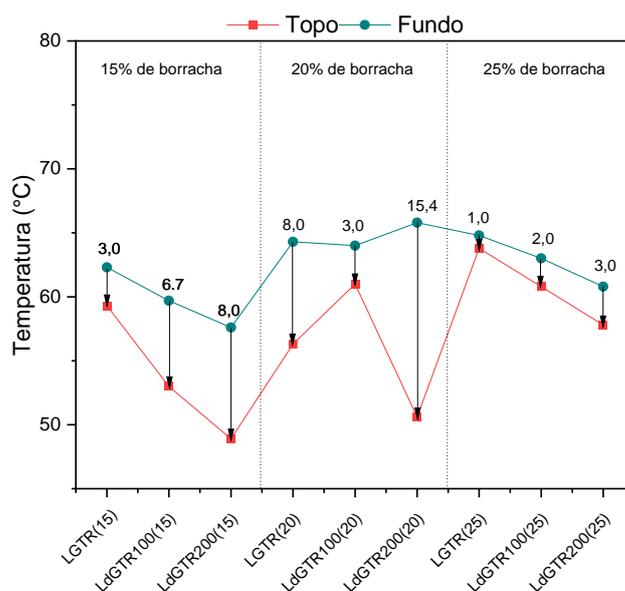


Figura 4.24 – Diferença dos pontos de amolecimento do topo e do fundo de LGTR, LdGTR100 e LdGTR200.

Nota-se que a diferença dos pontos de amolecimento foi influenciada pelo tipo de tratamento dado à borracha incorporada no ligante asfáltico, como também pelo teor percentual de borracha adicionada em peso. Excepcionalmente, em LdGTR100 a diferença dos pontos de amolecimento das seções topo e fundo diminuiu proporcionalmente com o aumento percentual de dGTR100 na matriz asfáltica, indicando que LdGTR100 seguiu uma ordem gradual associada a variação do teor de borracha incorporada ao asfalto.

LdGTR100(15) apresentou maior diferença, com grau de diferença de 6,7°C, enquanto que LdGTR100(20) mostrou uma redução e LdGTR100(25) apresentou estabilidade.

As amostras de LGTR e LdGTR200 com teor 20 %, sob influência do aumento percentual, tiveram tendências distintas daquelas vistas em LdGTR100, mas que entre elas apresentaram comportamentos semelhantes. LGTR(20) e LdGTR200(200) mostraram alta instabilidade. O grau de diferença entre topo e fundo de LGTR(20) chegou a quase que triplicar, mostrando um aumento de 166,7 % em relação a LGTR(15); o mesmo foi observado em LdGTR200, que apresentou aumento de 77,0 %.

Com 25 % de adição de borracha, LGTR(25) e LdGTR200(25) tiveram comportamentos invertidos em relação a instabilidade vista em LGTR(20) e LdGTR200(20). Com maior presença de borracha na matriz do ligante, houve uma redução da diferença do ponto de amolecimento entre topo e fundo significativa. A amostra LGTR(25) apresentou a melhor estabilidade no armazenamento em alta temperatura em relação aos demais asfalto-borracha, com diferença do ponto de amolecimento de 1°C. Contudo, LdGTR100(25) também se mostrou uma mistura heterogênea com estabilidade, já que o grau de diferença entre topo e fundo foi de 2 °C. No entanto, LGTR(25) apresentou uma melhor estabilidade, uma vez que quanto menor o grau diferença entre as seções topo e fundo, maior é a estabilidade de armazenamento do ligante asfalto-borracha [107].

Contudo, além do método tradicional, o presente estudo recorre ao parâmetro de caracterização denominado índice de separação (IS). As duas frações (topo e fundo) são avaliadas em termos de suas propriedades reológicas [104]. A especificação SHRP estabelece que o índice de separação (IS) é determinado por meio da avaliação do  $G^*$ , parâmetro viscoelástico muito sensível à adição de polímeros. Os valores de SI são calculados através dos valores de  $G^*$  na frequência de 10 rad/s das seções topo ( $G^*_{\text{topo}}$ ) e fundo ( $G^*_{\text{fundo}}$ ) das amostras LGRT, LdGTR100 e LdGTR200, em diferentes teores de borracha, e na temperatura alta típica que é vivenciada pelos pavimentos brasileiros (64°C), como de acordo com alguns trabalhos [126], [165]. Os valores de IS

tendendo 0 indicam maior estabilidade do asfalto modificado. Pela Equação 4.1 foi possível obter os valores de IS, que são apresentados pela Figura 4.25.

$$I_s = \log \left( \frac{G_{*topo}}{G_{*fundo}} \right) \quad (4.1)$$

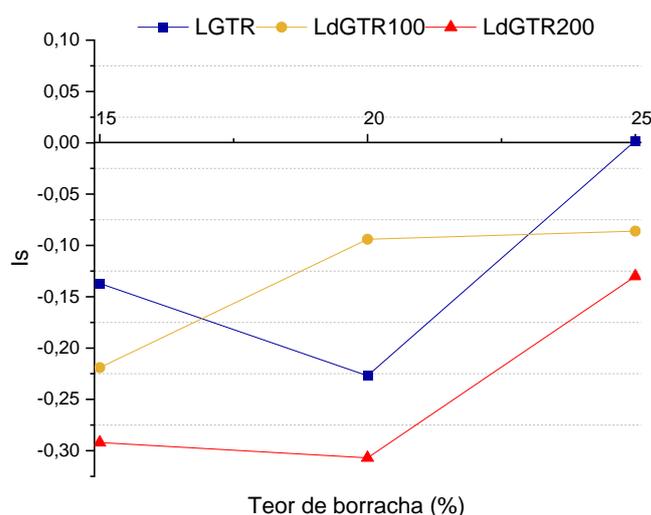


Figura 4.25 – Variação do Índice de segregação (IS) das amostras LGTR, LdGTR100 e LdGTR2000 em vários teores de pó de borracha na temperatura de 64°C.

Os valores relativos ao IS dos ligantes asfalto-borracha ilustrados graficamente pela Figura 4.25 corroboram com os resultados mostrados pelos testes de ponto de amolecimento, que exibiram variações por influência tanto dos tipos de borracha quanto do teor de borracha incorporada. A amostra LdGTR100(15) apresentou IS de -0,219, ou seja, maior instabilidade em relação a LGTR(15), que teve melhor estabilidade, indicando IS igual a -0,137. Nota-se que LGTR(15) teve viscosidade quase 3 vezes maior do que LdGTR100(15). Com isso, fica sugestivo considerar que a baixa compatibilidade vista nos ligantes modificados com 15 % de dGTR100 em peso está associada a baixa viscosidade do asfalto-borracha, que, por efeito, enfraqueceu a resistência à sedimentação das partículas de borracha.

Com aumento do teor de borracha, os valores do IS mudaram para todos os asfaltos-borracha. Em percentual de 20 %, LGTR(20) e LdGTR200(20)

mostraram maior instabilidade nas condições de armazenamento selecionadas (aumento nos valores IS), enquanto que LdGTR100 apresentou valor de IS mais próximo a zero e que seguiu caminho contrário aos outros. A modificação com teor de 20 % de borracha em peso correspondeu a um “ponto crítico” para LGTR e LdGTR200, como bem mostrou o ensaio ponto de amolecimento. Em relação à LGTR(20), suas propriedades químicas foram afetadas pelas características da GTR (maior tamanho das partículas, menor área superficial, forma e componentes constituintes da GTR, dentre outros). Pode ser que de alguma maneira, o percentual de 20 % de adição de GTR afetou o processo de intumescimento das partículas de borracha, levando a modificar a microestrutura coloidal do betume de forma distinta daquela vista em LGTR(15) e LGTR(25). Neste percentual, a alta instabilidade apresentada por LGTR pareceu ser um comportamento comum [166].

Por vez, a alta instabilidade em LdGTR200(20) pode ser compreendida pela dificuldade de dispersão de dGTR200. As partículas dGTR200 são aglomeradas devido ao efeito do processo de desvulcanização por SSSE em altas temperaturas, gerando instabilidade química [13], [14]. Assim, com o aumento do teor de borracha no ligante, provavelmente não ocorreu a dispersão de partículas, levando a concentrações do material em determinadas regiões. Em complemento, o aumento da instabilidade em LdGTR200(20) também está associado a sua baixa viscosidade comparado a LGTR(20), o que facilitou para sedimentação das partículas de dGTR200.

Com maior concentração de borracha, há uma tendência de comportamento inverso em LGTR e LdGTR200. LGTR(25) e LdGTR200(25) se destacaram dessa vez por apresentarem maior estabilidade entre seus respectivos. A amostra LGTR(25) teve a melhor estabilidade entre todas as amostras, com valor de IS muito próximo a zero (0,002). Enquanto que LdGTR200(25) apresentou melhor valor de IS em relação aos seus pares. Presumivelmente, a maior quantidade de borracha presente na matriz asfáltica em LGTR(25), LdGTR100(25) e LdGTR200(25) fez com que os estágios de intumescimento atuassem de maneira distinta de quando o ligante foi modificado com 15 ou 20 % de borracha em peso.

Surpreendentemente, nos teores de 15 e 25 % de borracha, a baixa compatibilidade vista em LdGTR100 e LdGTR200 em comparação a LGTR foi ao contrário que tem sido relatado em alguns estudos que trabalham com ligante asfáltico modificado com GTR tratada por extrusão [142], [167]–[170]. Os resultados desses estudos podem, como de Cheng *et al.* [118], Dong *et al.* [169] e Whang *et al.* [170], se diferenciam deste estudo por adotarem o processo mecanoquímico para o tratamento da borracha e não tratamento termomecânico. Enquanto ambos os processos envolvem o uso de uma extrusora, o tratamento mecanoquímico difere do processo termomecânico, já que o primeiro requer a adição de um agente químico para desvulcanizar a borracha [142], enquanto o segundo combina apenas o efeito do cisalhamento mecânico com o calor na borracha vulcanizada durante a extrusão. Essa distinção nos processos de tratamento pode explicar as variações nos resultados de compatibilidade e desempenho observados entre os diferentes estudos.

## 5 CONCLUSÃO

O presente estudo investigou a influência da adição de borracha parcialmente desvulcanizada (dGTR) por processo de extrusão no estado sólido (SSSE) nas propriedades físico-químicas e reológicas do ligante asfáltico CAP 50-70. Foram utilizados teores de 15, 20 e 25 % de borracha em peso para a modificação do ligante asfáltico, a fim de identificar um teor capaz de conferir as propriedades mais adequadas ao material. Além disso, investigou-se a influência da temperatura na alteração das características finais da borracha, analisando dois perfis de temperatura do barril (100 e 200°C – dGTR100 e dGTR200, respectivamente).

O processo SSSE levou a mudanças nas características de GTR, aumentando a área superficial das partículas de dGTR (dGTR100 e dGTR200) e tornando-as mais reativas sem perder suas características de borracha vulcanizada. Isso possibilitou uma maior interação e compatibilidade entre a borracha de pneus e o ligante asfáltico, como mostraram os resultados dos ensaios realizados para caracterizar as propriedades físico-químicas e reológicas dos diferentes asfaltos-borracha. Portanto, a modificação do ligante asfáltico com dGTR resultou em uma série de benefícios para o asfalto-borracha.

Contudo, foram os ligantes modificados com dGTR100 e GTR, em alguns teores de borracha, que apresentaram os melhores desempenhos, algumas vezes, tiveram até desempenho semelhantes em altas temperaturas. Entretanto, foi a borracha dGTR100 que indicou maior eficácia como agentes modificadores de ligante asfáltico 50/70 comparada a GTR e dGTR200. Isso se deu porque, com adição de 20 % de dGTR100 em peso, LdGTR100(20) conseguiu atender as recomendações do *SUPERPAVE*, além de apresentar um melhor desempenho em altas temperaturas, como também melhor estabilidade à estocagem em relação as demais amostras, como LGTR(20) e LdGTR200(20). Isso ocorreu porque, em até 20 % de adição de borracha em peso, tanto dGTR100 quanto dGTR200 promoveram a redução da viscosidade do asfalto-borracha, mantendo o alto desempenho do asfalto-borracha em altas temperaturas. Especificamente, a dGTR100 contribuiu para melhorar ainda mais

o desempenho dos asfaltos-borracha em altas temperaturas em comparação a GTR.

Portanto, é válido considerar que o uso do tratamento da borracha por SSSE representa uma tecnologia de baixo custo com potencial para trazer benefícios econômicos e ambientais para a indústria de pavimentação. Isso se deve à sua contribuição para a redução da temperatura de processamento da mistura asfáltica com borracha de pneus, menor consumo de energia e redução das emissões de gases poluentes em comparação com o uso da GTR

## 6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Análise da densidade de ligações cruzadas da dGTR: Esta análise pode oferecer informações adicionais sobre a estrutura da borracha e sua interação com o ligante asfáltico.
- Avaliação das emissões de gases tóxicos na produção do asfalto-borracha: Isso permite avaliar o impacto da dGTR na sustentabilidade das práticas de produção de ligantes asfálticos.
- Análise da dispersão das partículas de dGTR na matriz asfáltica: Utilizando técnicas como AFM (*Atomic Force Microscopy*) e Microscopia óptica de fluorescência, é possível verificar se a borracha está uniformemente distribuída no asfalto.
- Avaliação do envelhecimento e rejuvenescimento do ligante modificado com dGTR: Isso fornece informações importantes sobre a durabilidade e vida útil do pavimento de asfalto-borracha.
- Exploração do uso de dGTR em diferentes tipos de ligantes asfálticos: Essa análise pode indicar a viabilidade da dGTR em diferentes condições climáticas e de tráfego, ampliando seu potencial de aplicação.
- Avaliação do desempenho do asfalto-borracha em misturas asfálticas: Por meio de dosagens e ensaios de propriedades mecânicas, é possível obter informações detalhadas sobre o desempenho do asfalto-borracha em diversas condições operacionais.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EUROPEAN TYRE AND RUBBER MANUFACTURES ASSOCIATION (ETRMA). Disponível em <<https://www.etrma.org/natural-rubber-supply-chain/>>. Acesso em: 06 dez. 2022.
- [2] RECICLANIP. Destinados-Reciclanip. Disponível em <<https://www.reciclanip.org.br/destinados/>> Acesso em: 26 fev. 2023.
- [3] SYMEONIDES, D.; LOIZIA, P.; ZORPAS, A. A. Tire waste management system in Cyprus in the framework of circular economy strategy. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 35, p. 35445–35460, Dec. 2019, doi: 10.1007/S11356-019-05131-Z/METRICS.
- [4] MASHIRI, M. S. *et al.* Shear strength and dilatancy behaviour of sand–tyre chip mixtures. *Soils and Foundations*, vol. 55, no. 3, p. 517–528, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.SANDF.2015.04.004.
- [5] GHABCHI, R. *et al.* Technical Challenges of Utilizing Ground Tire Rubber in Asphalt Pavements in the United States. *Materials*, v. 14, n. 16, p. 4482, 2021, doi: 10.3390/MA14164482.
- [6] TUSHAR, Q. *et al.* Recycling waste vehicle tyres into crumb rubber and the transition to renewable energy sources: A comprehensive life cycle assessment. *J Environ Manage*, v. 323, p. 116289, 2022, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2022.116289.
- [7] FORMELA, K. Sustainable development of waste tires recycling technologies – recent advances, challenges and future trends. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, v. 4, n. 3, p. 209–222, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.AIEPR.2021.06.004.
- [8] OIKONOMOU, N.; MAVRIDOU, S. The use of waste tyre rubber in civil engineering works. *Sustainability of Construction Materials*, Elsevier, 2009, p. 213–238.
- [9] BAUMGARDNER, G.; HAND, A. J. T.; ASCHENBRENER, T. B. Resource Responsible Use of Recycled Tire Rubber in Asphalt

- Pavements. Aug. 2020. [Online]. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11714/7533>> Acesso: 26 fev. 2023.
- [10] WANG, Q. Z. *et al.* Estimation and Analysis of Energy Conservation and Emissions Reduction Effects of Warm-Mix Crumb Rubber-Modified Asphalts during Construction Period. *Sustainability*, v. 10, n. 12, p. 4521, Nov. 2018, doi: 10.3390/SU10124521.
- [11] YANG, X. *et al.* Emission analysis of recycled tire rubber modified asphalt in hot and warm mix conditions. *J Hazard Mater*, v. 365, p. 942–951, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2018.11.080.
- [12] ZHOU, T. *et al.* Aging Properties and Mechanism of Microwave-Activated Crumb Rubber Modified Asphalt Binder. *Front Mater*, v. 7, p. 433, Dez. 2020, doi: 10.3389/FMATS.2020.603938/BIBTEX.
- [13] BILGILI, E.; ARASTOPOUR, H.; BERNSTEIN, B. Pulverization of rubber granulates using the solid-state shear extrusion (SSSE) process: Part I. Process concepts and characteristics. *Powder Technol*, v. 115, n. 3, p. 265–276, Abr. 2001, doi: 10.1016/S0032-5910(00)00353-3.
- [14] BILGILI, E.; ARASTOPOUR, H.; BERNSTEIN, B. Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion process: Part II. Powder characterization. *Powder Technol*, v. 115, n. 3, p. 277–289, Abr. 2001, doi: 10.1016/S0032-5910(00)00383-1.
- [15] BARBOSA, R. *Desenvolvimento de novos compostos de borracha natural a partir da desvulcanização em extrusora com rosca dupla*. 2017. Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de São Carlos, 2017.
- [16] TOZZI, K. A. *Regeneração de rejeito espuma de SBR através de extrusão no estado sólido e incorporação em SBR virgem*. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de São Carlos, 2017.

- [17] KHAIT, K.; CARR, S. H.; MACK, M. H. *Solid-State Shear Pulverization*. Estados Unidos: CRC Press, 2001.
- [18] XUE, H. *et al.* Stability Evaluation and Mechanism of Asphalts Modified With Various Rubber Powder Contents. *Front Mater*, v. 7, p. 479, fev. 2021, doi: 10.3389/FMATS.2020.622479/BIBTEX.
- [19] MARK, J. E. Polysiloxane elastomers with bimodal chain-length distributions. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, v. 4, n. 1, p. 31–44, Mar. 1994, doi: 10.1007/BF00684026.
- [20] MARK, J. E.; ERMAN, B. *Science and Technology of Rubber*. 3 ed., Estados Unidos: Materials and Mechanical, 2005. pp. 1–762.
- [21] CANEVAROLO JR., S. V. *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Editora Artliber: São Paulo, 2006.
- [22] TAKESHITA, E. V. *Inchamento de borrachas vulcanizadas sob a ação de solventes orgânicos*. 2010. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- [23] HARRIS, C. M.; PIERSOL, A. G. *Harris' Shock and Vibration Handbook*. 5 ed., Estados Unidos: McGraw-Hill, 2002, p. 1568.
- [24] VEIGA, V. D. *Influência do inibidor de pré-vulcanização nas propriedades de composições de borracha natural não vulcanizadas*. 2015. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2019.
- [25] WRĘCZYCKI, J.; BIELIŃSKI, D.; ANYSZKA, R., “Sulfur/Organic Copolymers as Curing Agents for Rubber,” *Polymers (Basel)*, v. 10, n. 8, p. 870, Ago. 2018, doi: 10.3390/polym10080870.
- [26] KULTYS, A.; PODKOSCIELNY, W. Polymers containing sulfur in the side chain. *J Appl Polym Sci*, v. 61, n. 10, p. 1781–1788, Set. 1996, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19960906)61:10<1781::AID-APP19>3.0.CO;2-5.
- [27] ARAVANIS, A. E. *Efeito do sistema de reticulação nas propriedades de compostos de borracha natural para peças de engenharia do setor automotivo*. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de

- Minas, Metalúrgica e Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- [28] VIEYRES, A. *et al.* Sulfur-Cured Natural Rubber Elastomer Networks: Correlating Cross-Link Density, Chain Orientation, and Mechanical Response by Combined Techniques. *Macromolecules*, v. 46, n. 3, p. 889–899, Fev. 2013, doi: 10.1021/ma302563z.
- [29] SAKAI, T. *et al.* Sol-gel transition behavior near critical concentration and connectivity. *Polym J*, v. 48, n. 5, p. 629–634, Mai 2016, doi: 10.1038/pj.2015.124.
- [30] KATO, K., IKEDA, Y., ITO, K. Direct Determination of Cross-Link Density and Its Correlation with the Elastic Modulus of a Gel with Slidable Cross-Links. *ACS Macro Lett*, v. 8, n. 6, p. 700–704, Jun. 2019, doi: 10.1021/acsmacrolett.9b00238.
- [31] TOZZI, K. A.; CANTO, L. B.; SCURACCHIO, C. H. Reclaiming of Vulcanized Rubber Foam Waste from the Shoe Industry Through Solid-state Shear Extrusion and Compounding with SBR. *Macromol Symp*, v. 394, n. 1, p. 2000094, Dez. 2020, doi: 10.1002/MASY.202000094.
- [32] COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. Aspectos históricos da vulcanização. *Polímeros*, v. 13, n. 2, p. 125–129, Jun. 2003, doi: 10.1590/S0104-14282003000200011.
- [33] SILVA, A. T. *Estudo da desvulcanização ultrassônica de borracha de pneus inservíveis*. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- [34] GENT, A. e Walter, J., *Pneumatic Tire*. Estados Unidos: University of Akron, 2006.
- [35] ZHANG, Y. *et al.* A Review of the Research on the Mechanical Model of Vehicle Tires. Conference: *International Conference on Mechanical, Electrical, Electronic Engineering & Science*, 2018. doi: 10.2991/meees-18.2018.77.

- [36] HENKES, J. A.; RODRIGUES, C. M. Reciclagem de pneus: atitude ambiental aliada à estratégia econômica. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, v. 4, n. 1, p. 448, Jun. 2015, doi: 10.19177/rgsa.v4e12015448-473.
- [37] D'AVICO, L.; TANELLI, M.; SAVARESI, S. M. Tire-Wear Control in Aircraft via Active Braking. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, v. 29, n. 3, p. 984–995, Mai 2021, doi: 10.1109/TCST.2020.2983375.
- [38] POTTINGER, M. G. Uniformity: A Crucial Attribute of Tire/Wheel Assemblies. *Tire Sci Technol*, v. 38, n. 1, p. 24–46, Mar. 2010, doi: 10.2346/1.3298682.
- [39] SCAVUZZO, R. W.; RICHARDS, T. R.; CHAREK, L. T. Tire Vibration Modes and Effects on Vehicle Ride Quality. *Tire Sci Technol*, v. 21, n. 1, p. 23–39, Jan. 1993, doi: 10.2346/1.2139520.
- [40] LAGARINHOS, C. A. F. *Reciclagem de pneus: análise do impacto da legislação ambiental através da logística reversa*. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- [41] ASARO, L. Recycling of rubber wastes by devulcanization,” *Resour Conserv Recycl*, v. 133, p. 250–262, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.02.016.
- [42] AGGARWAL, S. L. *et al.* Structure and Properties of Tire Rubbers Prepared by Anionic Polymerization, in *Advances in Elastomers and Rubber Elasticity*, Boston, MA: Springer US, 1986, p. 17–36.
- [43] CARVALHO, M. S. P. A. *Caracterização reológica de compostos de borracha no processo de extrusão por DMA (Dynamic Mechanical Analysis)*. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade do Porto, Porto, 2017.
- [44] CORDIER, P. *et al.* Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature*, v. 451, n. 7181, p. 977–980, Fev. 2008, doi: 10.1038/nature06669.

- [45] GENT, A. N. Rubber and rubber elasticity: A review. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, v. 48, n. 1, p. 1–17, Jan. 1974, doi: 10.1002/polc.5070480104.
- [46] RUTH, B. E. *et al.* *Recycling of asphalt mixtures containing crumb rubber*, Florida, Mai. 1997.
- [47] VIEIRA, A. C. *Produção de borracha de estireno-butadieno por polimerização aniônica em solução com iniciadores bifuncionais*. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.
- [48] THAPTONG, P.; SAE-OUI, P.; SIRISINHA, C. Influences of styrene butadiene rubber and silica types on performance of passenger car radial tire tread. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 90, n. 4, p. 699–713, Out. 2017, doi: 10.5254/rct.17.83724.
- [49] RAJAN, K. P. *et al.* Partial replacement of carbon black with graphene in natural rubber/butadiene rubber based tire compound: Investigation of critical properties. *Journal of Polymer Research*, v. 29, n. 3, p. 76, Mar. 2022, doi: 10.1007/s10965-021-02871-w.
- [50] FAN, Y.; FOWLER, G. D.; ZHAO, M. The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler – A review. *J Clean Prod*, v. 247, p. 119115, Fev. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119115.
- [51] HONORATO, S. B. *Efeito antioxidante de componentes do látex da seringueira e mangabeira sobre a degradação termo-oxidativa do poli(1,4-cis-isopreno) sintético*. 2005. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- [52] RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. D. C. Borracha natural e nanocompósitos com argila. *Quim Nova*, v. 32, n. 3, p. 818–826, 2009, doi: 10.1590/S0100-40422009000300024.
- [53] ROJAS, G. J. A., *Utilização da borracha natural no desenvolvimento de elastômeros termoplásticos*. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

- [54] NUNES, A. T. *Desvulcanização termomecânica contínua de borracha natural da banda de rodagem de pneus automotivos por meio do processo de extrusão em rosca dupla*. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Ciências Exatas e Tecnológica, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.
- [55] HEISLER, H. *Advanced Vehicle Technology*. v 10. Inglaterra: Elsevier Science & Technology Book, 2002
- [56] HASHIMOTO, K. *et al.* Specialty Elastomers for Automotive Applications. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 71, n. 3, p. 449–519, Jul. 1998, doi: 10.5254/1.3538491.
- [57] SEGHAR, S. *et al.* Thermo-mechanical devulcanization and recycling of rubber industry waste. *Resour Conserv Recycl*, v. 144, p. 180–186, Mai 2019, doi: 10.1016/j.resconrec.2019.01.047.
- [58] ROCHA, T. L. A. C. *et al.* Estudo da modificação química de polidienos do tipo SBR e BR. *Polímeros*, v. 14, n. 5, p. 318–321, Dez. 2004, doi: 10.1590/S0104-14282004000500008.
- [59] WHITE, J. L.; KIM, K.-J. *Thermoplastic and rubber compounds: technology and physical chemistry*. Estados Unidos: Carl Hanser Publishers, 2008, p. 301.
- [60] DHANORKAR, R. J.; MOHANTY, S.; GUPTA, V. K. Synthesis of Functionalized Styrene Butadiene Rubber and Its Applications in SBR-Silica Composites for High Performance Tire Applications. *Ind Eng Chem Res*, v. 60, n. 12, pp. 4517–4535, Mar. 2021, doi: 10.1021/ACS.IECR.1C00013/ASSET/IMAGES/MEDIUM/IE1C00013\_0043.GIF.
- [61] SOUZA, C. M. *Utilização da radiação ionizante na reciclagem de pneus inservíveis de automóvel e sua destinação ambiental adequada*. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

- [62] RUBBERPEDIA. Borracha de Butadieno Estireno (SBR)| Rubberpedia - portal da indústria da borracha. Disponível em: <<http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-butadieno-estireno.php>>. Acesso em: 26 out. 2022.
- [63] ROCHA, T. C. J.; SOARES, B. G.; COUTINHO, F. M. B. Principais copolímeros elastoméricos à base de butadieno utilizados na indústria automobilística. *Polímeros*, v. 17, n. 4, p. 299–307, Dez. 2007, doi: 10.1590/S0104-14282007000400009.
- [64] SCURACCHIO, C. H.; WAKI, D. A.; BRETAS, R. E. S. Caracterização térmica e reológica de borracha de pneu desvulcanizada por microondas, *Polímeros*, v. 16, n. 1, p. 46–52, Mar. 2006, doi: 10.1590/S0104-14282006000100011.
- [65] MARKL, E.; LACKNER, M. Devulcanization Technologies for Recycling of Tire-Derived Rubber: A Review. *Materials*, v. 13, n. 5, p. 1246, Mar. 2020, doi: 10.3390/ma13051246.
- [66] SOUSA, F. D. B. *et al.* Effects of processing parameters on the properties of microwave-devulcanized ground tire rubber/polyethylene dynamically revulcanized blends. *J Appl Polym Sci*, v. 133, n. 23, Jun. 2016, doi: 10.1002/app.43503.
- [67] GARCIA, P. S. *et al.* Devulcanization of ground tire rubber: Physical and chemical changes after different microwave exposure times. *Express Polym Lett*, vol. 9, no. 11, pp. 1015–1026, Nov. 2015, doi: 10.3144/EXPRESSPOLYMLETT.2015.91.
- [68] LO PRESTI, D. Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures: A literature review. *Constr Build Mater*, v. 49, p. 863–881, Dez. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.09.007.
- [69] HIRAYAMA, D. *Estudo da desvulcanização do SBR por micro-ondas em processo contínuo*. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.
- [70] ZHANG, X. *et al.* Devulcanization of waste rubber powder using thiobisphenols as novel reclaiming agente. *Waste Management*, v. 78, pp. 980–991, Ago. 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.07.016.

- [71] FUKUMORI, K.; MATSUSHITA, M. Material Recycling Technology of Crosslinked Rubber Waste. *R&D Review of Toyota CRDL*, v. 38, n. 1, p. 39–47, jan. 2003.
- [72] SADHAN, K.; ISAYEV, A.; KHAIT, K., *Rubber Recycling*. Estados Unidos: CRC Press, 2005.
- [73] ENIKOLOPIAN, N. S.; AKOPIAN, E. L.; NIKOL'SKII, V. G. Some problems of strength and fracture of polymer materials. *Die Makromolekulare Chemie*, v. 6, n. S19841, p. 316–330, Mar. 1984, doi: 10.1002/macp.1984.020061984124.
- [74] BHOWMICK, A. K., *Current Topics in elastomers research*. Estados Unidos: CRC Press, 2008.
- [75] SHAHIDI, N.; ARASTOOPOUR, H.; IVANOV, G. Pulverization of rubber using modified solid state shear extrusion process (SSSE). *J Appl Polym Sci*, v. 102, n. 1, p. 119–127, Oct. 2006, doi: 10.1002/app.23259.
- [76] RAMARAD, S. Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future. *Prog Mater Sci*, vol. 72, pp. 100–140, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.02.004.
- [77] UCHOA, A. F. J. *et al.* Bio-based palm oil as an additive for asphalt binder: Chemical characterization and rheological properties. *Constr Build Mater*, v. 285, p. 122883, Mai 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122883.
- [78] BERNUCCI, L. B. *et al.* *Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros*, 2 ed., v. 1. Rio de Janeiro: PETROBRAS: ABEDA, 2022.
- [79] THIVES, L. P. Contribution of Asphalt Rubber Mixtures to Sustainable Pavements by Reducing Pavement Thickness. *Materials*, v. 15, n. 23, p. 8592, Dez. 2022, doi: 10.3390/ma15238592.
- [80] LO PRESTI, D. *et al.*, *Tire Waste and Recycling*. Londres: Elsevier, 2021.

- [81] PORTO, M. *et al.* The Structure of Bitumen: Conceptual Models and Experimental Evidences. *Materials*, v. 15, n. 3, p. 905, Jan. 2022, doi: 10.3390/ma15030905.
- [82] PERALTA, E. J. F. *Study of the interaction between bitumen and rubber*. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade do Minho, Guimarães, 2009.
- [83] BRINGEL, R. M. Estudo químico e reológico de ligantes asfálticos modificados por polímeros e aditivos. 2007. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Universidade Federal de Ceará, Fortaleza, 2007.
- [84] LESUEUR, D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Adv Colloid Interface Sci*, v. 145, n. 1–2, pp. 42–82, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.cis.2008.08.011.
- [85] BEHNOOD, A.; MODIRI G., M. Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders,” *Eur Polym J*, vol. 112, pp. 766–791, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2018.10.049.
- [86] YEN, T. F. Structure of Petroleum Asphaltene and Its Significance,” *Energy Sources*, v. 1, n. 4, pp. 447–463, Jan. 1974, doi: 10.1080/00908317408945937.
- [87] PERALTA, J. *et al.* Rheological changes in the bitumen caused by heating and interaction with rubber during asphalt–rubber production. *Rheol Acta*, v. 53, n. 2, pp. 143–157, Fev. 2014, doi: 10.1007/s00397-013-0748-9.
- [88] ALBUQUERQUE, F. C. *Caracterização da agregação de asfaltenos por meio de fluorescência molecular*. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- [89] FAXINA, A. L. *Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha*. 2006.

Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

- [90] SIENKIEWICZ, M. *et al.* Development of methods improving storage stability of bitumen modified with ground tire rubber: A review,” *Fuel Processing Technology*, v. 159, pp. 272–279, Mai 2017, doi: 10.1016/J.FUPROC.2017.01.049.
- [91] Specht, L. P. Avaliação de misturas asfálticas com incorporação de borracha reciclada de pneus. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- [92] AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES – ANTT. Asfalto Borracha: revisão bibliográfica, avaliação reológica do ligante asfáltico e determinação dos parâmetros mecânicos das misturas asfálticas. Relatório de pesquisa. Brasília, 2017. [Online]. Disponível em: <[www.gov.br/antt/pt-br/assuntos/rodovias/concessionarias/lista-de-concessoes/nova-dutra/relatorios-de-pesquisa-rdt-1/asfalto-borracha-revisao-bibliografica-avaliacao-reologica-do-ligante-asfaltico-e-determinacao-dos-parametros-mecanicos-das-misturas-asfalticas-1.pdf/view](http://www.gov.br/antt/pt-br/assuntos/rodovias/concessionarias/lista-de-concessoes/nova-dutra/relatorios-de-pesquisa-rdt-1/asfalto-borracha-revisao-bibliografica-avaliacao-reologica-do-ligante-asfaltico-e-determinacao-dos-parametros-mecanicos-das-misturas-asfalticas-1.pdf/view)>. Acesso em: Mar. 01, 2023.
- [93] QUEIROZ, C. Asfalto-borracha que será usado no Sistema Anhanguera-Bandeirantes é reciclado de pneus. *Folha de São Paulo*, São Paulo, Abr. 2024.
- [94] WANG, H. *et al.* Review of warm mix rubberized asphalt concrete: Towards a sustainable paving technology. *J Clean Prod*, v. 177, pp. 302–314, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.12.245.
- [95] DUARTE, G. M.; FAXINA, A. L. High-temperature rheological properties of asphalt binders modified with recycled low-density polyethylene and crumb rubber. *Constr Build Mater*, v. 298, p. 123852, Set. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123852.
- [96] PINHEIRO, J. H. M. Incorporação de borracha de pneu em misturas asfálticas de diferentes granulometrias (Processos úmido e seco).

2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.
- [97] CAMARGO, F. F. Field and laboratory performance evaluation of a field-blended rubber asphalt. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- [98] CALTRAN. Asphalt rubber usage guide. Relatório de pesquisa. California, Set. 2006. [Online]. Disponível em: <https://www.caltrans.gov/wp-content/uploads/2012/06/Asphalt-Rubber-Usage-Guide.pdf>. Acesso em: 23 nov. 2022.
- [99] PAIS, J. *et al.* The effect of prolonged storage time on asphalt rubber binder properties. *Constr Build Mater*, v. 210, pp. 242–255, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.155.
- [100] FONTES, L. P. T. L. *et al.* Evaluating permanent deformation in asphalt rubber mixtures,” *Constr Build Mater*, v. 24, n. 7, pp. 1193–1200, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.12.021.
- [101] MANOEL, G. F. Caracterização físico-química e estudo reológico de asfaltos modificados pelos polímeros PEAD, PEBD e PELBD e contribuição ao estudo do envelhecimento do cimento asfáltico de petróleo. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- [102] NASKAR, A. K. BHOWMICK, A. K.; DE, S. K. Thermoplastic elastomeric composition based on ground rubber tire. *Polym Eng Sci*, v. 41, n. 6, pp. 1087–1098, Jun. 2001, doi: 10.1002/pen.10809.
- [103] REN, S. *et al.* The continuous swelling-degradation behaviors and chemo-rheological properties of waste crumb rubber modified bitumen considering the effect of rubber size. *Constr Build Mater*, v. 307, p. 124966, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124966.
- [104] GHAVIBAZOO, A.; ABDELRAHMAN, M. Composition analysis of crumb rubber during interaction with asphalt and effect on properties of binder. *International Journal of Pavement Engineering*. v. 14, no. 5, pp. 517–530, Jul. 2013, doi: 10.1080/10298436.2012.721548.

- [105] ZHENG, W. *et al.* A review on compatibility between crumb rubber and asphalt binder. *Constr Build Mater*, v. 297, p. 123820, Ago. 2021, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.123820.
- [106] POLACCO, G.; A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility. *Adv Colloid Interface Sci*, v. 224, pp. 72–112, Out. 2015, doi: 10.1016/j.cis.2015.07.010.
- [107] WANG, H. *et al.* Numerical investigation of rubber swelling in bitumen. *Constr Build Mater*, v. 214, pp. 506–515, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.144.
- [108] YAO, H.; ZHOU, S.; WANG, S. Structural evolution of recycled tire rubber in asphalt. *J Appl Polym Sci*, v. 133, n. 6, p. app.42954, Fev. 2016, doi: 10.1002/app.42954.
- [109] Liang, M. *et al.* Viscous properties, storage stability and their relationships with microstructure of tire scrap rubber modified asphalt. *Constr Build Mater*. v. 74, pp. 124–131, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.10.015.
- [110] ABDELRAHMAN, M.; CARPENTER, S. H. Mechanism of Interaction of Asphalt Cement with Crumb Rubber Modifier. *Transp Res Rec*, 1999, doi: 10.3141/1661-15.
- [111] ZANZOTTO, L.; KENNEPOHL, G. J. Development of Rubber and Asphalt Binders by Depolymerization and Devulcanization of Scrap Tires in Asphalt. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, v. 1530, n. 1, pp. 51–58, Jan. 1996, doi: 10.1177/0361198196153000107.
- [112] GUO, L. *et al.* Rubber reclamation with high bond-breaking selectivity using a low-temperature mechano-chemical devulcanization method. *J Clean Prod*, v. 279, p. 123266, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123266.
- [113] ZHANG, H. *et al.* Effect of Desulfurization Process Variables on the Properties of Crumb Rubber Modified Asphalt. *Polymers (Basel)*, v. 14, n. 7, p. 1365, Mar. 2022, doi: 10.3390/polym14071365.

- [114] LI, F. The preparation process, service performances and interaction mechanisms of crumb rubber modified asphalt (CRMA) by wet process: A comprehensive review. *Constr Build Mater*, v. 354, p. 129168, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.129168.
- [115] WU, X.; WANG, S.; DONG, R. Lightly pyrolyzed tire rubber used as potential asphalt alternative. *Constr Build Mater*, v. 112, pp. 623–628, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.208.
- [116] Chen, Z. *et al.* High temperature rheological characteristics of activated crumb rubber modified asphalts. *Constr Build Mater*, v. 194, pp. 122–131, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.10.223.
- [117] XU, M. *et al.* Novel Method to Prepare Activated Crumb Rubber Used for Synthesis of Activated Crumb Rubber Modified Asphalt. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 27, n. 5, Mai 2015, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001115.
- [118] CHENG, G.; SHEN, B.; ZHANG, J. A Study on the Performance and Storage Stability of Crumb Rubber-Modified Asphalts. *Pet Sci Technol*, v. 29, n. 2, pp. 192–200, Jan. 2011, doi: 10.1080/10916460903070421.
- [119] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. D36/D36M-14(2020) - Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus). 2020. doi: 10.1520/mnl10830m.
- [120] KIM, K. W.; BURATI, J. L.; PARK, J.-S. Methodology for Defining LMS Portion in Asphalt Chromatogram. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 7, no. 1, pp. 31–40, Fev. 1995, doi: 10.1061/(ASCE)0899-1561(1995)7:1(31).
- [121] DOH, Y. S.; AMIRKHANIAN, S. N.; KIM, K. W. Analysis of unbalanced binder oxidation level in recycled asphalt mixture using GPC. *Constr Build Mater*, v. 22, n. 6, pp. 1253–1260, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.01.026.
- [122] Kim, H. *et al.* Quantification of Oxidative Aging of Polymer-Modified Asphalt Mixes Made with Warm Mix Technologies. *Journal of*

- Materials in Civil Engineering*, v. 25, n. 1, pp. 1–8, Jan. 2013, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000479.
- [123] ZHANG, X.; Performance evaluation of asphalt binder and mixture modified by pre-treated crumb rubber. *Constr Build Mater*, v. 362, p. 129777, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.129777.
- [124] LYU, L. *et al.* Unraveling the modification mechanisms of waste bio-oils and crumb rubber on asphalt binder based on microscopy and chemo-rheology,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 185, p. 106447, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.resconrec.2022.106447.
- [125] DOMINGOS, M. D. I.; FAXINA, A. L. Susceptibility of Asphalt Binders to Rutting: Literature Review. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 28, n. 2, Fev. 2016, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001364.
- [126] GONDIM, L. M. *Investigação sobre a formulação de um bio-ligante à base da seiva de euphorbia tirucalli para emprego em pavimentação*. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia de Transportes) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- [127] HIRAYAMA, D.; SARON, C.; SCURACCHIO, C. H. Microwaves Devulcanization of SBR Containing Carbon Black. *Journal of Research Updates in Polymer Science*, v. 5, n. 2, pp. 52–59, Ago. 2016, doi: 10.6000/1929-5995.2016.05.02.1.
- [128] SAIWARI, S.; DIERKES, W. K.; NOORDERMEER, J. W. M. Comparative investigation of the devulcanization parameters of tire rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 87, n. 1, pp. 31–42, Mar. 2014, doi: 10.5254/rct.13.87933.
- [129] CORAN, A. Y. Vulcanization. \_In: *Science and Technology of Rubber*, Elsevier, 1994, pp. 339–385.
- [130] NAVARRO, F. J *et al.* Thermo-rheological behaviour and storage stability of ground tire rubber-modified bitumens. *Fuel*, v. 83, n. 14–15, pp. 2041–2049, Out. 2004, doi: 10.1016/j.fuel.2004.04.003.
- [131] MOTHÉ, M. G. Estudo do comportamento dos ligantes asfálticos por reologia e análise térmica. 2009. Dissertação (Mestrado em

Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

- [132] SILVA, A. T. Estudo da desvulcanização ultrassônica de borracha de pneus inservíveis. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- [133] TAO, G. The effect of devulcanization level on mechanical properties of reclaimed rubber by thermal-mechanical shearing devulcanization. *J Appl Polym Sci*, v. 129, n. 5, pp. 2598–2605, Set. 2013, doi: 10.1002/app.38976.
- [134] ARAUJO-MORERA, J. *et al.* On the Use of Mechano-Chemically Modified Ground Tire Rubber (GTR) as Recycled and Sustainable Filler in Styrene-Butadiene Rubber (SBR) Composites. *Journal of Composites Science*, v. 5, n. 3, p. 68, Mar. 2021, doi: 10.3390/jcs5030068.
- [135] YAO, C. *et al.* Microbial desulfurization of waste latex rubber with *Alicyclobacillus* sp. *Polym Degrad Stab*, v. 98, n. 9, pp. 1724–1730, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.002.
- [136] COLOM, X. *et al.* FTIR spectroscopic and thermogravimetric characterization of ground tyre rubber devulcanized by microwave treatment,” *Polym Test*, vol. 52, pp. 200–208, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.polymertesting.2016.04.020.
- [137] SOUSA, F. D. B.; ZANCHET, A.; SCURACCHIO, C. H. From Devulcanization to Revulcanization: Challenges in Getting Recycled Tire Rubber for Technical Applications. *ACS Sustain Chem Eng*, v. 7, n. 9, pp. 8755–8765, Mai 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b00655.
- [138] HERNÁNDEZ, E. H. *et al.* Sulfuric acid treatment of ground tire rubber and its effect on the mechanical and thermal properties of polypropylene composites. *J Appl Polym Sci*, v. 134, n. 21, Jun. 2017, doi: 10.1002/app.44864.

- [139] AOUDIA, K. *et al.* Recycling of waste tire rubber: Microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin," *Waste Management*, vol. 60, pp. 471–481, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2016.10.051.
- [140] HIRAYAMA, D.; SARON, C. Chemical Modifications in Styrene–Butadiene Rubber after Microwave Devulcanization. *Ind Eng Chem Res*, v. 51, n. 10, pp. 3975–3980, Mar. 2012, doi: 10.1021/ie202077g.
- [141] LI, Y.; ZHAO, S.; WANG, Y. Microbial Desulfurization of Ground Tire Rubber by *Sphingomonas* sp.: A Novel Technology for Crumb Rubber Composites. *J Polym Environ*, v. 20, n. 2, pp. 372–380, Jun. 2012, doi: 10.1007/s10924-011-0386-1.
- [142] LI, J. *et al.* Determination of SARA fractions in asphalts by mid-infrared spectroscopy and multivariate calibration," *Measurement*, vol. 198, p. 111361, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.measurement.2022.111361.
- [143] SI, H.; CHEN, T.; ZHANG, Y. Effects of high shear stress on the devulcanization of ground tire rubber in a twin-screw extruder," *J Appl Polym Sci*, v. 128, n. 4, pp. 2307–2318, Mai 2013, doi: 10.1002/app.38170.
- [144] REN, S. *et al.* Investigating the role of swelling-degradation degree of crumb rubber on CR/SBS modified porous asphalt binder and mixture. *Constr Build Mater*, v. 300, p. 124048, Set. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124048.
- [145] KIM, H. H.; LEE, S.-J. Effect of crumb rubber on viscosity of rubberized asphalt binders containing wax additives," *Constr Build Mater*, v. 95, pp. 65–73, Out. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.066.
- [146] LIANG, X. *et al.* Towards the low-energy usage of high viscosity asphalt in porous asphalt pavements: A case study of warm-mix asphalt additives. *Case Studies in Construction Materials*, v. 16, p. e00914, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.cscm.2022.e00914.

- [147] FAWCETT, A. H.; MCNALLY, T. Studies on Blends of Acetate and Acrylic Functional Polymers with Bitumen,” *Macromol Mater Eng*, v. 286, n. 2, pp. 126–137, Feb. 2001, doi: 10.1002/1439-2054(20010201)286:2<126::AID-MAME126>3.0.CO;2-X.
- [148] MOHAMED, A. S. *et al.* Bonding, rheological, and physiochemical characteristics of reclaimed asphalt rejuvenated by crumb rubber modified binder. *J Clean Prod*, v. 373, p. 133896, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.133896.
- [149] WANG, T. *et al.* Statistical modeling of low-temperature properties and FTIR spectra of crumb rubber modified asphalts considering SARA fractions. *J Clean Prod*, v. 374, p. 134016, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.134016.
- [150] GENG, J. *et al.* Quantitative determination for effective rubber content in aged modified asphalt binder. *J Clean Prod*, v. 331, p. 129978, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.129978.
- [151] NARATHICHAT, M.; SAHAKARO, K.; NAKASON, C. Assessment degradation of natural rubber by moving die processability test and FTIR spectroscopy. *J Appl Polym Sci*, v. 115, n. 3, pp. 1702–1709, Feb. 2010, doi: 10.1002/app.31194.
- [152] LE GUERN, M. Physico-chemical analysis of five hard bitumens: Identification of chemical species and molecular organization before and after artificial aging. *Fuel*, v. 89, n. 11, pp. 3330–3339, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2010.04.035.
- [153] SHATANAWI, K. M. *et al.* Effects of furfural activated crumb rubber on the properties of rubberized asphalt. *Constr Build Mater*, v. 28, n. 1, pp. 96–103, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.08.041.
- [154] LIN, P. *et al.* Performance characteristics of Terminal Blend rubberized asphalt with SBS and polyphosphoric acid. *Constr Build Mater*, v. 141, pp. 171–182, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.02.138.
- [155] DONG, Z. *et al.* Composite modification mechanism of blended bio-asphalt combining styrene-butadiene-styrene with crumb rubber: A

- sustainable and environmental-friendly solution for wastes,” *J Clean Prod*, v. 214, pp. 593–605, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.004.
- [156] MA, J. *et al.* Rubber asphalt modified with waste cooking oil residue: Optimized preparation, rheological property, storage stability and aging characteristic. *Constr Build Mater*, v. 258, p. 120372, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120372.
- [157] ZHU, H. *et al.* Swelled Mechanism of Crumb Rubber and Technical Properties of Crumb Rubber Modified Bitumen. *Materials*, v. 15, n. 22, p. 7987, Nov. 2022, doi: 10.3390/ma15227987.
- [158] HUANG, W. *et al.* Effect of crumb rubber degradation on components distribution and rheological properties of Terminal Blend rubberized asphalt binder. *Constr Build Mater*, v. 151, pp. 897–906, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.229.
- [159] ZADSHIR, M. *et al.* Chemical, thermophysical, rheological, and microscopic characterisation of rubber modified asphalt binder exposed to UV radiation. *Road Materials and Pavement Design*, v. 21, no. sup1, pp. S123–S139, Set. 2020, doi: 10.1080/14680629.2020.1736606.
- [160] Wang, H. Asphalt-rubber interaction and performance evaluation of rubberised asphalt binders containing non-foaming warm-mix additives. *Road Materials and Pavement Design*, v. 21, n. 6, pp. 1612–1633, Ago. 2020, doi: 10.1080/14680629.2018.1561380.
- [161] Liu, H. *et al.* Use of the multiple stress creep recovery (MSCR) test to characterize the rutting potential of asphalt binders: A literature review. *Constr Build Mater*, v. 269, p. 121320, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121320.
- [162] BEHNOOD, A.; OLEK, J. Stress-dependent behavior and rutting resistance of modified asphalt binders: An MSCR approach. *Constr Build Mater*, v. 157, pp. 635–646, Dez. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.09.138.

- [163] Gaspar, M. S. *et al.* Effect of Different Creep and Recovery Times on the MSCR Test for Highly Modified Asphalt Binder. *J Test Eval*, v. 49, n. 1, p. 20180584, Jan. 2021, doi: 10.1520/JTE20180584.
- [164] PUTMAN, B. J.; AMIRKHANIAN, S. N. Characterization of the Interaction Effect of Crumb Rubber Modified Binders Using HP-GPC. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 22, n. 2, pp. 153–159, Fev. 2010, doi: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2010)22:2(153).
- [165] YU, J. *et al.* Modification of Asphalt Rubber with Nanoclay towards Enhanced Storage Stability. *Materials*, v. 11, n. 11, p. 2093, Out. 2018, doi: 10.3390/ma11112093.
- [166] YU, G.-X. *et al.* Crumb Rubber–Modified Asphalt: Microwave Treatment Effects. *Pet Sci Technol*, v. 29, n. 4, pp. 411–417, Jan. 2011, doi: 10.1080/10916460903394102.
- [167] XUE, H. *et al.* Stability Evaluation and Mechanism of Asphalts Modified With Various Rubber Powder Contents. *Front Mater*, vol. 7, Fev. 2021, doi: 10.3389/fmats.2020.622479.
- [168] LIANG, M. *et al.* Thermo-stability and aging performance of modified asphalt with crumb rubber activated by microwave and TOR. *Mater Des*, v. 127, pp. 84–96, Ago. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.04.060.
- [169] DONG, R. *et al.* Laboratory Evaluation of Pre-Devulcanized Crumb Rubber–Modified Asphalt as a Binder in Hot-Mix Asphalt. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 23, n. 8, pp. 1138–1144, Ago. 2011, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000277.
- [170] WANG, J.; ZHANG, Z.; LI, Z. Performance Evaluation of Desulfurized Rubber Asphalt Based on Rheological and Environmental Effects. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 32, n. 1, Jan. 2020, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002971.