



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUINTINHONHA E MUCURI  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS



FERNANDO DE ARAÚJO

ADITIVO POLIMÉRICO DERIVADO DE FONTE  
RENOVÁVEL PARA APLICAÇÃO EM CIMENTO  
ASFÁLTICO DE PETRÓLEO

UBERLÂNDIA MG

2016

FERNANDO DE ARAÚJO

ADITIVO POLIMÉRICO DERIVADO DE FONTE  
RENOVÁVEL PARA APLICAÇÃO EM CIMENTO  
ASFÁLTICO DE PETRÓLEO.

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em  
Biocombustíveis UFVJM/UFU, da Universidade Federal de  
Uberlândia, como exigência para obtenção do título de  
Doutor em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis.

Área de concentração: Biomassas Energéticas.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

UBERLÂNDIA MG

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

A663      Araújo, Fernando de, 1983-  
2016      Aditivo polimérico derivado de fonte renovável para aplicação em  
            cimento asfáltico de petróleo / Fernando de Araújo. - 2016.  
            137 f.

Orientador: Daniel Pasquini.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Pós-  
Graduação em Biocombustíveis.

Inclui bibliografia.

1. Biocombustíveis - Teses. 2. Biomassa - Teses. 3. Cimento -  
Características químicas - Teses. 4. Bagaço de cana - Teses. I. Pasquini,  
Daniel. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-  
Graduação em Biocombustíveis. III. Universidade Federal dos Vales do  
Jequitinhonha e Mucuri. Programa de Pós-Graduação em  
Biocombustíveis. IV. Título.

---

CDU: 662.756



**Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia**  
**DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM BIOCOMBUSTÍVEIS, NÚMERO 01/PPBIC.**

**DATA: 30/05/2016**

**DISCENTE:** Fernando de Araújo

**MATRÍCULA:** 11313PGB003

**TÍTULO DO TRABALHO:** Aditivo Polimérico Derivado de Fonte Renovável para Aplicação em Cimento Asfáltico de Petróleo

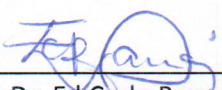
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:** Biocombustíveis

**LINHA DE PESQUISA:** Biomassas Energéticas

**PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO:** Universal FAPEMIG APQ-02647-14

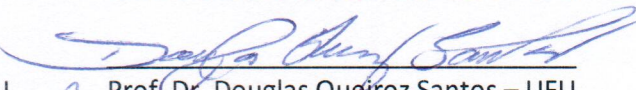
Às nove horas do dia trinta de maio do ano dois mil e dezesseis, na sala 5S209, no Bloco 5S, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Ed Carlo Rosa Paiva e Heber Martins de Paula, da Universidade Federal de Goiás, Douglas Queiroz Santos e Camilla Miguel Carrara Lazzarini, da Universidade Federal de Uberlândia e Daniel Pasquini, professor orientador e presidente da mesa. professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPBIC. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será MANTIDA

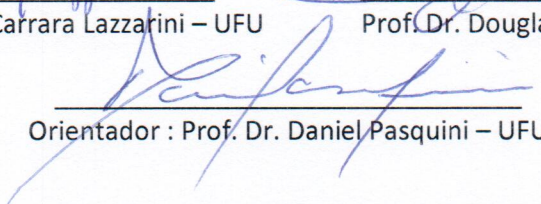
Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 13 horas e 30 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

  
Prof. Dr. Ed Carlo Rosa Paiva – UFG

  
Prof. Dr. Heber Martins de Paula – UFG

  
Prof. Dr. Camilla Miguel Carrara Lazzarini – UFU

  
Prof. Dr. Douglas Queiroz Santos – UFU

  
Orientador : Prof. Dr. Daniel Pasquini – UFU

FERNANDO DE ARAÚJO

ADITIVO POLIMÉRICO DERIVADO DE FONTE  
RENOVÁVEL PARA APLICAÇÃO EM CIMENTO  
ASFÁLTICO DE PETRÓLEO.

Tese apresentada para a obtenção do título de Doutor em  
Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis ao Programa de  
Pós-Graduação em Biocombustíveis da Universidade  
Federal de Uberlândia pela banca examinadora formada por:

Uberlândia, 30 de maio de 2016.

---

Prof. Dr. Daniel Pasquini IQUFU/ UFU

---

Prof. Dr. Douglas Queiroz Santos ESTES/UFU

---

Prof. Dra. Camilla Miguel Carrara Lazzarini FECIV/ UFU

---

Prof. Dr. Ed Carlo Rosa Paiva FENG/UFG

---

Prof. Dr. Heber Martins de Paula FENG/UFG

Dedico este trabalho a minha esposa Flávia, minha filha Nicole e meu filho João Lucas, fonte inesgotável de carinho, compreensão e amor.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pela oportunidade de alcançar mais este objetivo.

Agradeço a todos os meus amigos e família, pela força e paciência durante todo este período.

Agradeço, em especial, à minha esposa Flávia, minha filha Nicole e meu filho João Lucas, pelo apoio incondicional e paciência durante esse trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Daniel Pasquini, pela oportunidade de desenvolver este projeto em seu grupo de pesquisa, confiança em mim depositada, orientação, paciência, dedicação, empenho, respeito e principalmente pela amizade ao longo destes anos.

Aos meus colegas do Instituto de Química (Labrepol – Laboratório de Reciclagem de Polímeros) da Universidade Federal de Uberlândia, que contribuíram de forma direta e indireta para a realização deste trabalho.

Aos amigos da Pós-Graduação em biocombustíveis e da química, em especial Ingrid, Júlia, Betina, Ana Paula, Mariana e Michelle, pelo convívio, paciência, boa vontade e todo apoio que me foi concedido.

Gostaria de agradecer o ex-Coordenador do Programa da Pós-Graduação Dr. Reinaldo Ruggiero e Dr. Alexandre Soares, assim como aos docentes do IQUFU e do Programa de Pós-Graduação em biocombustíveis.

Ao IQUFU e Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, que forneceram o apoio necessário à realização da pesquisa.

À FAPEMIG, CNPQ e a CAPES, pelo apoio financeiro.

“Para o homem é impossível, mas para Deus todas as coisas são possíveis”.

*Mateus 19:26*



## RESUMO

Neste trabalho foram avaliados os efeitos da incorporação de um aditivo proveniente de um resíduo agroindustrial, após algumas reações de modificação química, ao cimento asfáltico de petróleo (CAP), por meio da reação de polimerização de um poliol viscoso obtido através da reação de oxipropilação da biomassa bagaço de cana-de-açúcar com anidridos. O poliol é obtido por meio da reação de oxipropilação da biomassa com óxido de propileno (OP), cuja reação foi realizada em autoclave vedada com controlador de pressão e de temperatura empregando 25 mL de OP para cada 5g de biomassa a 200 °C, cujo tempo de reação foi de duas horas. A reação é revelada pela variação da pressão do sistema, inicialmente a pressão atmosférica até atingir um valor de pressão máxima e seu subsequente retorno a pressão atmosférica. Para a escolha do mais adequado tempo de reação para polimerização do poliol com o anidrido piromelítico, a reação foi realizada também em autoclave vedada com controlador de temperatura (150 °C) empregando 20 g de poliol, 1 g de acetato de sódio (catalizador) e 8 g de anidrido piromelítico, com os tempos de 30 e 60 minutos. Os materiais polimerizados com os distintos tempos foram caracterizados por meio da determinação da viscosidade relativa e teor percentual de extrativos em ciclohexano/etanol. Diante dos resultados o material polimerizado com 30 minutos apresentou o menor teor percentual de extrativos e uma maior viscosidade relativa indicando que este tempo se destacou em relação ao tempo de 60 minutos, pois o material encontra-se possivelmente na forma de um polímero reticulado. Dada à escolha do tempo de 30 minutos outras reações de polimerização foram realizadas com distintos anidridos e outras condições que empregaram diferentes proporções em termos de massa de poliol e anidridos. Foram denominados como condições I (20 g anidrido e 8 g de poliol), II (20 g de anidrido e 20 g de poliol) e III (8 g de anidrido e 20 g de poliol). Os espectros de FTIR dos materiais polimerizados com as distintas condições utilizadas para a polimerização comprovaram a ocorrência da modificação química devido ao aparecimento de uma banda característica de grupos ésteres ( $1.750\text{ cm}^{-1}$ ) presentes no material polimerizado. Optou-se por trabalhar com a condição III, pois é a condição que emprega uma maior quantidade de poliol, e mesmo com a menor quantidade de anidrido empregado os espectros de FTIR revelaram que a reação de polimerização foi realizada. Dentre os distintos anidridos (ftálico, maléico e piromelítico) das distintas condições utilizadas o que mais se destacou diante do teste de solubilidade com os solventes analisados foi o material polimerizado com anidrido piromelítico, pois o material polimerizado provavelmente se encontra na forma de um polímero reticulado, onde foi

insolúvel ou pouco solúvel nos solventes testados. A polimerização do poliol com anidrido piromelítico empregando a condição III, isto é, BCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>, proporcionaram um aumento na estabilidade térmica em relação ao material na forma de poliol. Os testes de aplicabilidade referente à incorporação de 16 % m/m do aditivo BCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub> em relação à massa de 600 g de CAP, mostraram, por meio dos ensaios de caracterização utilizados, ponto de amolecimento, recuperação elástica e dosagem marshall, que é possível a utilização do BCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub> enquanto aditivo ao CAP convencional, pois mesmo com a incorporação deste novo aditivo o CAP modificado atendeu as especificações das normas regulamentadoras.

**PALAVRAS CHAVES:** Biomassas, Bagaço de Cana-de-Açúcar, Póliol, Poliésteres, Cimento Asfáltico de Petróleo.

## ABSTRACT

This study evaluated the effects of incorporating an additive from an agro-industrial residue, after some chemical modification reactions, to petroleum asphalt cement (CAP) through the polymerization reaction of a viscous polyol obtained by bagasse biomass oxypropylation reaction sugarcane with anhydrides. The polyol is obtained by biomass oxypropylation reaction with propylene oxide, the reaction was performed in an autoclave sealed with pressure and temperature control using 25 mL of OP for every 5 grams of biomass 200°C, which time reaction was two hours. The reaction is revealed by varying the system pressure, initially at atmospheric pressure to reach a maximum pressure value and its subsequent return to atmospheric pressure. For the choice of the most suitable reaction time for polymerization of the polyol with pyromellitic anhydride, the reaction was also conducted in an autoclave sealed with temperature controller (150 ° C) using 20 g of polyol, 1 g of sodium acetate (catalyst) and 8 g of pyromellitic anhydride with the times 30 and 60 minutes. The polymerized materials with different times were characterized by determining the relative viscosity and percentage content of extractable in cyclohexane / ethanol. Given the results with the polymerized material 30 minutes showed the lowest percentage content of extractives and an increased viscosity relative indicating that this time is highlighted with respect to time 60 minutes, because the material is possibly in the form of a crosslinked polymer. Given the choice of time of 30 minutes other polymerization reactions were performed with various anhydrides and other conditions employed different proportions by mass of polyol anhydrides we were referred to as condition I (20 g anhydride and 8 g of polyol), II (20 g anhydride and 20 g of polyol) and III (8 g anhydride and 20 g of polyol). The FTIR spectra of polymeric materials with different polymerization conditions used to prove the occurrence of chemical modification due to the appearance of a characteristic band ester groups (1750 cm<sup>-1</sup>) present in the polymerized material. He chose to work with the condition III, as is the condition which employs a larger amount of polyol, and even with the smaller amount of anhydride used FTIR spectra revealed that the polymerization reaction was performed. Among the various anhydrides (phthalic, maleic and pyromellitic) of the different conditions used that stood out before the solubility test with solvents analyzed was polymerized material with pyromellitic anhydride because the polymerized material likely in the form of a crosslinked polymer because it was insoluble or poorly soluble in the solvents tested. Polymerization of the polyol with pyromellitic anhydride using condition III, that is, BCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>, provided an increase in thermal stability relative to

material in the form of polyol. Applicability tests concerning the incorporation of 16% m / m BCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub> additive in relation to the mass of 600 g CAP showed through characterization tests used, softening point, elastic recovery and marshall dosage, it is possible to use BCPP<sub>30</sub> as an additive the conventional CAP, because even with the incorporation of this new additive modified CAP met the specifications of the appropriate standard.

**KEYWORDS:** Biomass, Sugarcane bagasse, Polyol, Polyesters, Petroleum Asphalt Cement.

.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Plantação de Cana, Bagaço de Cana e Palha de Cana.....	28
<b>Figura 2:</b> Localização das usinas de açúcar e bioetanol no Brasil.....	30
<b>Figura 3:</b> Evolução da produção brasileira de cana, açúcar e etanol.....	32
<b>Figura 4:</b> Colheita Mecanizada da cana-de-açúcar.....	33
<b>Figura 5:</b> Semente de soja e Casca de soja.....	35
<b>Figura 6:</b> Representação esquemática estrutura da epiclorigrina.....	36
<b>Figura 7:</b> Produção de biodiesel a partir da transesterificação.....	37
<b>Figura 8:</b> Estrutura química do glicerol.....	38
<b>Figura 9:</b> Participação da aplicação do glicerol no mercado brasileiro.....	38
<b>Figura 10:</b> Representação esquemática da reação de oxipropilação de substratos ricos em grupos hidroxilas e sua conversão em polioli.....	47
<b>Figura 11:</b> Cargas no Pavimento.....	49
<b>Figura 12:</b> Seção Transversal Típica de Pavimento Asfáltico.....	50
<b>Figura 13:</b> Seção Transversal Típica de Pavimento de Concreto.....	51
<b>Figura 14:</b> CAP Convencional.....	53
<b>Figura 15:</b> Exemplo estrutural de uma molécula de asfalto.....	55
<b>Figura 16:</b> Representação da estrutura coloidal do cimento asfáltico.....	56
<b>Figura 17:</b> Representação da volumetria da mistura asfáltica.....	57
<b>Figura 18:</b> Fluxograma do ensaio de Resistência à Tração por Compressão Diametral.....	61
<b>Figura 19:</b> Corpos-de-prova submersos em banho-maria e molde de compressão.....	62
<b>Figura 20:</b> Prensa Marshall.....	63
<b>Figura 21:</b> Curva resultante do ensaio de Estabilidade e Fluência.....	63
<b>Figura 22:</b> Peneiras mesh.....	67
<b>Figura 23:</b> BC antes (a) e após o processo de impregnação (b).....	68
<b>Figura 24:</b> CS antes (a) e após o processo de impregnação (b).....	68
<b>Figura 25:</b> PC antes (a) e após o processo de impregnação (b).....	69
<b>Figura 26:</b> Reator Parr 4848.....	69
<b>Figura 27:</b> Etapas de produção do polioli.....	70
<b>Figura 28:</b> Componentes do Reator Parr 4848.....	70
<b>Figura 29:</b> Representação ilustrativa do viscosímetro de Cannon-Fenske.....	75
<b>Figura 30:</b> Cuba e banho termostatizado.....	75

<b>Figura 31:</b> Equipamento utilizado no banho ultratermostático.....	76
<b>Figura 32:</b> Representação dos corpos de prova (a) e do aparato utilizado para realização do ensaio de ponto de amolecimento (b).....	81
<b>Figura 33:</b> Representação dos corpos de prova.....	82
<b>Figura 34:</b> Ductilômetro utilizado para realização do ensaio de ductilidade.....	83
<b>Figura 35:</b> Material estirado até 20 cm no Ductilômetro.....	84
<b>Figura 36:</b> Preparação dos agregados para moldar os CP.....	85
<b>Figura 37:</b> Adição de Asfalto aos Agregados (a) e Homogeneização da Mistura (b).....	86
<b>Figura 38:</b> Colocação da Mistura no Molde (a) e Compactação da Mistura (b).....	86
<b>Figura 39:</b> Extração do CP do Molde (a) e Medida das Dimensões do CP (b).....	86
<b>Figura 40:</b> Exemplos de compactadores Marshall – Manual (a) e Automático (b).....	87
<b>Figura 41:</b> Corpo de Prova do BCPP <sub>30</sub> (11% m/m) no formato cilíndrico.....	87
<b>Figura 42:</b> Corpo de Prova do BCPP <sub>30</sub> (16% m/m) no formato cilíndrico.....	88
<b>Figura 43:</b> Corpo de Prova do PCPP <sub>30</sub> (16% m/m) no formato cilíndrico.....	88
<b>Figura 44:</b> Corpo de Prova do CSPP <sub>30</sub> (16% m/m) no formato cilíndrico.....	89
<b>Figura 45:</b> Corpo de Prova do BCPPG <sub>30</sub> (16% m/m) no formato cilíndrico.....	89
<b>Figura 46:</b> Produção do Polioliol – Temperatura (°C) x Pressão (PSI).....	91
<b>Figura 47:</b> Participação de custo dos insumos aplicados no processo de oxipropilação.....	92
<b>Figura 48:</b> Espectro de FTIR comparativo entre o BC e o BCO.....	93
<b>Figura 49:</b> Espectro de FTIR comparativo entre o PC e o PCO.....	94
<b>Figura 50:</b> Espectro de FTIR comparativo entre o CS e o CSO.....	94
<b>Figura 51:</b> Curvas de TGA para o BC e BCO.....	96
<b>Figura 52:</b> Curvas de TGA para o PC e PCO.....	96
<b>Figura 53:</b> Curvas de TGA para o CS e CSO.....	97
<b>Figura 54:</b> Representação das estruturas químicas dos anidridos utilizados.....	99
<b>Figura 55:</b> Espectro de FTIR do BC, BCO, AF, 1 BCPF <sub>30</sub> , 2 BCPF <sub>30</sub> e 3 BCPF <sub>30</sub> .....	100
<b>Figura 56:</b> Espectro de FTIR do BC, BCO, AM, 1 BCPM <sub>30</sub> , 2 BCPM <sub>30</sub> e 3 BCPM <sub>30</sub> .....	101
<b>Figura 57:</b> Espectro de FTIR do BC, BCO, AP, 1 BCPP <sub>30</sub> , 2 BCPP <sub>30</sub> e 3 BCPP <sub>30</sub> .....	101
<b>Figura 58:</b> Exemplo de alguns resultados dos testes de solubilidade.....	103
<b>Figura 59:</b> Curvas de TGA para o BC, BCO e BCPP <sub>30</sub> .....	106
<b>Figura 60:</b> Curvas de TGA para o CS, CSO e CSPP <sub>30</sub> .....	106
<b>Figura 61:</b> Curvas de TGA para o PC, PCO e PCPP <sub>30</sub> .....	107
<b>Figura 62:</b> Curvas de TGA para o CAP 30/45 e BCPP <sub>30_11%</sub> .....	108

<b>Figura 63:</b> Curvas de TGA para o CAP 30/45 e BCPP <sub>30_16%</sub> .....	109
<b>Figura 64:</b> Curvas de TGA para o CAP 30/45 e CSPP <sub>30_16%</sub> .....	110
<b>Figura 65:</b> Curvas de TGA para o CAP 30/45 e PCPP <sub>30_16%</sub> .....	111
<b>Figura 66:</b> Curvas de TGA para o CAP 30/45 e BCPPG <sub>30_16%</sub> .....	112
<b>Figura 67:</b> Mistura do CAP com Aditivos – Adição 11 % e 16 % (a) Adição 21 % (b).....	115
<b>Figura 68:</b> Resultados da Densidade Aparente (g/dm <sup>3</sup> ).....	116
<b>Figura 69:</b> Resultados do V.V (%).....	116
<b>Figura 70:</b> Resultados do R.T.C.D. (kgf/cm <sup>2</sup> ).....	117
<b>Figura 71:</b> Resultados do R.B.V (%).....	118
<b>Figura 72:</b> Resultados da estabilidade (kgf).....	119
<b>Figura 73:</b> Resultados da fluência (mm).....	119
<b>Figura 74:</b> Resultados do teor de betume (%).....	120
<b>Figura 75:</b> Resultados da densidade relativa (g/dm <sup>3</sup> ).....	121
<b>Figura 76:</b> Resultados da densidade da mistura dos agregados (g/dm <sup>3</sup> ).....	122



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Participação da cana em relação às outras plantas cultivadas no Brasil.....	31
<b>Tabela 2:</b> Aplicação do glicerol nos principais mercados mundiais.....	37
<b>Tabela 3:</b> Evolução da produção do biodiesel e glicerol no Brasil.....	40
<b>Tabela 4:</b> Características do cimento asfáltico de petróleo modificado por polímero elastomérico.....	43
<b>Tabela 5:</b> Características do CAP Convencional.....	54
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros do Método Marshall.....	58
<b>Tabela 7:</b> Parâmetros da Condição BCO com AP e AS.....	72
<b>Tabela 8:</b> Parâmetros da Condição BCO com AF e AS.....	72
<b>Tabela 9:</b> Parâmetros da Condição BCO com AM e AS.....	72
<b>Tabela 10:</b> Preparação do CAP modificado com BCPP <sub>30</sub> .....	79
<b>Tabela 11:</b> Preparação do CAP modificado com PCPP <sub>30</sub> .....	80
<b>Tabela 12:</b> Preparação do CAP modificado com CSPP <sub>30</sub> .....	80
<b>Tabela 13:</b> Preparação do CAP modificado com BCPPG <sub>30</sub> .....	80
<b>Tabela 14:</b> Tipo de agregado para moldar os CP do BCPP <sub>30</sub> , PCPP <sub>30</sub> , CSPP <sub>30</sub> e BCPPG <sub>30</sub> ..	85
<b>Tabela 15:</b> Parâmetros de Controle de Produção do Polioli.....	90
<b>Tabela 16:</b> Teor de extrativos, tempo de escoamento e viscosidade relativa.....	98
<b>Tabela 17:</b> Testes de Solubilidade da Condição BCO com Anidrido Ftálico.....	104
<b>Tabela 18:</b> Testes de Solubilidade da Condição BCO com Anidrido Maléico.....	104
<b>Tabela 19:</b> Testes de Solubilidade da Condição BCO com Anidrido Piromelítico.....	104
<b>Tabela 20:</b> Parâmetros utilizados na caracterização do CAP.....	114

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

**A** – Asfaltenos

**ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas

**AF** – Anidrido Ftálico

**AM** – Anidrido Maléico

**ANP** – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

**AP** – Anidrido Piromelítico

**AS** – Acetato de Sódio

**BC** – Bagaço de Cana-de-Açúcar

**BCO** – Bagaço de Cana-de-Açúcar Oxipropilado

**BCP** – Bagaço de Cana-de-Açúcar Polimerizado

**BCP<sub>30</sub>** – Bagaço de Cana-de-Açúcar Polimerizado com 30 minutos

**BCP<sub>60</sub>** – Bagaço de Cana-de-Açúcar Polimerizado com 60 minutos

**BCPF<sub>30</sub>** – Bagaço de Cana-de-Açúcar Polimerizado com Anidrido Ftálico

**BCPM<sub>30</sub>** – Bagaço de Cana-de-Açúcar Polimerizado com Anidrido Maléico

**BCPP<sub>30</sub>** – Bagaço de Cana-de-Açúcar Polimerizado com Anidrido Piromelítico

**BCPPG<sub>30</sub>** – Bagaço de Cana-de-Açúcar Polimerizado com Anidrido Piromelítico e Glicerina

**BNDES** – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

**CAP** – Cimento Asfáltico de Petróleo

**CBR** – Índice de Suporte Califórnia

**CBUQ** – Concreto Betuminoso Usinado à Quente

**CCL<sub>4</sub>** – Tetracloroeto de Carbono

**CEMIG** – Companhia Energética de Minas Gerais

**CHCl<sub>3</sub>** – Clorofórmio

**cm** – centímetro

**CONAB** – Companhia Nacional de Abastecimento

**CP** – Corpo de Prova

**CS** – Casca da Soja

**CS<sub>2</sub>** – Bissulfeto de Carbono

**CSO** – Casca da Soja Oxipropilado

**CSP** – Casca da Soja Polimerizado

**CSPP<sub>30</sub>** – Casca da Soja Polimerizado com Anidrido Piromelítico

**CTC** – Centro de Tecnologia Canavieira

**DMT** – Densidade máxima teórica

**dm<sup>3</sup>** – decímetro cúbico

**DIN** – *Deutsches Institut für Normung*

**DNER** – Departamento Nacional de Estradas de Rodagem

**DNIT** – Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes

**E** – Elastomérico

**EUA** – Estudos Unidos da América

**EVA** – Etileno-Acetato de Vinila

**FTIR** – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

**g** – grama

**Gmb** – Densidade aparente da mistura

**g/dm<sup>3</sup>** – Grama por decímetro cúbico

**GP** – Grau de Polimerização

**h** – hora

**H<sub>2</sub>O** – duas moléculas de hidrogênio com uma molécula de oxigênio

**ha** – hectare

**IBGE** – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

**ISO** – *International Organization for Standardization*

**KBr** – Brometo de potássio

**kg** – quilograma

**kgf** – Quilograma-força

**kgf/cm<sup>2</sup>** – Quilograma-força por centímetro quadrado

**KOH** – Hidróxido de Potássio

**KWh** – Quilowatt-hora

**LSPA** – Levantamento Sistemático da Produção Agrícola

**m<sub>a</sub>** – massa (g) da amostra seca antes da extração

**m<sub>b</sub>** – massa (g) da amostra seca após a extração

**ME** – Método de Ensaio

**mg** – miligrama

**min** – minuto

**mL** – mililitro

**mm** – milímetro

**m/m** – massa/massa

**MM<sub>v</sub>** – massa molar viscosimétrica média

**NBR** – Norma Brasileira Registrada

**NIPE** – Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético

**OP** – Óxido de Propileno

**P** – Pressão Atmosférica

**P1** – Tensão Superficial

**PC** – Palha da Cana-de-Açúcar

**PCO** – Palha da Cana-de-Açúcar Oxipropilado

**PCP** – Palha da Cana-de-Açúcar Polimerizado

**PCPP<sub>30</sub>** – Palha da Cana-de-Açúcar Polimerizado com Anidrido Piromelítico

**PET** – Poli tereftalato de etileno

**PSI** – Libra força por polegada quadrada

**PVC** – Policloreto de vinila

**Q** – Carga de Veículo

**R** – Resinas

**RBV** – Relação Betume Vazios

**RPM** – Rotações por Minuto

**RTCD** – Resistência à Tração por Compressão Diametral

**RTFOT** – *Rolling Thin Film Oven Test*

**S** – Hidrocarbonetos Saturados

**s** - segundo

**SBR** – Borracha Estireno-Butadieno

**SBS** – Estireno-Butadieno-Estireno

**T<sub>g</sub>** – Temperatura de Transição Vítrea

**TGA** – Análise termogravimétrica

**t** – Tonelada

**UFU** – Universidade Federal de Uberlândia

**UNICA** – União da Indústria da Cana-de-Açúcar

**V** – volts

**v/v** – volume/volume

**VAC** – *Voltage Current Alternated*

**VAM** – Vazios Agregado Mineral

**VCB** – Vazios Cheios com Betume

**VV** – Volume de Vazios

**°C** – *grau* Celsius

**°C min<sup>-1</sup>** – Graus Celsius por minuto

**ΔM** – Variação da massa

**σ<sub>o</sub>** – Tensão Vertical de Compressão

**τ<sub>o</sub>** – Tensão Horizontal de Cisalhamento

**%** – Porcentagem

**η** – Viscosidade da solução-solvente

**η<sub>0</sub>** – Viscosidade da solução

**η<sub>int</sub>** – Viscosidade intrínseca

**η<sub>r</sub>** – Viscosidade relativa

**η<sub>sp</sub>** – Viscosidade específica

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....	24
CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA.....	27
2.1 Considerações iniciais sobre a safra Brasileira.....	27
2.2 Principais biomassas aplicadas na produção de polióis.....	28
2.3 A cana-de-açúcar.....	29
2.3.1 <i>Palha da cana-de-açúcar</i> .....	32
2.3.2 <i>Bagaço da cana-de-açúcar</i> .....	34
2.4 Soja.....	34
2.4.1 <i>Casca da Soja</i> .....	35
2.5 Obtenção do Glicerol.....	36
2.5.1 <i>Aplicações do Glicerol</i> .....	38
2.6 Polímero Elastomérico.....	40
2.7 Asfalto Modificado por Polímero.....	41
2.8 Produção de Polióis por via de Oxipropilação.....	46
2.9 Poliésteres e Policondensação.....	47
2.10 Pavimentação Rodoviária.....	48
2.10.1 <i>Funções do Pavimento</i> .....	48
2.10.2 <i>Pavimento Asfáltico</i> .....	49
2.10.3 <i>Pavimento de Concreto</i> .....	50
2.10.4 <i>Camadas Constituintes do Pavimento</i> .....	51
2.11 Asfalto.....	53
2.11.1 <i>Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP)</i> .....	53
2.11.2 <i>Composição Química do Cimento Asfáltico de Petróleo</i> .....	54
2.12 Dosagem Marshall.....	56
2.12.1 <i>Parâmetros do método marshall</i> .....	57
2.12.1.1 <i>Porcentagem de volume de vazios (%V)</i> .....	58
2.12.1.2 <i>Vazios preenchidos com asfalto (VCB)</i> .....	59
2.12.1.3 <i>Relação betume-vazios (RBV)</i> .....	59
2.12.1.4 <i>Porcentagem de vazios do agregado mineral (VAM)</i> .....	60
2.12.1.5 <i>Ensaio de resistência à tração por compressão diametral (RTCD)</i> .....	61
2.12.1.6 <i>Densidade aparente da mistura (Gmb)</i> .....	64

2.12.1.7 Densidade máxima teórica (DMT).....	64
2.12.1.8 Determinação do teor de betume.....	65
CAPÍTULO 3 OBJETIVOS.....	66
3.1 Objetivos Específicos.....	66
CAPÍTULO 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	67
4.1 Preparação da Amostra.....	67
4.2 Oxipropilação dos Resíduos.....	67
4.2.1 Determinação do Cálculo Energético das Reações de Oxipropilação.....	71
4.3 Procedimentos para Polimerização do copolímero elastomérico.....	71
4.4 Determinação do Teor de Extrativos em Ciclohexano/Etanol.....	74
4.5 Determinação da viscosidade relativa das amostras de BCPP <sub>30</sub> e BCPP <sub>60</sub> .....	74
4.6 Teste de Solubilidade.....	76
4.7 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	77
4.8 Análise termogravimétrica (TGA).....	77
4.9 Determinação da densidade do BCPP <sub>30</sub> utilizando Picnometria.....	78
4.10 Preparação do CAP (30/45) modificado com o BCPP <sub>30</sub> , PCPP <sub>30</sub> , CSPP <sub>30</sub> e BCPPG <sub>30</sub> .....	79
4.10.1 Ensaio de ponto de amolecimento.....	81
4.10.2 Ensaio de ductilidade.....	82
4.10.3 Moldagem dos corpos de prova.....	84
CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	90
5.1 Reação de Oxipropilação.....	90
5.1.1 Custo das reações do processo de oxipropilação.....	91
5.2 Caracterizações dos materiais oxipropilados.....	92
5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para comprovação da modificação química dos resíduos BC, PC e CS por meio da reação de oxipropilação.....	93
5.2.2 Análise Termogravimétrica para comprovação da modificação química dos resíduos BC, PC e CS por meio da reação de oxipropilação.....	95
5.3 Estudo do tempo de reação de polimerização: Teor de Extrativos em Ciclohexano/Etanol e Viscosidade.....	97
5.4 Condições utilizadas para a Polimerização.....	99
5.5 Resultados dos testes de solubilidade.....	103



5.6 Resultados da Estabilidade Térmica dos materiais polimerizados (BCPP <sub>30</sub> , CSPP <sub>30</sub> e PCPP <sub>30</sub> ) com anidrido Piromelítico em relação aos materiais oxipropilados (BCO, CSO e PCO).....	105
5.7 Resultados da Estabilidade Térmica do CAP Convencional (30/45) em relação ao CAP modificado com BCPP <sub>30</sub> , PCPP <sub>30</sub> , CSPP <sub>30</sub> e BCPPG <sub>30</sub> .....	108
5.8 Caracterizações do CAP (30/45) modificado com BCPP <sub>30</sub> , PCPP <sub>30</sub> , CSPP <sub>30</sub> e BCPPG <sub>30</sub> : Ponto de Amolecimento e Recuperação Elástica.....	113
5.9 Resultados Marshall.....	115
CAPÍTULO 6 CONCLUSÃO.....	123
CAPÍTULO 7 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS.....	124
CAPÍTULO 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125
APÊNDICE A – Resultados obtidos pelo método Marshall dos CP CAP 30/45 e Ecoflex (Densidade x Vazios x Estabilidade x Fluência).....	131
APÊNDICE B – Resultados obtidos pelo método Marshall dos CP CAP 30/45 e 11% BCPP <sub>30</sub> (Densidade x Vazios x Estabilidade x Fluência).....	132
APÊNDICE C – Resultados obtidos pelo método Marshall dos CP CAP 30/45 e 16% BCPP <sub>30</sub> (Densidade x Vazios x Estabilidade x Fluência).....	133
APÊNDICE D – Resultados obtidos pelo método Marshall dos CP CAP 30/45 e 16% CSPP <sub>30</sub> (Densidade x Vazios x Estabilidade x Fluência).....	134
APÊNDICE E – Resultados obtidos pelo método Marshall dos CP CAP 30/45 e 16% PCPP <sub>30</sub> (Densidade x Vazios x Estabilidade x Fluência).....	135
APÊNDICE F – Resultados obtidos pelo método Marshall dos CP CAP 30/45 e 16% BCPPG <sub>30</sub> (Densidade x Vazios x Estabilidade x Fluência).....	136
APÊNDICE G – Consolidação dos Resultados do Ensaio Marshall.....	137

## CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país que possui extensão de aproximadamente 1.600.000 quilômetros de malha rodoviária, sendo 212.000 quilômetros (13,5%) de vias pavimentadas, com alta predominância da pavimentação asfáltica. A pavimentação asfáltica compreende 97% de participação da malha pavimentada. O pavimento asfáltico é constituído pelas camadas subleito, reforço do subleito, sub-base, base e revestimento. O revestimento é a camada impermeável que recebe diretamente a ação do rolamento dos veículos e também é considerada a camada “nobre” em função da aplicabilidade do derivado de petróleo usado como ligante dos agregados minerais, que, no Brasil denomina-se, cimento asfáltico de petróleo (CAP). Segundo Bernucci e Mota *et al.* (2008), o CAP representa de 25 a 40% do custo da construção do revestimento.

De acordo com Amaral (2000), o cimento asfáltico de petróleo, pode ser definido como um sistema coloidal constituído por micelas de asfaltenos dispersadas em um meio intermicelar oleoso, formado pela mistura de óleos aromáticos e saturados, chamados maltenos. Para Tomé *et al.* (2005), os métodos de separação do CAP em frações têm um ponto comum que é a separação da parte sólida do CAP (os asfaltenos) pela adição de um solvente que dissolva os maltenos e não dissolva os asfaltenos.

Segundo Leite (1999) nos países desenvolvidos existem uma preocupação efetiva com a melhoria da qualidade dos pavimentos rodoviários e com o aumento da vida útil das estradas. Na década de setenta verificou-se que a adição de polímeros ao asfalto poderia melhorar substancialmente suas propriedades, especificamente a resistência ao trincamento a baixas temperaturas e ao escoamento sob condições de aquecimento elevado. Os CAP produzidos no Brasil apresentam qualidade suficientemente boa para serem usados como ligantes rodoviários na maior parte das aplicações rodoviárias brasileiras.

Faxina *et al.* (2004) mencionaram que no processo de preparação da mistura asfáltica e da sua vida de útil, em situações da diversidade de agressões às quais são submetidos, os cimentos asfálticos sofrem alterações significativas na sua estrutura química. Segundo Tomé *et al.* (2005), as consequências sobre suas propriedades físicas são diretas, fazendo com que apresentem um comportamento distinto daquele esperado do CAP puro produzido na refinaria. O envelhecimento, como é denominado o fenômeno de comprometimento progressivo das propriedades físicas do CAP, é um processo de

natureza complexa. É influenciado, basicamente, pelas características químicas do próprio cimento asfáltico, pela forma com que o mesmo é manuseado e pelo nível de intemperização ao qual é submetido no pavimento. Esse processo ocorre durante a estocagem, a usinagem, o transporte, o manuseio, a aplicação e a vida em serviço, acarretando aumento da sua consistência. Segundo Tomé *et al.* (2005), conhecer as características físico-químicas do CAP antes da usinagem, não é suficiente para prever as alterações do seu comportamento físico ao longo de sua vida de serviço. Para isto, é necessário realizar ensaios de caracterização química em cimentos asfálticos, submetidos a algum tipo de condicionamento, que simule o nível de agressividade ao qual estarão sujeitos. Portanto é possível prever as modificações que ocorreram nos asfaltos ao longo do tempo, sendo possível, selecionar o tipo adequado de material de forma mais viável.

De acordo com Oda (2000), a mistura de CAP e polímeros com o objetivo de melhorar suas características é pertinente de assunto bem antigo. Segundo Tomé *et al.* (2005), a primeira patente da combinação de uma borracha natural com CAP, utilizada como impermeabilizante, foi obtida por T. Hancock em 1823. Já a primeira patente de uma mistura de CAP com borracha natural para construção de pavimentos foi obtida por Castell em 1844. Ainda para Tomé *et al.* (2005), as aplicações práticas de CAP modificados se iniciaram em 1901, quando a *Société du Pavage en Asphalt Caoutchoute* foi estabelecida na França. O primeiro pavimento construído com CAP modificado por borracha ocorreu em 1902, em Cannes. Os CAP modificados antes da Segunda Guerra Mundial eram constituídos pela adição de borracha natural, que era o material disponível na época. Tomé *et al.* (2005), destaca que o principal objetivo em se combinar CAP com polímeros é inibir a formação de trincas por fadiga e prolongar a vida útil dos pavimentos, além de aumentar a resistência ao acúmulo de deformação permanente a altas temperaturas e a formação de trincas por origem térmica quando submetidos a baixas temperaturas. O setor rodoviário brasileiro começou a cogitar a utilização de ligantes modificados por polímero a partir do ano de 1990.

Tomé *et al.* (2005), destaca a visão de diversos pesquisadores sobre o CAP modificado por polímero, sendo evidenciado a visão de Gonzalez *et al.* (2004), Lamontagne *et al.* (2001) e Faxina *et al.* (2004). Segundo Gonzalez *et al.* (2004), a adição de polímeros ao CAP tende a melhorar suas propriedades viscoelásticas proporcionando maior estabilidade ao pavimento. Já para Lamontagne *et al.* (2001) a relação ao CAP puro, CAP modificados por polímeros reduzem a susceptibilidade térmica e a deformação

permanente causadas pela alta frequência das cargas do tráfego, aumentando assim, a vida útil dos pavimentos em serviços. Para Faxina *et al.* (2004) alguns modificadores ácidos, em especial o ácido polifosfórico, melhoram a susceptibilidade térmica dos CAP e têm sido empregados nos EUA nos últimos cinco anos com sucesso.

Esta tese está estruturada da seguinte maneira: Introdução (Capítulo 1), Revisão da Literatura (Capítulo 2), Objetivos da tese (Capítulo 3), Procedimentos Experimentais e as respectivas técnicas utilizadas para caracterização dos materiais em estudo (Capítulo 4), Resultados e Discussão (Capítulo 5) em que os resultados obtidos são apresentados contemplando sua adequada discussão. As conclusões obtidas são apresentadas no Capítulo 6. As propostas para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 7 e finalmente, as referências bibliográficas utilizadas para a escrita desta tese são apresentadas no Capítulo 8.

## **CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1 Considerações iniciais sobre a safra Brasileira**

De acordo com a Agência Brasil (2015), em 2015 a safra nacional de cereais, leguminosas e oleaginosas fez uma previsão recorde na produção, com um total de 199,6 milhões de toneladas, resultado 3,5% superior à safra obtida em 2014, que atingiu 192,8 milhões de toneladas. Os dados fazem parte do Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (LSPA) de fevereiro de 2014, divulgado pelo instituto brasileiro de geografia e estatística (IBGE).

Segundo o IBGE (2015), o Levantamento Sistemático da Produção Agrícola foi iniciado em 1976, mantendo frequência de atualização mensal dos dados e abrangência geográfica em nível Brasil, grande região e unidade de federação. O LSPA obtém informações mensais sobre previsão e acompanhamento de safras agrícolas, com estimativas de produção, rendimento médio e áreas plantadas e colhidas, tendo como unidade de coleta os municípios.

O IBGE (2015) afirma que, entre os 26 principais produtos, 12 apresentaram variação percentual positiva na estimativa de produção em relação ao ano anterior, com destaque para produtos em grãos como aveia, com crescimento de 23,6%, cevada (23,1%), feijão na primeira safra (9,6%), soja (9,8%) e trigo (21,6%).

Os 14 produtos que apresentaram variação negativa são: algodão herbáceo em caroço (7,8%), batata-inglesa na terceira safra (19,4%), milho na segunda safra (7,5%), sorgo em grão (6,2%) e triticale (10,5%). O arroz, milho e soja, representaram, em média, 91,5% das estimativas da produção e responderam por 85,3% da área a ser colhida. A produção de soja deverá ser 9,8% maior, a do arroz, 2,6%, e a do milho poderá cair 4,2%. Os indicadores do IBGE demonstram que a área a ser colhida será 1,5% maior, atingindo 57,2 milhões de hectares. No ano de 2014, a área colhida foi 56,3 milhões de hectares. O maior crescimento na área a ser colhida foi a soja, 3,9% maior do que em 2014. A área a ser colhida pelos dois produtos diminuiu: a do arroz deverá ser 1,8% menor e a do milho, 1%.

Segundo a Agência Brasil (2015), a Região Centro-Oeste concentra o maior volume de produção de cereais, leguminosas e oleaginosas, com 80,6 milhões de toneladas, seguida da Região Sul, com 75,7 milhões de toneladas, do Sudeste, com 18,8

milhões de toneladas, Nordeste, com 18,9 milhões de toneladas, e da Região Norte, com 5,5 milhões de toneladas.

Ainda para a Agência Brasil (2015), o estado de Mato Grosso é o maior produtor de grãos, com uma participação de 23,3% do total nacional, seguido do Paraná (18,4%) e Rio Grande do Sul (16,2%), que, somados, representaram 57,9% do total nacional. Em números absolutos, o incremento mais significativo entre as safras 2014/2015 ocorreu na produção de soja, que vai superar em 1 milhão de toneladas a safra do ano 2014, atingindo 8,4 milhões.

## 2.2 Principais Biomassas Aplicadas na Produção de Polióis

Dentre as principais biomassas aplicadas ao processo de produção de polióis podem-se citar o bagaço de cana, a palha da cana e a casca de soja. Na Figura 1 é ilustrada a plantação de um canavial e os derivados dessa biomassa que foram aplicados no projeto, o bagaço de cana e a palha da cana.

**Figura 1:** Plantação de Cana, Bagaço de Cana e Palha de Cana.



Fonte: Autor.

A aplicação de resíduos de biomassa vegetal como matéria-prima na produção de novos materiais de alto desempenho é uma aplicação comercial promissora que pode destravar o potencial da geração de produtos de alto valor agregado a partir de *commodities* agroindustriais (ALEMDAR E SAIN, 2008; PURKAIT *et al.* 2011; TEIXEIRA *et al.*, 2009).

Segundo Flauzino Neto (2012), a utilização de biomassa residual é uma opção viável para a redução da dependência de produtos petroquímicos no Brasil. Devido ao seu

baixo custo, abundância e pronta disponibilidade, esses resíduos podem ser mais bem aproveitados, reduzindo os custos de produção e o descarte no meio ambiente. Para tanto, novas tecnologias devem ser desenvolvidas com a finalidade de transformar resíduos em novos produtos. Considerando isso, fica claro que a fabricação de novos materiais a partir de resíduos de biomassa vegetal (por exemplo: casca de soja, palha e bagaço de cana) pode proporcionar benefícios tecnológicos, econômicos e ambientais ao país.

Conforme mencionado anteriormente, devido ao baixo custo, abundância e fácil disponibilidade, o bagaço de cana-de-açúcar (BC), palha da cana-de-açúcar (PC) e a casca da soja (CS) podem ser utilizados como matéria-prima para a reação de oxipropilação, visando à produção de um poliol viscoso (BCO, PCO e CSO). Esta reação torna as hidroxilas da biomassa de partida (BC, PC e CS) mais acessíveis, para posteriores reações. Neste sentido, devido à elevada reatividade dos anidridos, foram realizadas reações de polimerização por condensação com o BCO, PCO, CSO e com anidridos, visando a produção de um copolímero elastomérico tipo poliéster (BCP, PCP e CSP) de forma a obter um material com características desejáveis comparáveis ao CAP convencional.

Como afirma Bernucci e Mota *et al.* (2008), o CAP representa de 25 a 40% do custo da construção do revestimento, portanto torna-se viável o estudo de aplicabilidade do material polimerizado (BCP, PCP e CSP) como fonte alternativa, para redução do custo de produção do CAP petroquímico, além de atender benefícios ambientais, em função de agregar valor à materiais que até então não possuem aplicações nobres.

### **2.3 A cana-de-açúcar**

Braskem (2015) destaca o Brasil como o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e afirma que a cana-de-açúcar é um exemplo de cultura renovável e versátil, que pode ser utilizada como fonte de energia limpa e matéria-prima de produtos. Ainda para Braskem (2015), a modernização das 430 usinas em operação no país, com a adoção de novas tecnologias desde o plantio até a produção de açúcar, etanol e bioeletricidade, fortaleceram o setor, reconhecido mundialmente por seu pioneirismo e sua eficiência produtiva.



Segundo Braskem (2015), o Brasil foi responsável por 490 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano (safra 2011/2012). Cerca de 90% da produção brasileira de cana-de-açúcar é colhida na região Centro-Sul, principalmente no Estado de São Paulo, que é responsável por 60%.

De acordo com Nova Cana (2015), o Brasil apresenta dois períodos distintos de safra: de setembro a março no Norte-Nordeste, e de abril a novembro no Centro-Sul. Assim, o país produz etanol durante praticamente o ano todo. Ainda para Nova Cana (2015), as melhores destilarias produzem aproximadamente 85 litros de etanol anidro por tonelada de cana. As usinas têm em média produção de 71 kg de açúcar e 42 litros de etanol para cada tonelada de cana processada. Em 2005, o Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) e o Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético (NIPE) apresentou a localização das usinas do país, conforme ilustrado na Figura 2, com nítida concentração na Zona da Mata, região Nordeste, estado de São Paulo e região Sudeste. Segundo a ANP (2015), existem 392 usinas e de acordo com o Ministério da Agricultura (2015), apenas 373 em operação.

**Figura 2:** Localização das usinas de açúcar e bioetanol no Brasil.



Fonte: Nova Cana (2015)

Nova Cana (2015) menciona que, em geral, as áreas de cultivo da cana-de-açúcar estão localizadas num raio de 25 km das usinas, em média, por motivos relacionados ao custo do transporte. O estado de São Paulo produz próximo de 60% de toda a cana, açúcar e etanol do país. O segundo maior produtor é o estado do Paraná, com 8% da cana moída no Brasil.

Segundo Nova Cana (2015), no Brasil, a cana-de-açúcar é a terceira cultura temporária em termos de ocupação de área, atrás da soja e do milho, como pode ser visto na Tabela 1, devido, em particular, à excelente eficiência de conversão fotossintética da cana, que permite uma produtividade excepcional, em torno de 75 t/ha, em média.

**Tabela 1:** Participação da cana em relação às outras plantas cultivadas no Brasil.

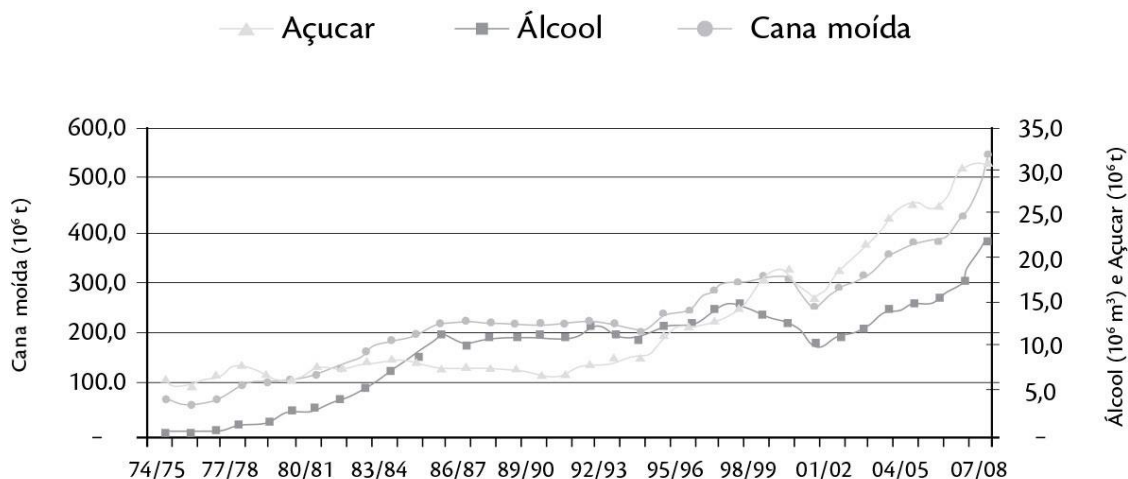
<b>Cultura</b>	<b>Área colhida (10 ha)</b>	<b>Produção (10 t)</b>	<b>% Área colhida</b>	<b>Produtividade (t/ha)</b>
Soja	20,58	57,95	35,6	2,82
Milho	13,82	51,83	23,9	3,75
<b>Cana-de-açúcar</b>	<b>6,69</b>	<b>515,83</b>	<b>11,6</b>	<b>77,10</b>
Feijão	3,83	3,25	6,6	0,85
Arroz	2,90	11,05	5,0	3,81
Café	2,22	2,17	3,8	0,97
Mandioca	1,91	26,92	3,3	14,09
Trigo	1,85	4,09	3,2	2,21
Algodão herbáceo	1,12	4,09	1,9	3,65
Laranja	0,80	18,50	1,4	23,13
Outros	2,06	7,22	3,6	3,5

Fonte: IBGE (2008)

Nova Cana (2015) menciona que a produção de cana no Brasil cresceu de forma acelerada após o estabelecimento do Proálcool, em novembro de 1975, passando de um patamar de pouco menos de 100 milhões de toneladas por ano para um novo patamar em torno de 220 milhões de toneladas por ano, em 1986/87. O cultivo da cana só voltou a crescer na safra 1993/94, desta vez, motivado pelo aumento das exportações de açúcar. A partir daí o crescimento da produção tem ocorrido de forma contínua (com exceção do período entre 1998 a 2001, quando houve uma queda gerada pela crise no

setor). Com o sucesso dos veículos *flex fuel*, lançados no mercado nacional em 2003, a produção de cana-de-açúcar voltou a ter um crescimento acelerado, para atender ao aumento da demanda de álcool hidratado, se aproximando de 520 milhões de toneladas em 2007. Na Figura 3 é ilustrada a evolução brasileira da produção de cana moída, açúcar e álcool.

**Figura 3:** Evolução da produção brasileira de cana moída, açúcar e álcool.



Fonte: Unica (2015)

### 2.3.1 Palha da cana-de-açúcar

A palha da cana-de-açúcar representa até 30% da biomassa total. Metade da palha da cana-de-açúcar costuma ser deixada no campo, sendo usada como adubo, e a outra metade por não ter uma destinação é queimada (FALZETTA, 2006). Em virtude disto, estima-se que o potencial de lançamento anual na atmosfera, na safra de 2004/2005, foi de, aproximadamente, 30 milhões toneladas de carbono (C), 94 milhões de toneladas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), 325 mil toneladas de nitrogênio (N), 65 mil toneladas de enxofre (S), 89 µg de material particulado/m<sup>3</sup> de ar nas regiões de prática da queimada, sendo que o máximo permitido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA é de 50 µg/m<sup>3</sup>.

Segundo o BNDES (2003), existe um potencial a ser explorado com o aproveitamento da palha de cana-de-açúcar para aplicação em diversos tipos de processos, que tradicionalmente, é usada como adubo nas lavouras. Um grande trabalho

tem sido realizado no Brasil na busca de melhores técnicas para a colheita/transporte da palha, assim como para a avaliação da sua disponibilidade real.

Romão Júnior (2009) afirma que o setor sucroalcooleiro, em seus primórdios, ignorava a possibilidade de aproveitamento do bagaço e muito menos da palha da cana-de-açúcar. Ainda para Romão Júnior (2009), a palha da cana de açúcar é processada simultaneamente na colheita mecânica até a fase da separação pneumática, na qual o “palhiço” é lançado ao solo e os “rebolos” de cana são priorizados e transportados até o veículo de transbordo.

A palha da cana de açúcar é um resíduo gerado da cadeia produtiva do biocombustível, aplicado especificamente na produção de bioetanol.

Segundo Romão Júnior (2009), onde se prevê uma forte expansão das áreas plantadas fica em evidência a necessidade de reformular este paradigma para que, aproximadamente, um terço da energia da cana seja recuperada com custo e qualidade adequados para seu aproveitamento energético. O mesmo autor destaca que duas mudanças importantes podem ser apontadas nos processos atuais de recuperação da palha que contribuiriam para acelerar seu aproveitamento energético: aumentar sua densidade no ato da colheita e eliminar o manuseio intenso com seus correspondentes custos e a contaminação do solo. Na Figura 4 é apresentada a forma mecanizada de colheita da cana-de-açúcar.

**Figura 4:** Colheita Mecanizada da cana-de-açúcar.



Fonte: Agrimanagers (2015).

### **2.3.2 Bagaço da cana-de-açúcar**

De acordo com Braskem (2015), o bagaço de cana-de-açúcar é o subproduto da moagem, processo por meio do qual o bagaço é separado do caldo de cana, rico em açúcares. O bagaço é produzido durante a extração do caldo da cana, sendo sua característica mais marcante o teor de fibras, o qual depende da variedade da cana. Esta característica torna o bagaço um subproduto amplamente utilizado na geração de calor e, mais recentemente, de energia elétrica para os processos industriais em usinas de açúcar e álcool. O aproveitamento do bagaço de cana para fins energéticos e produção de biomateriais infelizmente se encontra em um estágio limitado. Embora se reconheça a influência de fatores básicos de produtividade, como o clima, o solo e as variedades, a produção agrícola é, seguramente, dependente da energia investida na cultura, a qual, notadamente, depende de certos “combustíveis” que, em sua maioria, dependem do petróleo (COUTO *et al.*, 2004).

De acordo com Lora e Nascimento (2004), o bagaço de cana passou a ter maior valor agregado, sendo utilizado como matéria-prima para produção de energia elétrica, respondendo pelas necessidades das próprias usinas. Molina Júnior *et al.* (1995) afirmaram que o excedente apresenta possibilidade de ser revendido à rede das concessionárias estatais, ou comercializado para outras usinas e indústrias. Pellegrini (2002) ressaltou que, o valor comercial do bagaço de cana passou a corresponder a cerca de ¼ do custo da matéria-prima.

Para Pellegrini (2002), a justificativa da utilização do bagaço de cana está relacionada à sua produção em elevadas quantidades. Segundo Santin *et al.* (2010), a quantidade de bagaço oriundo de uma tonelada de cana-de-açúcar varia de 195 kg à 315 kg. Marques *et al.* (2010) mencionaram que a produção de bagaço de cana era variável ao longo da safra. Assim como a palha da cana de açúcar, o bagaço da cana de açúcar também é um resíduo gerado da produção de bioetanol, sendo um subproduto que compõe a cadeia produtiva do biocombustível.

## **2.4 Soja**

De acordo com o BNDES (2013), o Brasil se destaca como o maior produtor de soja, respondendo por 26% da produção mundial.

Segundo Rosa (2014), devido à sua composição, a soja pode ser utilizada para diversos fins, tanto alimentares, para humanos e animais, como para vários produtos industriais e matéria-prima para a agroindústria. Os grãos de soja podem ser processados para obter óleo, farelo e farinha, gerando como subproduto a casca, que é uma película que reveste o grão e é removida durante a extração do óleo desta oleaginosa. A casca da soja representa 7 a 8% do peso do grão. Considerando que a produção de soja na safra 2012/2013 foi de 81,2 milhões de toneladas (CONAB, 2013), estima-se que 5,7 milhões de toneladas de cascas foram geradas durante este período.

#### ***2.4.1 Casca da Soja***

De acordo com Flauzino Neto (2012), a casca de soja é um resíduo agroindustrial disponível em grandes quantidades em vários países, incluindo o Brasil, que merece ser melhor e/ou adequadamente aproveitado. A casca da soja é um resíduo gerado da produção de biodiesel, sendo um subproduto que também compõe a cadeia produtiva do biocombustível. Na Figura 5 é apresentada a semente e a casca da soja.

**Figura 5:** Semente de soja (a) e Casca de soja (b).



Fonte: Autor.

Ainda para Flauzino Neto (2012), a soja é um dos principais produtos agrícolas em todo o mundo. O óleo e a proteína que constituem o grão de soja são os principais geradores de renda dessa cultura e, conseqüentemente, pouca atenção é dada para a casca do grão de soja. A casca de soja é um subproduto do processo de extração do óleo de soja, pois é necessário remover a película que reveste o grão para a extração de óleo desta oleaginosa. Atualmente, a casca de soja é direcionada para produção de

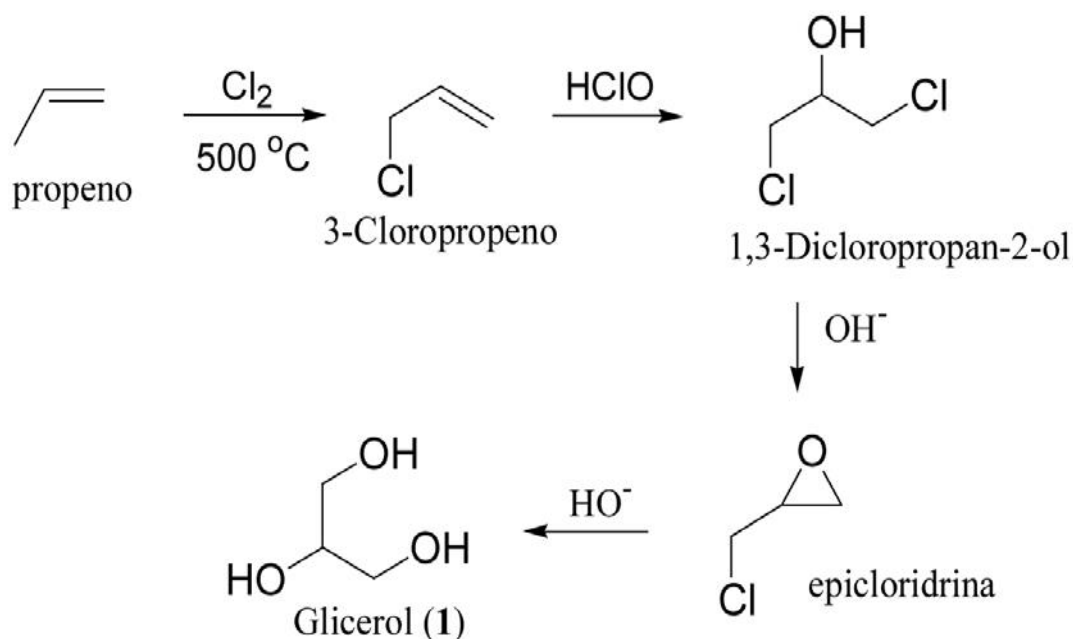
ração animal ou simplesmente descartada, sem o devido aproveitamento. Portanto, a casca de soja é um resíduo agroindustrial que merece aplicações mais nobres do que a simples utilização como fonte de fibra para o gado (FLAUZINO NETO, 2012).

## 2.5 Obtenção do Glicerol

De acordo com Vasconcelos (2012), um dos grandes desafios atuais é a destinação do glicerol gerado no processo de produção do biodiesel. Existem várias pesquisas em andamento no país que visam transformá-la num produto com alto valor agregado em diversas aplicações. Segundo Mota (2009), existe uma demanda de pesquisa nas indústrias do setor de produção do biodiesel sobre a colocação do glicerol no mercado. Ainda para Mota (2009), trata-se de um problema para a produção de biodiesel em grandes quantidades, sendo fundamental buscar alternativas para o consumo desse volume extra de glicerol, na forma bruta e/ou como derivados de alto valor agregado, viabilizando economicamente o aumento da produção de biodiesel.

Mota (2009) afirma que desde o final do ano 1940 o glicerol tem sido produzido a partir da epícloridrina obtida a partir do propileno e este de combustíveis fósseis. Na Figura 6 é apresentada a estrutura do esquema da epícloridrina.

**Figura 6:** Representação esquemática estrutura da epícloridrina.



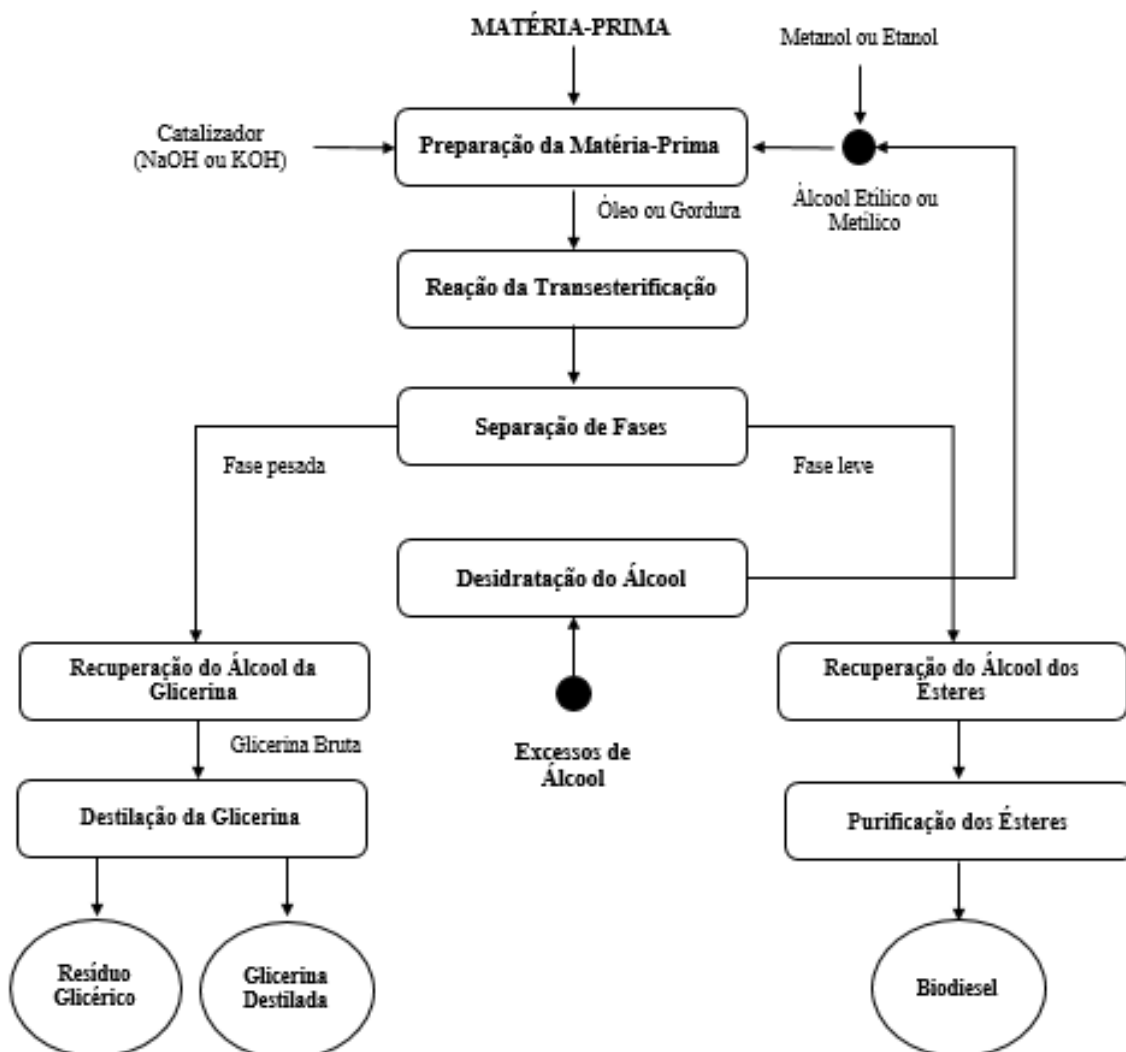
Fonte: Mota (2009).



Segundo Pagliaro (2008), várias plantas de produção de glicerol estão fechando e plantas que usam glicerol como matéria-prima estão sendo abertas, em função do resultado do grande excedente de glicerol obtido como co-produto da produção de biodiesel. O glicerol é obtido do processo de transesterificação. O termo glicerina é uma denominação comercial, e sua denominação química é glicerol ou propano-1,2,3-triol, sendo este um composto orgânico pertencente à função álcool. A estrutura do glicerol apresenta três hidroxilas que são passíveis de participação em reações de policondensação com diácidos carboxílicos para preparação de poliésteres.

Na Figura 7 é apresentado um fluxograma de processo para obtenção de biodiesel a partir da transesterificação.

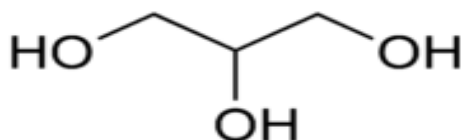
**Figura 7:** Produção de biodiesel a partir da transesterificação.



Fonte: TNSustentável (2013)

A glicerina é um resíduo gerado da produção de biodiesel, sendo um subproduto que também compõe a cadeia produtiva do biocombustível. Na Figura 8 é apresentada a estrutura química do glicerol.

**Figura 8:** Estrutura química do glicerol.



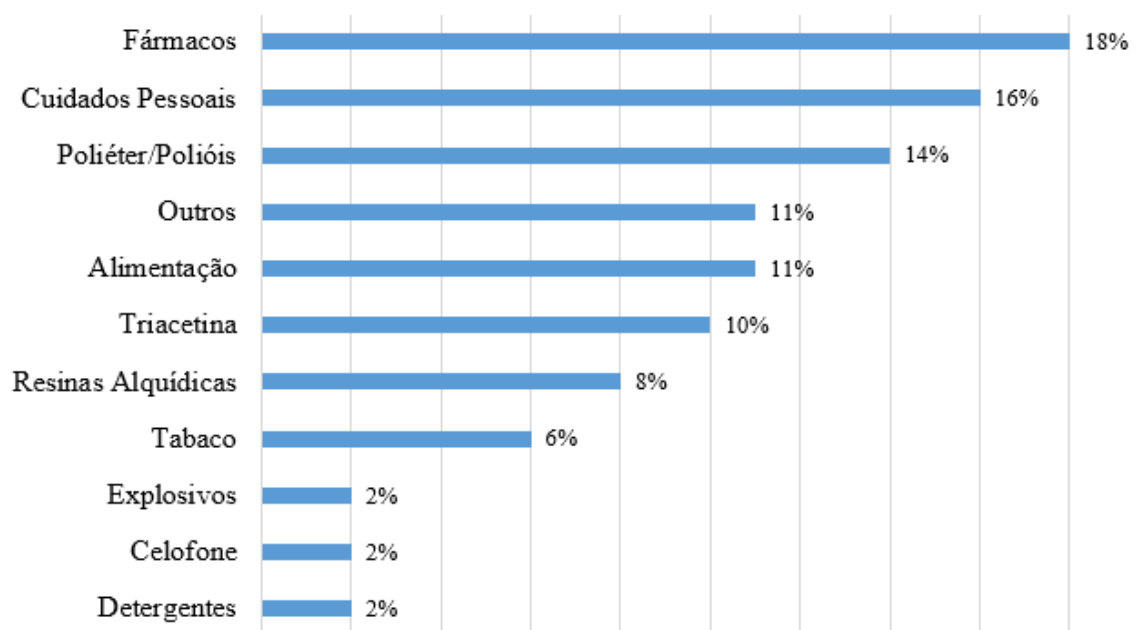
Fonte: Autor.

De acordo com a TNSustentável (2013), o glicerol é um subproduto da reação, que deve ser purificada antes da venda para aumentar a eficiência econômica do processo.

### ***2.5.1 Aplicações do Glicerol***

Para Pagliaro (2008), o glicerol tem diversas aplicações na indústria. Na Figura 9 é apresentado o mercado da aplicação do glicerol no Brasil.

**Figura 9:** Participação da aplicação do glicerol no mercado brasileiro.



Fonte: Pagliaro (2008)

Wang (2001), destaca na Tabela 2 a aplicação do glicerol nos principais mercados mundiais.

**Tabela 2:** Aplicação do glicerol nos principais mercados mundiais.

<b>Aplicação</b>	<b>USA (160.000 t/ano)</b>	<b>Europa (190.000 t/ano)</b>	<b>Japão (50.000 t/ano)</b>	<b>China (80.000 t/ano)</b>
Fármacos	39,50	23,10	34,00	5,20
Tabaco	15,80	2,50	5,30	7,30
Triacetato de Glicerina	-	14,40	-	-
Alimentação	14,50	5,60	-	-
Poliéter álcool	10,50	13,10	11,60	5,20
Tintas	9,20	13,10	19,50	49,00
Celofane	2,00	4,40	3,80	1,50
Dinamite	0,60	3,10	1,90	3,10
Pasta de dentes	-	-	-	16,00
Cosméticos	-	-	-	6,30
Miscelâneas	7,90	20,60	23,90	7,20

**Fonte:** Wang (2001)

Pagliari (2008), menciona o uso potencial de aplicações industriais do glicerol como matéria-prima básica da indústria química. Segundo Beatriz *et al.* (2011), o glicerol destaca-se como alto potencial de matéria-prima barata e versátil, constituindo-se em uma alternativa real e viável para gerar substâncias que possam atuar como precursores de produtos industriais de alto valor agregado.

Na Tabela 3 são apresentados os dados históricos da produção do biodiesel no Brasil, e consequentemente, o glicerol como o subproduto, tendo como base as informações obtidas da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2015).

**Tabela 3:** Evolução da produção do biodiesel e glicerol no Brasil.

Ano	Biodiesel Produzido (m <sup>3</sup> )	Glicerol Gerado (t)
2005	736	74
2006	69.002	6.900
2007	404.329	40.433
2008	1.167.128	116.713
2009	1.608.448	160.805
2010	2.386.399	238.423
2011	2.672.760	267.276
2012	2.717.483	271.748
2013	2.917.488	291.749
2014	3.419.838	341.984
2015	3.983.279	398.328

Fonte: ANP (2015)

Dada a projeção histórica da produção do biodiesel e o glicerol, é percebido a necessidade de evoluir o projeto de aplicação do glicerol em processos mais nobres, que agreguem valores técnicos, financeiros e operacionais.

## 2.6 Polímero Elastomérico

Segundo Gomes (2014), os termos polímero, elastômero e borracha são definidos, de acordo com a “Norma ISO 1382:1996 - *Rubber Vocabulary*” como:

- Polímero – Substância composta por moléculas caracterizadas pela repetição múltipla de uma ou de várias espécies de átomos ou de grupos de átomos ligados entre si em quantidade suficiente para conferir um conjunto de propriedades que não variam de uma forma marcada por adição ou remoção de uma ou de algumas unidades constitutivas;
- Elastômero – Material macromolecular que recupera rapidamente a sua forma e dimensões iniciais, após cessar a aplicação de uma tensão;
- Borracha – Elastômero que já está ou pode ser modificado para um estado no qual é essencialmente insolúvel, se bem que susceptível de aumentar de volume num

solvente em ebulição, tal como benzeno, metiletilcetona e etanol-tolueno azeotrópico, e que, no seu estado modificado, não pode ser reprocessado para uma forma permanente por aplicação de calor e pressão moderadas.

A Norma DIN 53501 define o termo elastómeros como sendo materiais poliméricos reticuláveis, a temperaturas inferiores à sua temperatura de decomposição. São duros e tipo vidro a baixas temperaturas e não são sujeitos a fluxo viscoso a altas temperaturas. Em vez disso, especialmente à temperatura ambiente, eles comportam-se de maneira “*rubber-elastic*”. Este comportamento é caracterizado pelos relativamente baixos valores de módulo de corte que são pouco dependentes da temperatura. A definição de elastômero mais usual na área polimérica é que elastômeros são polímeros que na temperatura ambiente se encontram acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

A propriedade predominante dos elastómeros é o comportamento elástico após deformação em compressão ou tração. É possível, por exemplo, esticar um elastômero até dez vezes o seu comprimento inicial, e após remoção da tensão aplicada, verificar que ele voltará, sob circunstâncias ideais, à forma e comprimento originais.

O perfil das propriedades que pode ser obtido depende fundamentalmente do elastômero escolhido, da formulação do composto utilizada, do processo de produção e da forma e desenho do produto. As propriedades que definem um elastômero só podem ser obtidas usando compostos adequadamente formulados. Elastômeros, ou borrachas, são classes de materiais que, como os metais, as fibras, as madeiras, os plásticos ou o vidro são imprescindíveis à tecnologia moderna.

## **2.7 Asfalto Modificado por Polímero**

De acordo com Bernucci e Mota *et al.* (2008), para a maioria das aplicações rodoviárias, os asfaltos convencionais têm bom comportamento, satisfazendo plenamente os requisitos necessários para o desempenho adequado das misturas asfálticas sob o tráfego e sob as condições climáticas.

No entanto, para condições de volume de veículos comerciais e peso por eixo crescente, ano a ano, em rodovias especiais ou nos aeroportos, em corredores de tráfego pesado canalizado e para condições adversas de clima, com grandes diferenças térmicas entre inverno e verão, tem sido cada vez mais necessário o uso de modificadores das

propriedades dos asfaltos. Entre esses, citam-se asfaltos naturais, gilsonita ou asfaltita, mas especialmente polímeros de vários tipos que melhoram o desempenho do ligante.

Mano (1985, 1991) apresenta as seguintes definições de polímeros e macromoléculas:

- macromoléculas são moléculas gigantescas que resultam do encadeamento de dez mil ou mais átomos de carbono, unidos por ligações covalentes, podendo ser naturais (madeira, borracha, lã, asfalto etc.) ou sintéticas (plásticos, borrachas, adesivos etc.);
- polímeros (do grego “muitas partes”) são macromoléculas sintéticas, estruturalmente simples, constituídas de unidades estruturais repetidas em sua longa cadeia, denominadas monômeros. Os homopolímeros são constituídos por apenas um monômero, e os copolímeros são os que apresentam pelo menos dois monômeros em sua estrutura.

De acordo com a norma DNIT 129/2011, os cimentos asfálticos modificados por polímeros elastoméricos são classificados, segundo o ponto de amolecimento e a recuperação elástica a 25 °C, nos tipos 55/75-E, 60/85-E e 65/90-E. A análise do ligante deve ser realizada em amostra representativa, obtida de acordo com a Norma NBR 14883:2005. O asfalto modificado por polímero deve apresentar as características descritas na Tabela 4, de modo que, em sua utilização, seja alcançada a máxima eficiência.

**Tabela 4:** Características do cimento asfáltico de petróleo modificado por polímero elastomérico.

Características	Unidade	55/75-E	60/85-E	65/90-E	Método de Ensaio	
		Limite de Especificação			ABNT/ NBR	DNIT- ME
Penetração 25°C, 5s, 100g	0,1 mm	45 - 70	40 - 70	40 - 70	-	155/2010
Ponto de Amolecimento (mínimo)	°C	55	60	65	-	131/2010
Ponto de Fulgor (mínimo)	°C	235	235	235	11341	-
Viscosidade Brookfield a 135°C, Spíndie 21, 20 rpm (máximo)	cP	3000	3000	3000	15184	-
Viscosidade Brookfield a 150°C, Spíndie 21, 50 rpm (máximo)	cP	2000	2000	2000	15184	-
Viscosidade Brookfield a 177°C, Spíndie 21, 100 rpm (máximo)	cP	1000	1000	1000	15184	-
Ensaio de Separação de Fase (máximo)	°C	5	5	5	15166	-
Recuperação Elástica a 25°C, 20 cm (mínimo)	%	75	85	90	-	130/2010
<b>Efeito do calor e do ar – RTFOT, 163°C, 85 minutos</b>						
Variação de massa, máximo (1)	% massa	1.0	1.0	1.0	15235	-
Variação do PA, máximo	°C	- 5 a + 7	- 5 a + 7	- 5 a + 7	-	131/2010
Percentagem de Penetração Original (mínimo)	%	60	60	60	-	155/2010
Percentagem de Recuperação Elástica Original a 25°C (mínimo)	%	80	80	80	-	130/2010

Fonte: DNIT 129 (2011).

- (1) A variação em massa, em porcentagem, é definida como:  $\Delta M, \% = [(M_{\text{inicial}} - M_{\text{final}}) / M_{\text{inicial}}] \times 100$

em que:

$M_{\text{inicial}}$  = massa antes do ensaio RTFOT

$M_{\text{final}}$  = massa após o ensaio RTFOT

O comportamento do polímero sintético depende dos materiais de partida (monômeros), do tipo de reação empregado para sua obtenção e da técnica de preparação. Os tipos de reação empregados são:

- poliadição, por exemplo, borracha estireno-butadieno (SBR) e etileno-acetato de vinila (EVA);
- policondensação, por exemplo, ER e PET;
- modificação química de outro polímero, por exemplo, estireno-butadieno-estireno (SBS).

Quanto ao seu comportamento frente às variações térmicas, os polímeros são classificados em categorias como sugerido por Mano (1985, 1991) e Leite (1999):

- *termorrígidos*: são aqueles que não se fundem, sofrem degradação numa temperatura limite e endurecem irreversivelmente quando aquecidos a uma temperatura que depende de sua estrutura química. Apresentam cadeias moleculares que formam uma rede tridimensional que resiste a qualquer mobilidade térmica. Por exemplo: resina epóxi, poliéster, poliuretano;
- *termoplásticos*: são aqueles que se fundem e tornam-se maleáveis reversivelmente quando aquecidos. Normalmente consistem de cadeias lineares, mas podem ser também ramificadas. São incorporados aos asfaltos a alta temperatura. Por exemplo: polietileno, polipropileno e PVC.

Para Bernucci e Mota *et al.* (2008), nem todos os polímeros são passíveis de serem adicionados ao CAP e nem todo CAP quando modificado por polímeros apresenta estabilidade à estocagem. Os asfaltos que melhor se compatibilizam com polímeros são aqueles que apresentam uma certa aromaticidade. A quantidade de polímero que deve ser adicionada ao ligante é variável e depende das propriedades finais desejadas. É necessário também verificar a adequada dispersão do polímero no CAP, de forma que a matriz polimérica fique fixada na estrutura do asfalto, ocluída nas malhas do mesmo.



Segundo Bernucci e Mota *et al.* (2008), grande parte dos trabalhos de pavimentação atualmente refere-se à manutenção e ao reforço de rodovias existentes. Havendo, também, maior preocupação com a qualidade da superfície quanto ao conforto e à segurança dos usuários em todas as condições climáticas. Nesses casos, o desenvolvimento de novas concepções de misturas asfálticas tem exigido a utilização de asfaltos modificados. O uso de asfaltos modificados por polímeros pode reduzir a frequência das manutenções e aumentar a vida de serviço de pavimentos de locais de difícil acesso ou de custo muito elevado de interrupção do tráfego para reparos. Locais de tráfego canalizado também podem se beneficiar com o uso de asfaltos modificados.

O grau de melhoria e modificação do ligante e, em consequência, o seu custo dependem das necessidades do local onde será aplicado, considerando se é obra nova ou reforço, variações térmicas e cargas mecânicas às quais o trecho estará submetido, potencial para deformação permanente ou fadiga etc. Como o asfalto é um material termoviscoelástico, suas características vão influenciar diretamente o desempenho das misturas asfálticas, tanto de deformação permanente quanto de fadiga. As deformações resultantes das cargas aplicadas, ou seja, as respostas da mistura asfáltica aos pulsos de carga gerados pelo tráfego em movimento podem ser bastante modificadas pela presença de polímeros no ligante, aumentando ou diminuindo as parcelas de viscosidade e de elasticidade do conjunto, para várias faixas de temperatura. Verifica-se que por muitas décadas vários pesquisadores têm tentado desenvolver usos industriais de vários modificadores de asfalto, tais como: *fileres* (ou carga ou reforço) especiais, fibras e borrachas. Nos últimos 30 anos, com o desenvolvimento de vários polímeros diferentes, as modificações do ligante tomaram impulso significativo.

De acordo com Bernucci e Mota *et al.* (2008), para que a modificação do ligante seja viável técnica e economicamente, é necessário que o polímero seja resistente à degradação nas temperaturas usuais de utilização do asfalto, e que misture-se adequadamente com o asfalto, melhore as características de fluidez do asfalto a altas temperaturas, sem que o ligante fique muito viscoso para a mistura e espalhamento, nem tão rígido ou quebradiço a baixas temperaturas.

Segundo o DNER (1999), a temperatura de aquecimento do asfalto polímero deve ser em função do teor de polímero. A temperatura conveniente para aquecimento do ligante é de 150°C acrescida de 3°C para cada 1% de polímero:  $150^{\circ}\text{C} + 3^{\circ}\text{C} / 1\%$  polímero. A temperatura máxima deve ser de 180°C.

## 2.8 Produção de Polióis por via de Oxipropilação

De acordo com Silva (2013), a produção de polióis por via de oxipropilação pode ser considerada como um processo de química verde, pois não há a produção de subprodutos durante a reação, uma vez que tudo que entra no reator pode ser removido como produto final com valor agregado na forma de polioliol. Os polióis provenientes de fontes renováveis podem ser uma importante e promissora alternativa para a substituição dos derivados petroquímicos, devido à enorme variedade e abundância de matérias-primas renováveis existentes em nosso país.

O interesse em estudar fontes renováveis e sustentáveis tem aumentado significativamente em diversas áreas de aplicação. A palha e o bagaço de cana-de-açúcar são subprodutos do cultivo da cana. Atualmente, esses resíduos são direcionados, principalmente, para a produção de alimentos para animais, queima para geração de energia ou simplesmente descartados. Devido ao caráter renovável, baixo custo, abundância e pronta disponibilidade, esses resíduos de biomassa vegetal podem ser adequadamente aproveitados na produção de novos materiais poliméricos, constituindo, assim, uma opção viável para a redução da dependência de produtos petroquímicos.

A oxipropilação é resultado da reação de produção de polióxido de propileno a partir da reação de óxido de propileno catalisado por uma base em sistema pressurizado e com aquecimento. Qualquer processo, na presença dos resíduos lignocelulósicos, faz com que as moléculas presentes nestes resíduos participem da reação, desfazendo a estrutura original e sólida destes resíduos e liquefazendo os mesmos.

Segundo Araújo *et al.* (2015), nos últimos anos, o interesse pelo uso de compostos lignocelulósicos em materiais poliméricos tem aumentado significativamente, principalmente em função de aspectos ambientais.

Para Pasquini *et al.* (2005), a produção de derivados lignocelulósicos envolve a separação dos constituintes principais das correspondentes matérias-primas, por meio de processos físicos ou químicos. Um esquema da reação de oxipropilação dos resíduos lignocelulósicos é apresentado na Figura 10.



pequenas moléculas (por exemplo: água, amoníaco e cloreto de hidrogênio) e formam-se macromoléculas em cadeia ou reticuladas. O produto final tem a designação de policondensado. Ainda para os autores citados, a policondensação pode envolver dois ou mais monómeros diferentes (copolimerização). A policondensação é um dos três processos que mais são utilizados para o fabrico de plásticos como, por exemplo, poliamidas e poliésteres.

## **2.10 Pavimentação Rodoviária**

Segundo Balbo (2007) o pavimento é uma estrutura composta por camadas sobrepostas com diferentes materiais compactados, com o objetivo de atender estrutural e operacional ao tráfego, visando durabilidade e custo mínimo, podendo gerar diversos horizontes para serviços de manutenção preventiva e corretiva.

De acordo com Santana (1993), pavimento é uma estrutura construída sobre a superfície obtida pelos serviços de terraplenagem com a função principal de fornecer ao usuário segurança e conforto, que devem ser conseguidos sob o ponto de vista da engenharia, isto é, com a máxima qualidade e o mínimo custo.

Para Souza (1980), pavimento é uma estrutura construída após a terraplenagem por meio de camadas de vários materiais de diferentes características de resistência e deformabilidade. Esta estrutura assim constituída apresenta um elevado grau de complexidade no que se refere ao cálculo das tensões e deformações.

### ***2.10.1 Funções do Pavimento***

Segundo Balbo (2007) as funções dos pavimentos são dotadas por apresentar uma superfície regular, com o objetivo de conceder melhor conforto para o usuário, através de uma superfície mais aderente, segura e menor desgaste ambiental.

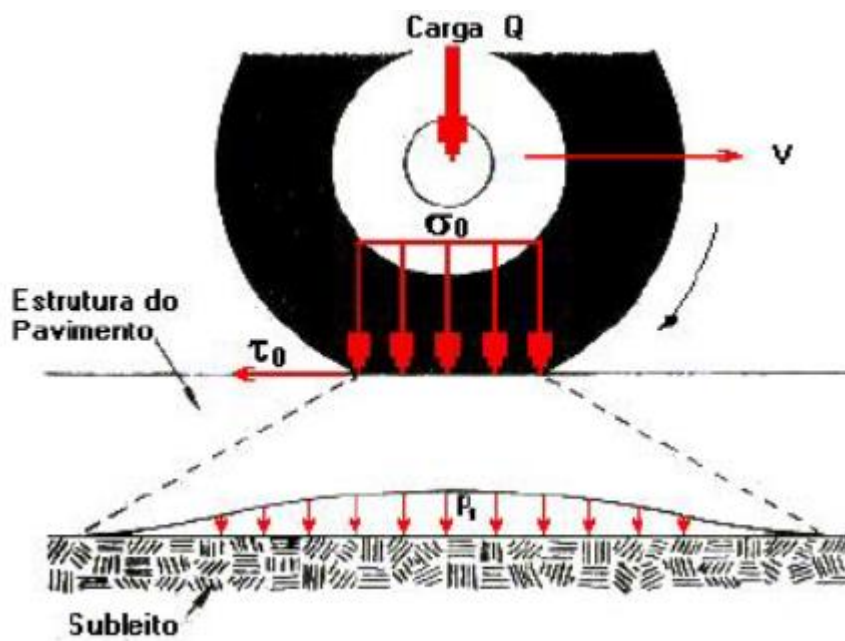
De acordo com a ABNT NBR 7207:1982, o pavimento é uma estrutura construída após a terraplenagem e destinada economicamente e simultaneamente em seu conjunto a:

- Resistir e distribuir ao subleito os esforços verticais produzidos pelo tráfego;
- Melhorar as condições de rolamento quanto à comodidade e segurança;

- Resistir aos esforços horizontais que nele atuam tornando mais durável a superfície de rolamento.

Segundo Santana (1993), o pavimento é demandado por uma carga de veículo  $Q$ , que se desloca com uma velocidade  $V$ , absorve uma tensão vertical  $\sigma_o$  (de compressão) e uma tensão horizontal  $\tau_o$  (de cisalhamento). Na Figura 11 é apresentado as principais cargas aplicadas ao Pavimento.

**Figura 11:** Cargas no Pavimento.



Fonte: Santana (1993)

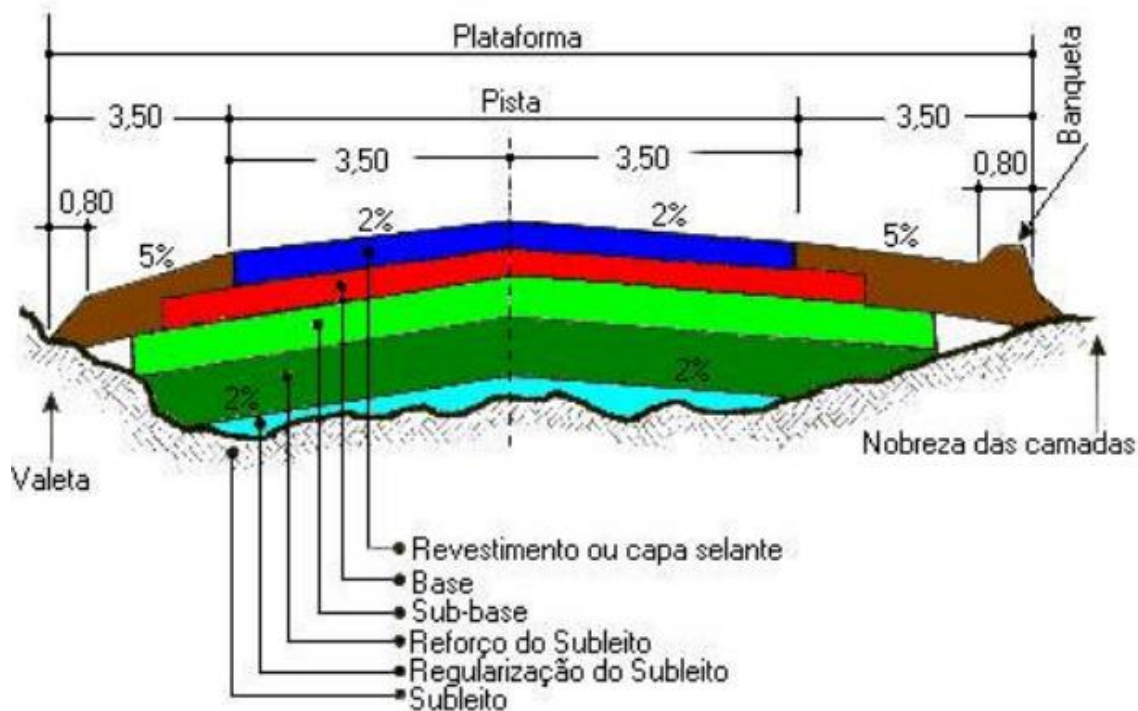
Santana (1993), afirma que as variadas camadas da estrutura do pavimento também possuem a função de diluir a tensão vertical aplicada na superfície, de tal forma que o subleito receba uma parcela bem menor desta tensão superficial ( $p_1$ ). A tensão horizontal aplicada na superfície exige que esta tenha uma coesão mínima.

### 2.10.2 Pavimento Asfáltico

Senço (1997) menciona que pavimento asfáltico é constituído por camadas que não trabalham à tração. Normalmente constituído de revestimento betuminoso delgado sobre camadas puramente granulares. A capacidade de suporte é função das

características de distribuição de cargas por um sistema de camadas superpostas, onde as de melhor qualidade encontram-se mais próximas da carga aplicada. Na Figura 12 é ilustrado um exemplo de seção típica do pavimento asfáltico.

**Figura 12:** Seção Transversal Típica de Pavimento Asfáltico.



Fonte: Senço (1997)

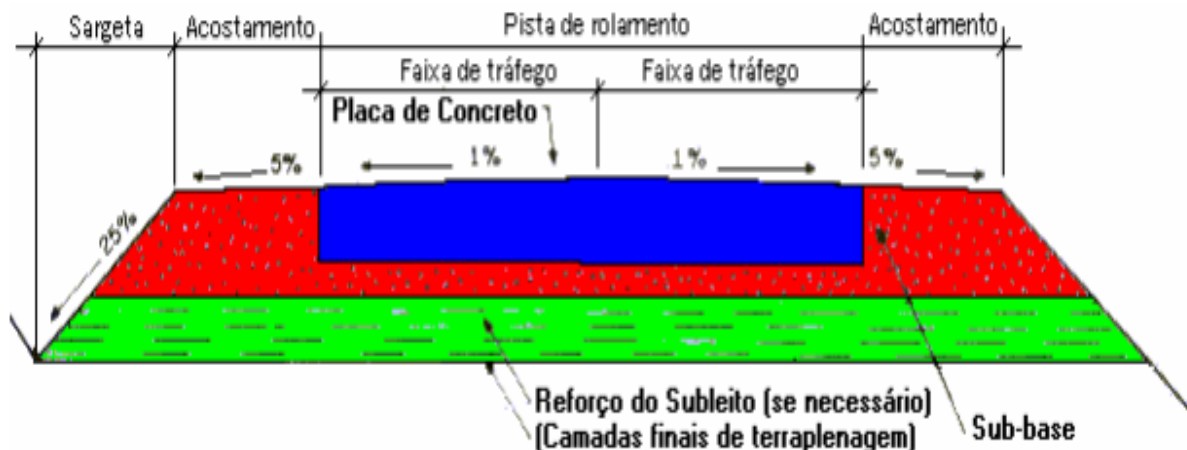
No dimensionamento tradicional são consideradas as características geotécnicas dos materiais a serem usados, e a definição da espessura das várias camadas depende do valor do Índice de Suporte Califórnia (CBR) e do mínimo de solicitação de um eixo padrão (8,2 t).

### 2.10.3 Pavimento de Concreto

Segundo Souza (1980), o pavimento de concreto é constituído por camadas que trabalham essencialmente à tração. Seu dimensionamento é baseado nas propriedades resistentes de placas de concreto de cimento *Portland*, as quais são apoiadas em uma camada de transição, a sub-base. A determinação da espessura é conseguida a partir da resistência à tração do concreto e são feitas considerações em relação à fadiga, coeficiente

de reação do subleito e cargas aplicadas. São pouco deformáveis com uma vida útil maior. Na Figura 13 é apresentado um exemplo de seção típica do pavimento de concreto.

**Figura 13:** Seção Transversal Típica de Pavimento de Concreto.



Fonte: Souza (1980)

Ainda segundo o mesmo autor, o dimensionamento do pavimento asfáltico é comandado pela resistência do subleito e do pavimento de concreto pela resistência do próprio pavimento. A aplicação do presente projeto foi especificamente no pavimento asfáltico.

#### 2.10.4 Camadas Constituintes do Pavimento

Balbo (2007) destaca que, a construção do pavimento asfáltico é composta pelas camadas subleito, leito, regularização do subleito (nivelamento), reforço do subleito, sub-base, base e revestimento. A seguir é apresentado a descrição de cada camada:

- **Subleito:** É o terreno de fundação onde é apoiado todo o pavimento. Deve ser considerado e estudado até as profundidades em que atuam significativamente as cargas impostas pelo tráfego (de 0,60 a 1,50 m de profundidade).

- **Leito:** É a superfície do subleito (em área) obtida pela terraplanagem ou obra de arte e conformada ao greide<sup>1</sup> e seção transversal.
- **Regularização do subleito (nivelamento):** É a operação destinada a conformar o leito, transversal e longitudinalmente. Poderá ou não existir, dependendo das condições do leito. Compreende cortes ou aterros até 20 cm de espessura.
- **Reforço do subleito:** É uma camada de espessura constante transversalmente e variável longitudinalmente, de acordo com o dimensionamento do pavimento. É parte integrante deste e que, por circunstâncias técnico econômicas, será executada sobre o subleito regularizado. Serve para melhorar as qualidades do subleito e regularizar a espessura da sub-base.
- **Sub-base:** Camada complementar à base. Deve ser usada quando não for aconselhável executar a base diretamente sobre o leito regularizado ou sobre o reforço, por circunstâncias técnico-econômicas. Pode ser usada para regularizar a espessura da base.
- **Base:** Camada destinada a resistir e distribuir ao subleito, os esforços oriundos do tráfego e sobre a qual se construirá o revestimento.
- **Revestimento:** É camada, tanto quanto possível impermeável, que recebe diretamente a ação do rolamento dos veículos e destinada, econômica e simultaneamente, a melhorar as condições do rolamento quanto à comodidade, segurança e, também, a resistir aos esforços horizontais que atuam no revestimento, tornando mais durável a superfície de rolamento. Deve ser resistente ao desgaste.

---

<sup>1</sup> Greide – Palavra usada na engenharia viária que representa a linha longitudinal do perfil da estrada.



## 2.11 Asfalto

Segundo Balbo (2007) as primeiras aplicações de asfalto para fins de pavimentação foram feitas na França (1802), Estados Unidos (1838) e Inglaterra (1869). O emprego de asfalto derivado do petróleo teve início a partir de 1909.

O asfalto é um material de consistência variável, cor pardo-escuro, ou negra, e no qual o constituinte predominante é o betume, podendo ocorrer na natureza em jazidas ou ser obtido pela refinação do Petróleo. O betume é a mistura de hidrocarbonetos pesados, obtidos em estado natural ou por diferentes processos físicos ou químicos, com seus derivados de consistência variável e com poder aglutinante e impermeabilizante, sendo completamente solúvel no bissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ ) ou tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ).

### 2.11.1 Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP)

Leite (2003) afirma que o CAP é, por definição, um material adesivo termoplástico, impermeável à água, viscoelástico e pouco reativo. Na Figura 14 é ilustrado o CAP convencional.

**Figura 14:** CAP Convencional.



Fonte: Bernucci e Mota *et al.* (2008)

Na Tabela 5 são apresentadas as principais características do CAP convencional:

**Tabela 5:** Características do CAP Convencional.

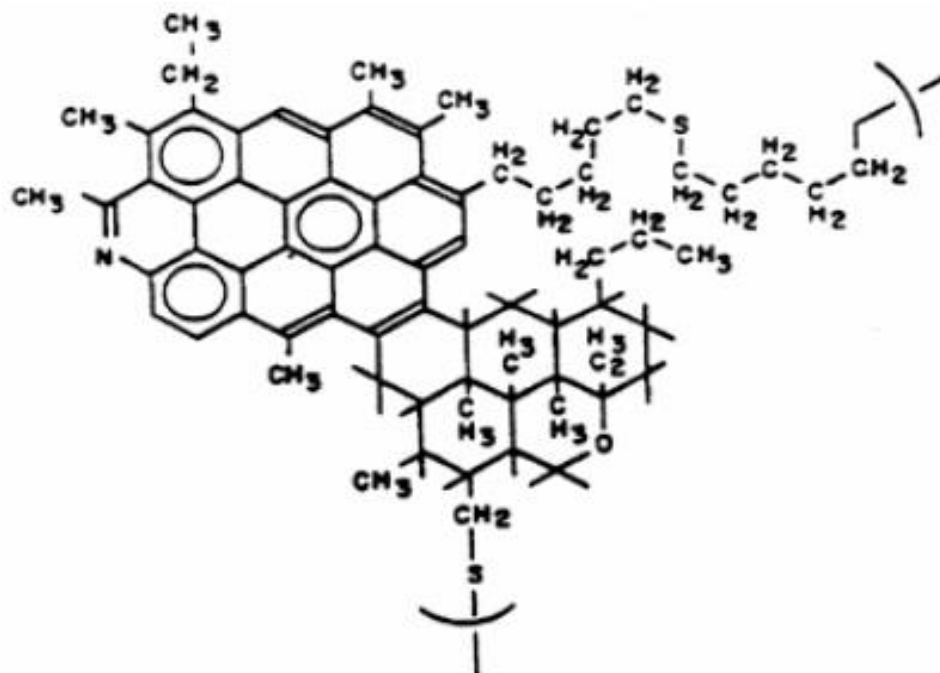
<b>Principais Caraterísticas do CAP</b>	
Termoplástico	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Possibilita manuseio a quente;</li> <li>- Após resfriamento, retorna à condição de viscoelasticidade;</li> </ul>
Impermeável	- Evita a penetração de água na estrutura do pavimento, forçando o escoamento para os dispositivos de drenagem;
Viscoelástico	- Combina o comportamento elástico (sob aplicação de carga curta) e o viscoso (sob longos tempos de aplicação de carga);
Pouco reativo	- Quimicamente, apenas o contato com o ar propicia oxidação lenta, mas que pode ser acelerada pelo aumento da temperatura.

Fonte: Leite (2003)

### ***2.11.2 Composição Química do Cimento Asfáltico de Petróleo***

Segundo Leite (2003), o CAP tem um número de átomos de carbono que varia de 24 a 150, com peso molecular de 300 a 2000, contendo teores significantes de heteroátomos (nitrogênio, oxigênio, enxofre, vanádio, níquel e ferro) que exercem papel importante. É constituído de compostos polares e polarizáveis (capazes de associação) e de compostos não polares (hidrocarbonetos aromáticos e saturados). Na Figura 15 é apresentado um exemplo estrutural de uma molécula de asfalto.

**Figura 15:** Exemplo estrutural de uma molécula de asfalto.

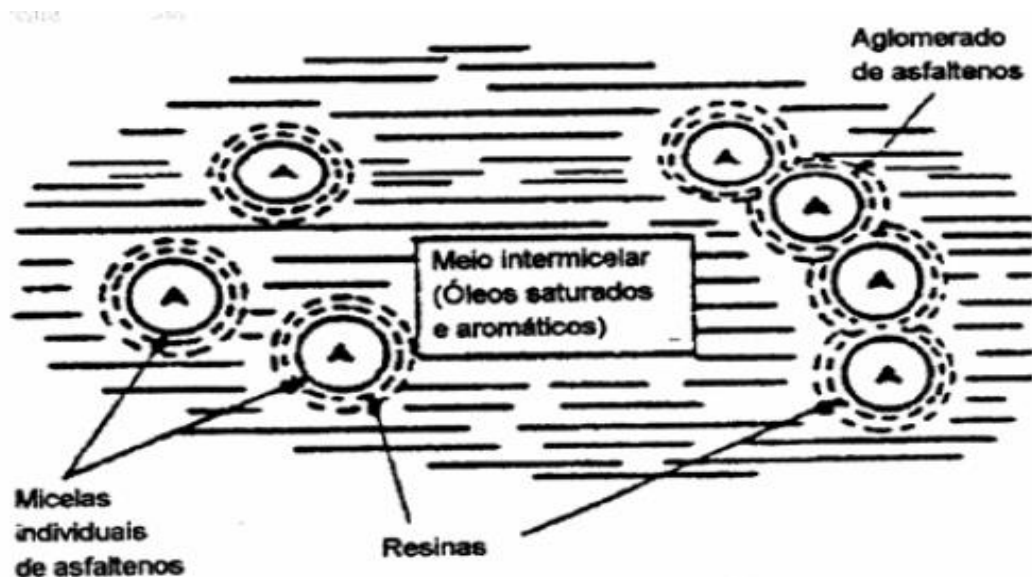


Fonte: Leite (2003)

Leite (2003), menciona que no fracionamento do CAP é possível encontrar 4 categorias principais, que são Hidrocarbonetos Saturados (S), Hidrocarbonetos Aromáticos (A), Resinas (R) e os Asfaltenos (A). Os 3 primeiros são denominados de maltenos, sendo os 2 primeiros compostos “não polares” e os 2 últimos compostos polares e polarizáveis. Os asfaltenos são formados devido a associações intermoleculares e são responsáveis pelo comportamento reológico do CAP, têm maior peso molecular e maior teor de heteroátomos. Sua estrutura é constituída de poliaromáticos, com encadeamento de hidrocarbonetos naftênicos condensados e cadeias curtas de saturados.

Ainda para Leite (2003), os CAP são sistemas coloidais constituídos por uma suspensão de micelas de asfaltenos, peptizadas pelas resinas num meio oleoso (óleos saturados e aromáticos) em equilíbrio. Na Figura 16 é ilustrada a estrutura coloidal do cimento asfáltico.

**Figura 16:** Representação da estrutura coloidal do cimento asfáltico.



Fonte: Leite (2003)

De acordo com Leite (2003), a Figura 16 apresenta um esquema que conduz a formação de aglomerados, resultantes de associações intermoleculares dos compostos polares e polatizáveis, responsável pelo caráter gel (mais consistente). As forças intermoleculares responsáveis por esta aglomeração são mais fracas que as ligações covalentes. Estas forças são oriundas de atração dipolo-dipolo induzidas pelos heteroátomos. A variação da temperatura pode modificar o equilíbrio, alterando o comportamento viscoelástico.

## 2.12 Dosagem Marshall

Segundo Bernucci e Mota *et al.* (2008), o método de dosagem Marshall faz uso da compactação por impacto e é denominado método Marshall em referência ao engenheiro Bruce Marshall que o desenvolveu na década de 1940.

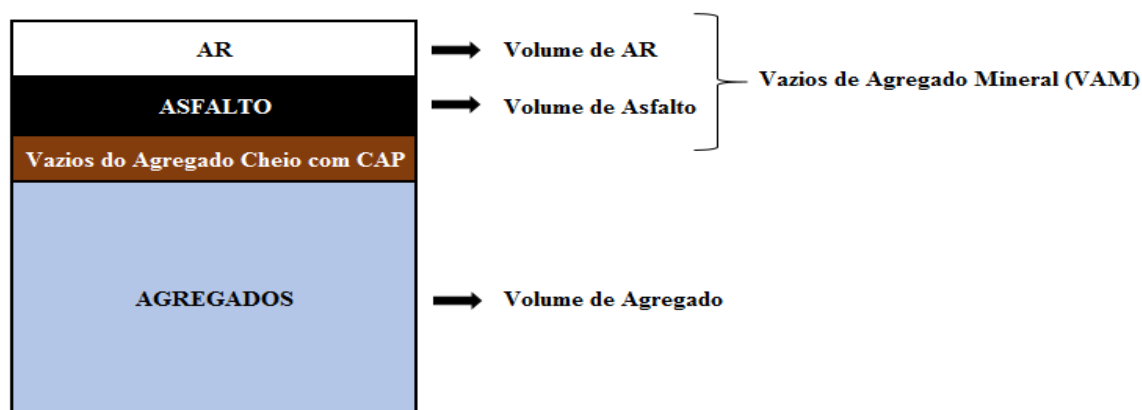
DNER-ME 043/1995, menciona que o método de dosagem Marshall tem como objetivo determinar a estabilidade e a fluência de misturas betuminosas usinadas a quente, utilizando o aparelho Marshall. A estabilidade Marshall é a resistência máxima à compressão radial, apresentada pelo corpo-de-prova, quando moldado e ensaiado de acordo com o processo estabelecido neste método, expressa em N (kgf). A fluência Marshall representa a deformação total apresentada pelo corpo-de-prova, desde a

aplicação da carga inicial nula até a aplicação da carga máxima, expressa em décimos de milímetro (centésimos de polegada).

Senço (2001), afirma que o ensaio Marshall foi aplicado em 1940 pelo Departamento de Estradas e Rodagem do estado do Mississippi (E.U.A.), com o objetivo de determinar um método de compactação em laboratório eficiente. Ainda para Senço (2001), foi necessário construir um grande número de pistas experimentais, nas quais variavam a porcentagem de asfalto, a granulometria do agregado e as cargas. Desse estudo, o U.S *Corps of Engineers* estabeleceu critérios levando em conta a estabilidade da mistura, massa específica aparente, vazios preenchidos e não preenchidos, além da fluência, obtidos através do ensaio Marshall, para determinação do teor de projeto do ligante.

Segundo Roberts *et al.*, (1996), uma mistura betuminosa é constituída geralmente por agregados graúdos, miúdos, material de preenchimento, *filer*, e cimento asfáltico. Ainda para Roberts *et al.*, (1996), o esqueleto mineral da mistura é constituído pelos agregados, cuja função é suportar e transmitir as cargas aplicadas pelo tráfego na superfície do pavimento, enquanto que o cimento asfáltico por ser um material que apresenta características aglutinantes, tem a função de unir as partículas dos agregados e as manter na posição adequada para transmitir os esforços aplicados pelas cargas atuantes às camadas inferiores. Na Figura 17 é ilustrada a volumetria da mistura asfáltica.

**Figura 17:** Representação da volumetria da mistura asfáltica.



Fonte: Roberts *et al.*, (1996)

### 2.12.1 Parâmetros do Método Marshall

Bernucci e Mota *et al.* (2008), destaca que os principais parâmetros volumétricos das misturas compactadas pelo método de dosagem Marshall são

representados pela porcentagem de vazios da mistura (%V), vazios preenchido com asfalto (VCB), porcentagem de vazios do agregado mineral (%VAM) e a Relação betume vazios (RBV). Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros de ensaios aplicados pelo método de dosagem Marshall e seus respectivos valores conforme a norma (DNER 043/1995):

**Tabela 6:** Parâmetros do Método Marshall.

<b>Parâmetros dos Ensaios</b>	<b>Especificação</b>
V.V (%)	3 – 5
V.C.B (%)	12
R.B.V (%)	65 – 75
V.A.M (%)	$\geq 16$
R.T.C.D. (kgf/cm <sup>2</sup> )	$> 0,65$
Estabilidade (kgf)	$> 500$
Fluência (mm)	2 - 4,5
Densidade Aparente (g/dm <sup>3</sup> )	$\leq 2,514$
Densidade relativa do CAP (g/dm <sup>3</sup> )	$\leq 1,003$
Densidade da Mistura dos Agregados (g/dm <sup>3</sup> )	$\leq 2,885$
Teor de betume (%)	4,5 - 5,1

Fonte: DNER-ME 043 (1995)

De acordo com Bernucci e Mota *et al.* (2008), independentemente do método escolhido, é fundamental verificar se todos os parâmetros atendem às especificações, conforme a norma do método de dosagem Marshall.

#### **2.12.1.1 Porcentagem de Volume de Vazios (%V)**

Segundo Bernucci e Mota *et al.* (2008), a porcentagem de volume de vazios (%V) é definido como o volume de vazios existente na mistura, expresso como a porcentagem do volume total da mistura calculado em função da massa específica máxima teórica (DMT) e a massa específica aparente da mistura (d), conforme apresentado na Equação 1.

$$\%V = \frac{DMT - d}{d} \quad (1)$$

Onde:

- %V = Porcentagem vazios da mistura;
- DMT = Massa específica máxima teórica;
- d = Massa aparente da mistura asfáltica.

### **2.12.1.2 Vazios Preenchidos com Asfalto (VCB)**

Bernucci e Mota *et al.* (2008), menciona que os vazios preenchidos com asfalto (VCB) é conhecido como vazios cheios de betume. É uma relação expressa em percentagem, entre o volume ocupado pelo asfalto e os vazios totais presentes na mistura, sendo determinado através dos valores de teor de asfalto da mistura, da massa específica real da mistura compactada e sua massa específica aparente (Equação 2).

$$VCB = \frac{d \times \%L}{\gamma_{lig}} \quad (2)$$

Onde:

- VCB = Porcentagem vazios preenchido com asfalto;
- %L = Porcentagem de ligante na mistura;
- d = Massa aparente da mistura asfáltica;
- $\gamma_{lig}$  = Massa específica real do ligante.

### **2.12.1.3 Relação Betume-Vazios (RBV)**

Pinto (2004), afirma que o RBV é a relação entre a porcentagem de vazios preenchidos de asfalto e a porcentagem de vazios do agregado mineral (Equação 3).

$$RBV = \frac{VCB}{VAM} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

- RBV = Relação betume vazios (%);
- VCB = Porcentagem vazios preenchido com asfalto (%);
- VAM = Vazios do agregado mineral (%).

Segundo Fernandes e Gouveia (2006), o valor dos vazios preenchido com asfalto (VCB), via de regra, apresenta o seguinte comportamento nas misturas asfálticas: seus valores crescem com a quantidade de ligante na mistura, até certo teor de ligante. Depois disso, ao se adicionar mais ligante, dependendo da mistura, a RBV apresenta um pequeno crescimento do seu valor. Através do traçado da curva relacionando os valores da RBV versus o teor de ligante, nota-se a tendência da RBV gerar uma assíntota paralela ao eixo das abscissas (% ligante).

#### ***2.12.1.4 Porcentagem de Vazios do Agregado Mineral (VAM)***

Para Fernandes e Gouveia (2006), a função dos vazios do agregado mineral (VAM) no processo de dosagem de misturas asfálticas tem mudado desde sua introdução como critério de projeto dessas. Ainda para Fernandes e Gouveia (2006), alguns projetistas tentaram minimizar o VAM para aumentar a estabilidade das misturas. Outros alteravam o VAM na tentativa de garantir a durabilidade da mistura. Na década de 1950, o VAM era um parâmetro periférico e não muito enfatizado, a ponto do corpo de engenheiros do exército dos Estados Unidos especificar valores para a Relação Betume-Vazios (RBV), em projetos de misturas Marshall, mas não para o VAM.

Fernandes e Gouveia (2006), destaca que os vazios dos agregados minerais representam o que não é agregado numa mistura. Sendo seu valor mínimo estabelecido de acordo com o tamanho máximo do agregado utilizado no projeto da mistura. O VAM pode ser determinado pela soma dos vazios da mistura mais os vazios ocupados pelo ligante (VCB), conforme Equação 4.

$$VAM = V + VCB \quad (4)$$

Onde:

- VAM = Vazios do Agregado Mineral (%);
- %V = Porcentagem Vazios da Mistura;
- VCB = Porcentagem Vazios Preenchido com asfalto (%).

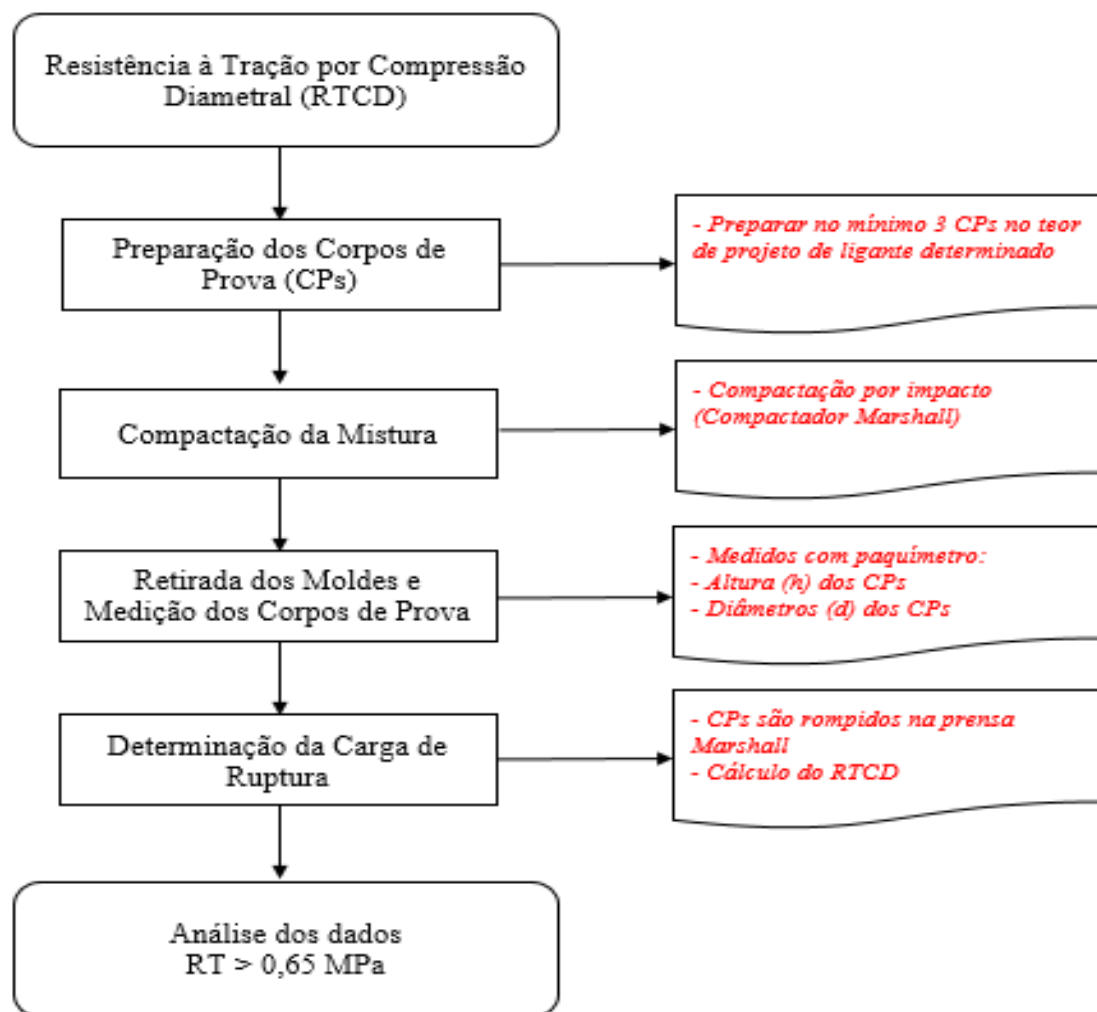
Segundo Fernandes e Gouveia (2006), o VAM pode ser influenciado por diversos fatores, como, por exemplo, as características de superfície do agregado (como forma, angularidade e textura superficial), arranjo entre partículas e grau de compactação, granulometria, proporção entre agregados grossos e finos na mistura, proporção e características superficiais dos agregados finos e o teor de *filler*.



### 2.12.1.5 Ensaio de Resistência à Tração por Compressão Diametral (RTCD)

Segundo o DNIT (2009), o método resistência à tração por compressão diametral (RTCD) prescreve o modo pelo qual se determina a resistência à tração de corpos de prova cilíndricos de misturas betuminosas, através do ensaio de compressão diametral. Ainda para o DNIT (2009), o corpo-de-prova destinado ao ensaio pode ser obtido diretamente do campo por extração através de sonda rotativa ou fabricado em laboratório, de forma cilíndrica, com altura entre 3,50 cm a 6,50 cm e diâmetro de  $10 \pm 0,2$  cm. Na Figura 18 é ilustrado o fluxograma das etapas do ensaio de resistência à tração por compressão diametral.

**Figura 18:** Fluxograma do ensaio de Resistência à Tração por Compressão Diametral.



Fonte: DNIT (2009)

De acordo com o DNIT (2009), os corpos de prova devem ser mantidos a uma temperatura de 30°C durante um período de 2 horas antes da determinação da carga de ruptura na prensa Marshall, e em seguida, determinar a carga de ruptura, calcular o valor da RTCD por meio da Equação 5.

$$RTCD = \frac{2 \cdot F}{100 \cdot \pi \cdot D \cdot H} \quad (5)$$

Onde:

- RTCD = Resistência a Tração por Compressão Diametral (MPa);
- F = Carga de ruptura, [N];
- D = Diâmetro do corpo-de-prova [cm];
- H = Altura do corpo-de-prova [cm].

Segundo Bernucci e Mota *et al.* (2008), após as medidas volumétricas, os corpos-de-prova deverão ser submersos em banho-maria a 60 °C por 30 a 40 minutos e em seguida deve ser retirado cada corpo de prova colocando-o imediatamente dentro do molde de compressão. Na Figura 19 é ilustrado os corpos de prova submersos em banho-maria (A) e molde de compressão (B)

**Figura 19:** Corpos-de-prova submersos em banho-maria e molde de compressão.



Fonte: Bernucci e Mota *et al.* (2008)

Na Figura 20 é ilustrado uma prensa Marshall utilizada para a determinação dos parâmetros mecânicos.

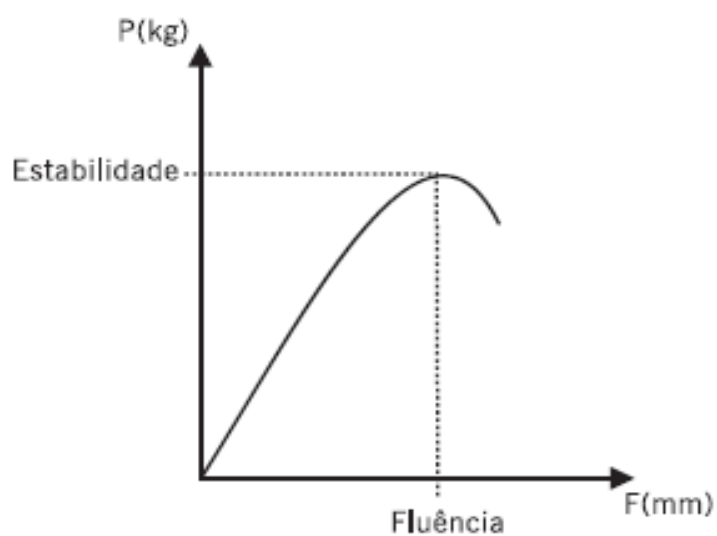
**Figura 20:** Prensa Marshall.



Fonte: Bernucci e Mota *et al.* (2008)

Após a aplicação do procedimento por meio da prensa Marshall, os seguintes parâmetros mecânicos (Estabilidade e Fluência) são resultantes da curva obtida conforme exibido na Figura 21.

**Figura 21:** Curva resultante do ensaio de Estabilidade e Fluência.



Fonte: Bernucci e Mota *et al.* (2008)

Para Bernucci e Mota *et al.* (2008), a estabilidade (N) é determinada pela carga máxima a qual o corpo-de-prova resiste antes da ruptura, definida como um deslocamento ou quebra de agregado de modo a causar diminuição na carga necessária para manter o prato da prensa se deslocando a uma taxa constante (0,8mm/segundo). Ainda para Bernucci e Mota *et al.* (2008), a fluência (mm) é representada pelo deslocamento na vertical apresentado pelo corpo-de-prova correspondente à aplicação da carga máxima.

Segundo Bernucci e Mota *et al.* (2008), no Brasil, grande parte dos laboratórios dispõe de prensas Marshall que usam anel dinamométrico para leitura da carga e um medidor mecânico de fluência, não permitindo a obtenção da curva mostrada na Figura 21, tendo, portanto, pouca precisão na determinação dos parâmetros.

#### **2.12.1.6 Densidade aparente da mistura (Gmb)**

De acordo com Bernucci e Mota *et al.* (2008), a densidade aparente da mistura (Gmb ou d) é obtida do ensaio de dosagem (Marshall), que indica a porcentagem “ótima” de asfalto na mistura, em função de todos os parâmetros controlados. A Equação 6 demonstra a metodologia do cálculo.

$$Gmb = \frac{Mar}{Mar - Msub} \quad (6)$$

Onde:

- Mar = massa do corpo de prova ao ar
- Msub = massa do corpo de prova imerso em água

#### **2.12.1.7 Densidade máxima teórica (DMT)**

Para Bernucci e Mota *et al.* (2008), a densidade máxima teórica (DMT) é conhecida como densidade da mistura suposta sem vazios. A Equação 7 apresenta a formulação do cálculo.

$$DMT = \frac{100}{\frac{\%a}{Ga} + \frac{\%Ag}{GAg} + \frac{\%Am}{GAm} + \frac{\%f}{Gf}} \quad (7)$$

Onde:

- %a = porcentagem de asfalto, expressa em relação à massa total da mistura asfáltica;
- %Ag, %Am, %f = porcentagem do agregado graúdo, miúdo e *filler*, respectivamente, expressas em relação à massa total da mistura;
- G<sub>a</sub>, G<sub>Ag</sub>, G<sub>Am</sub>, G<sub>f</sub> = massas específicas reais do asfalto, agregado graúdo, agregado miúdo e *filler*, respectivamente.

#### **2.12.1.8 Determinação do teor de betume**

Segundo Bernucci e Mota *et al.* (2008), para cada tipo de camada de pista de rolamento é necessário aplicar o teor de asfalto que corresponde ao V<sub>v</sub> (médio) de 4%, considerando a média dos três teores de asfalto que correspondem a estabilidade máxima, massa específica aparente máxima e V<sub>v</sub> de 4%.

Senço (2001), afirma que é importante considerar a média dos quatro teores de asfalto que correspondem a estabilidade máxima, massa específica aparente máxima, V<sub>v</sub> de 4% e RBV de 70%. O DNER 010/94 tem como objetivo apresentar o método que fixa o procedimento para determinação do teor de betume em cimentos asfálticos de petróleo.

## **CAPÍTULO 3 OBJETIVOS**

Este estudo tem como objetivo geral propor aplicação de um aditivo polimérico derivado de fonte renovável para aplicação em cimento asfáltico de petróleo, bem como buscar alternativas que possam viabilizar sua aplicação em outras áreas.

### **3.1 Objetivos Específicos:**

- Preparar e caracterizar o poliol por meio da reação de oxipropilação;
- Produção de poliésteres por meio de reações e polimerização utilizando como matéria-prima os polióis produzidos, com três tipos de anidridos (ftálico, maléico e piromelítico) para escolha do mais adequado anidrido para produção dos poliésteres;
- Produção de poliésteres com o anidrido mais adequado, e utilização do material resultante como matéria-prima para incorporação no CAP, e caracterização do CAP modificado.

## CAPÍTULO 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Preparação da Amostra

Os resíduos lignocelulósicos bagaço de cana-de-açúcar (BC), palha de cana-de-açúcar (PC) e casca da soja (CS) foram doados por uma empresa agroindustrial do entorno de Uberlândia, MG. O BC, PC e CS foram triturados em moinho tipo Willey pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e peneirados entre peneiras de 35 e 80 mesh. Na Figura 22 são mostradas as peneiras mesh. A fração retida entre estas peneiras, com dimensões de 0,180 a 0,425 mm, foi utilizada para a reação de oxipropilação.

**Figura 22:** Peneiras mesh.



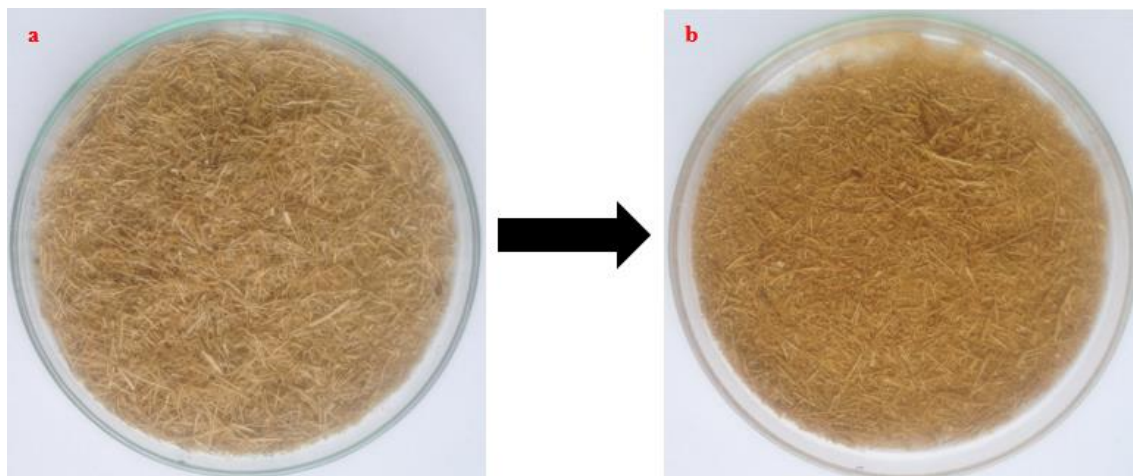
Fonte: Autor.

Os resíduos retidos foram devidamente identificados e estocados, sob temperatura ambiente.

### 4.2 Oxipropilação dos resíduos

O procedimento para oxipropilação consistiu na impregnação de 5 g das amostras (BC, PC e CS) separadamente, em 50 mL de solução etanol com 0,5 g de KOH e em seguida mantida por 12 h em estufa a 105 °C para secagem da amostra e evaporação do solvente. Na Figura 23 é ilustrado o processo de impregnação da amostra (BC) antes (a) e após (b) a impregnação.

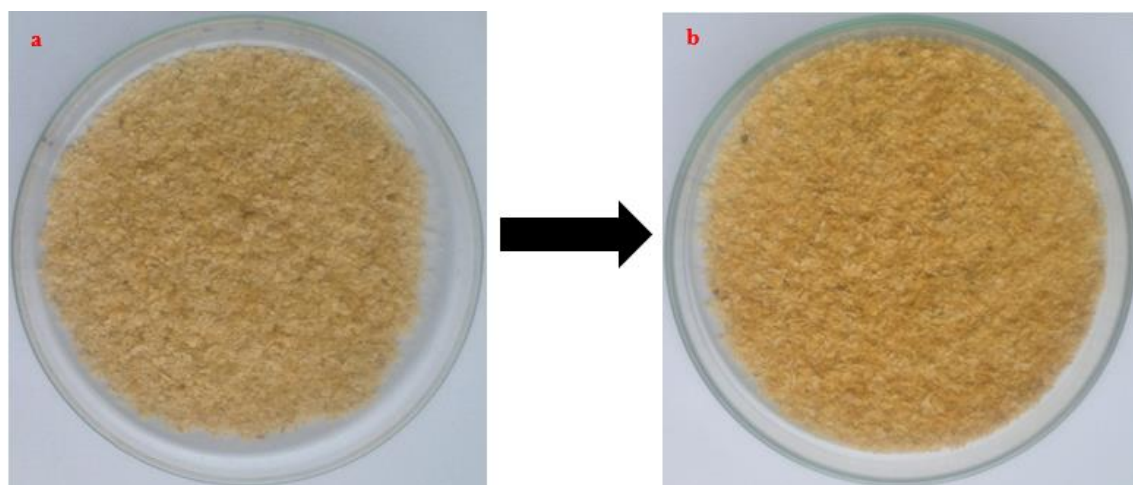
**Figura 23:** BC antes (a) e após o processo de impregnação (b).



Fonte: Autor.

Na Figura 24 é ilustrado o processo de impregnação da amostra (CS) antes (a) e após (b) a impregnação.

**Figura 24:** CS antes (a) e após o processo de impregnação (b).

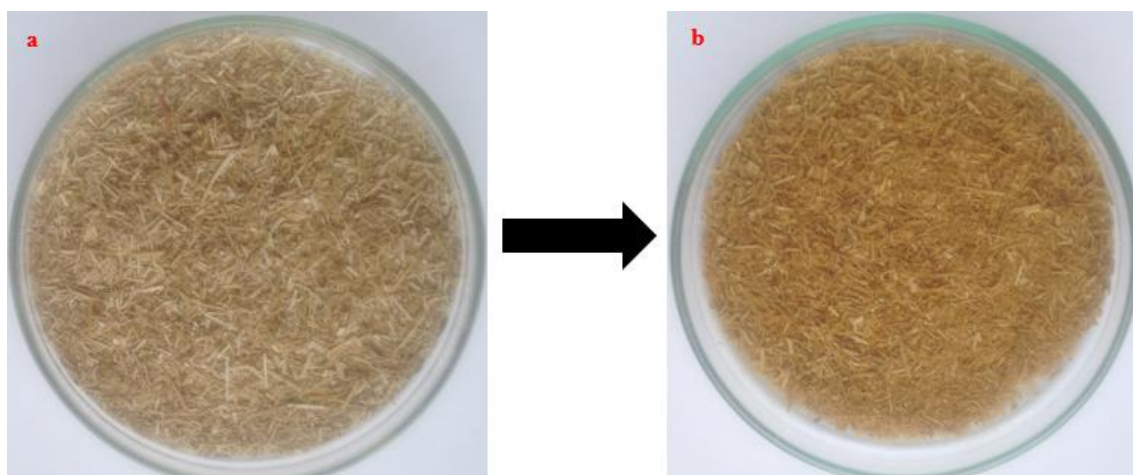


Fonte: Autor.

Na Figura 25 é ilustrado o processo de impregnação da amostra (PC) antes (a) e após (b) a impregnação.



**Figura 25:** PC antes (a) e após o processo de impregnação (b).



Fonte: Autor.

Depois da evaporação do etanol foi adicionada à amostra 25 mL de Óxido de Propileno (OP) em uma autoclave de aço inoxidável de 300 mL. A autoclave vedada, equipada com um termopar, um manômetro e um sistema controlador de aquecimento foi, então, aquecida a uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até a temperatura de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , no reator (Parr 4848), enquanto o aumento de pressão correspondente foi monitorado. A finalização da reação de oxipropilação foi revelada pelo aumento da pressão (P) e seu subsequente retorno à pressão atmosférica, associado ao consumo total de OP. Na Figura 26 é apresentado o reator (Parr 4848) utilizado no processo de oxipropilação.

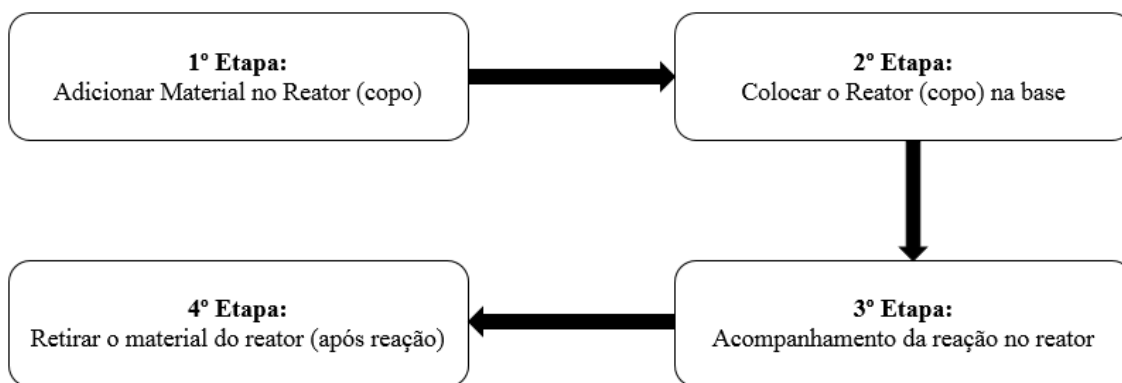
**Figura 26:** Reator Parr 4848.



Fonte: Autor.

O método de produção do polioli (BCO, PCO e CSO) seguiu 4 etapas, consideradas padrão para obtenção do produto final. Na Figura 27 são destacadas as respectivas etapas utilizadas na produção do polioli.

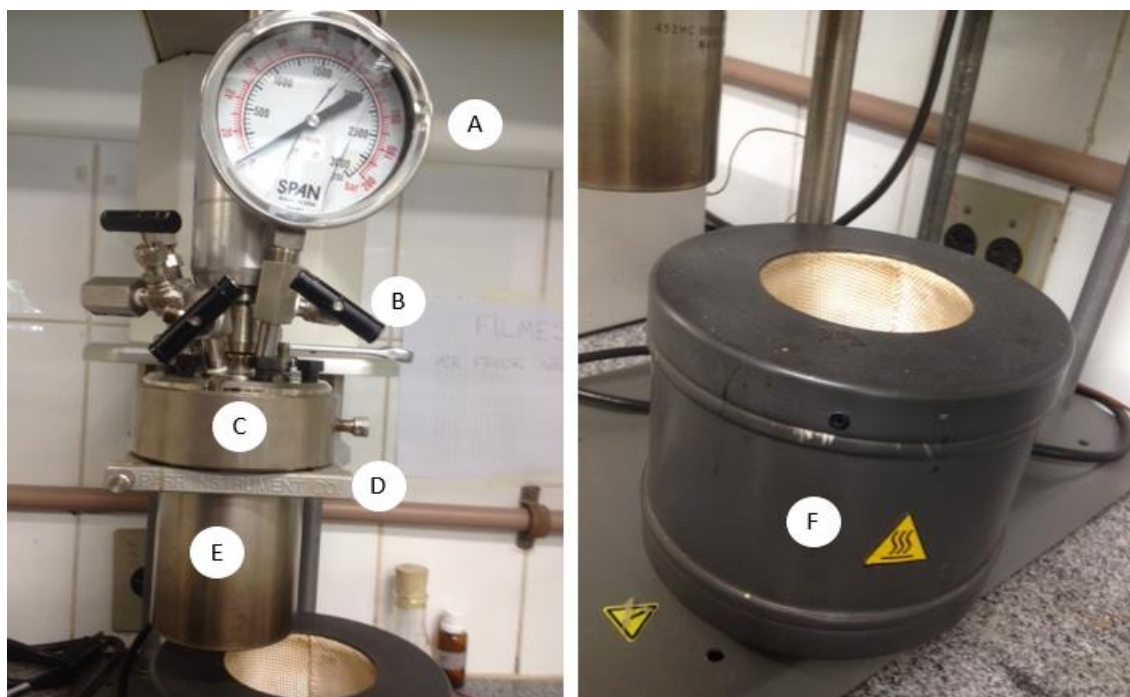
**Figura 27:** Etapas de produção do polioli.



Fonte: Autor.

O reator é composto pelos componentes relógio de pressão (A), 03 válvulas de pressão (B), anel e abraçadeiras (C), base de suporte (D), copo (E) e manta aquecedora (F). Na Figura 28 são apresentados os componentes do reator.

**Figura 28:** Componentes do Reator Parr 4848.



Fonte: Autor.

#### **4.2.1 Determinação do Cálculo Energético das Reações de Oxipropilação**

Para cada reação de oxipropilação foi feito o cálculo de gasto energético e de reagentes a fim de se determinar a viabilidade econômica. Os cálculos para custo de energia foram feitos de acordo com a Equação 8:

$$\text{Energia (KWh)} = \text{Tensão (VAC)} \times \text{Corrente (A)} \times \text{tempo (h)} \quad (8)$$

De acordo com o indicador da CEMIG, o custo de 1 Kwh, em Uberlândia é de R\$ 0,6078.

#### **4.3 Procedimentos para Polimerização do copolímero elastomérico**

Nesta etapa de polimerização, três resíduos previamente oxipropilados conforme item 4.2 do procedimento experimental, foram analisados, sendo eles o BCO, a CSO e o PCO.

Inicialmente, escolheu-se a amostra de BCO para ser polimerizada com o anidrido piromelítico (AP) empregando dois tempos distintos de reação, sendo eles 30 e 60 minutos, a 150 °C de temperatura, em autoclave de aço inoxidável. O procedimento utilizado, em termos de massa de cada um dos reagentes, foi adaptado de Nascimento (2010), pois houve um aumento nos valores de massa para os respectivos valores de 20 g de BCO, 1 g de acetato de sódio (AS) (catalizador) e 8 g de anidrido piromelítico (AP).

O copolímero elastomérico do tipo poliéster resultante desta etapa foi identificado como bagaço de cana polimerizado com anidrido piromelítico (BCPP), e de acordo com o tempo empregado, foi intitulado como: BCPP<sub>30</sub> e BCPP<sub>60</sub>.

Dada a escolha do mais adequado tempo de reação (BCPP<sub>30</sub>), definido em ensaios preliminares, seguiu-se o procedimento de polimerização BCO com o anidrido piromelítico conforme é apresentado na Tabela 7.

**Tabela 7:** Parâmetros da Condição BCO com AP e AS.

<b>Condição BCO</b>	<b>Anidrido Piromelítico (AP)</b>	<b>Acetado de Sódio (AS)</b>	<b>Poliol (biomassa)</b>
1º	20,0 g	1,0 g	8,0 g
2º	20,0 g	1,0 g	20,0 g
3º	8,0 g	1,0 g	20,0 g

Fonte: Autor.

Na Tabela 8 são apresentadas as condições que foram estabelecidas com suas respectivas proporções de BCO, anidrido ftálico (AF) e acetato de sódio (AS).

**Tabela 8:** Parâmetros da Condição BCO com AF e AS.

<b>Condição BCO</b>	<b>Anidrido Ftálico (AF)</b>	<b>Acetado de Sódio (AS)</b>	<b>Poliol (biomassa)</b>
1º	20,0 g	1,0 g	8,0 g
2º	20,0 g	1,0 g	20,0 g
3º	8,0 g	1,0 g	20,0 g

Fonte: Autor.

Na Tabela 9 são apresentadas as condições que foram estabelecidas com suas respectivas proporções de material oxipropilado, anidrido maléico (AM) e acetato de sódio (AS).

**Tabela 9:** Parâmetros da Condição BCO com AM e AS.

<b>Condição BCO</b>	<b>Anidrido Maléico (AM)</b>	<b>Acetado de Sódio (AS)</b>	<b>Poliol (biomassa)</b>
1º	20,0 g	1,0 g	8,0 g
2º	20,0 g	1,0 g	20,0 g
3º	8,0 g	1,0 g	20,0 g

Fonte: Autor.

Conforme apresentou-se nas Tabelas 7, 8 e 9, três condições de polimerização foram utilizadas para cada um dos tipos de anidridos, sendo avaliada em ensaios preliminares (como será posteriormente apresentado) para a escolha do mais adequado anidrido bem como da condição utilizada conforme estabelecido como condições 1, 2, ou 3. Estas amostras foram denominadas de: bagaço de cana polimerizado com anidrido piromelítico condição 1 (1BCPP<sub>30</sub>), condição 2 (2BCPP<sub>30</sub>) e por fim, para a condição 3 (3BCPP<sub>30</sub>).

De maneira análoga, realizou-se para o anidrido ftálico como segue: condição 1 (1BCPF<sub>30</sub>), condição 2 (2BCPF<sub>30</sub>) e por fim, para a condição 3 (3BCPF<sub>30</sub>), e para o anidrido maléico como segue: condição 1 (1BCPM<sub>30</sub>), condição 2 (2BCPM<sub>30</sub>) e por fim para a condição 3 (3BCPM<sub>30</sub>).

Após a realização destas polimerizações e suas caracterizações prévias, foi possível a seleção de um anidrido mais adequado, bem como da melhor condição utilizada, em termos de massa de reagentes. Em seguida, o procedimento utilizado foi repetido, porém nesta etapa, houve a substituição da matéria-prima BCO por CSO, cuja amostra foi denominada como (3 CSPP<sub>30</sub>) e com PCO denominada como (3 PCPP<sub>30</sub>).

Estas matérias-primas foram avaliadas visando a aplicabilidade destas biomassas como aditivo para o CAP, e se as aplicações de distintas biomassas poderiam eventualmente provocar alterações em termos dos parâmetros analisados.

Em seguida, dada a condição previamente otimizada e do anidrido, foi realizada a incorporação do glicerol na etapa de polimerização somente do BCO. Nesta etapa utilizou-se uma porcentagem fixa de 50% m/m em relação a massa de polioli inicialmente utilizada (20 g). A incorporação da massa de glicerol foi retirada da massa do polioli, para não ser necessária a alteração nas massas dos outros reagentes e possibilitar comparações diretas entre ambos, isto é, 10 g de BCO, 10 g de glicerol, 1 g de acetato de sódio (AS) (catalizador) e 8 g de anidrido piromelítico (AP). Esta amostra foi denominada da seguinte maneira: bagaço de cana polimerizado com anidrido piromelítico e glicerol com trinta minutos de reação utilizando a condição 3, (3BCPPG<sub>30</sub>).

#### 4.4 Determinação do Teor de Extrativos em Ciclohexano/Etanol

Este ensaio foi realizado para fornecer subsídios para a escolha do mais adequado tempo de reação com base na determinação do menor teor percentual de extrativos.

Aproximadamente 5,0 g de BCPP<sub>30</sub> e BCPP<sub>60</sub> foram submetidas à extração utilizando um extrator Soxhlet e 150 mL de uma mistura de ciclohexano/etanol (1:1, v/v) por um período de 04h30min. Determinou-se o teor de extrativos com base na diferença em massa da amostra seca antes e após o processo de extração de acordo com a Equação 9:

$$\text{Teor de extrativos (\%)} = \frac{m_a - m_b}{m_a} \times 100 \quad (9)$$

Em que:

$m_a$  = massa (g) da amostra seca antes da extração;

$m_b$  = massa (g) da amostra seca após a extração.

#### 4.5 Determinação da viscosidade relativa das amostras de BCPP<sub>30</sub> e BCPP<sub>60</sub>

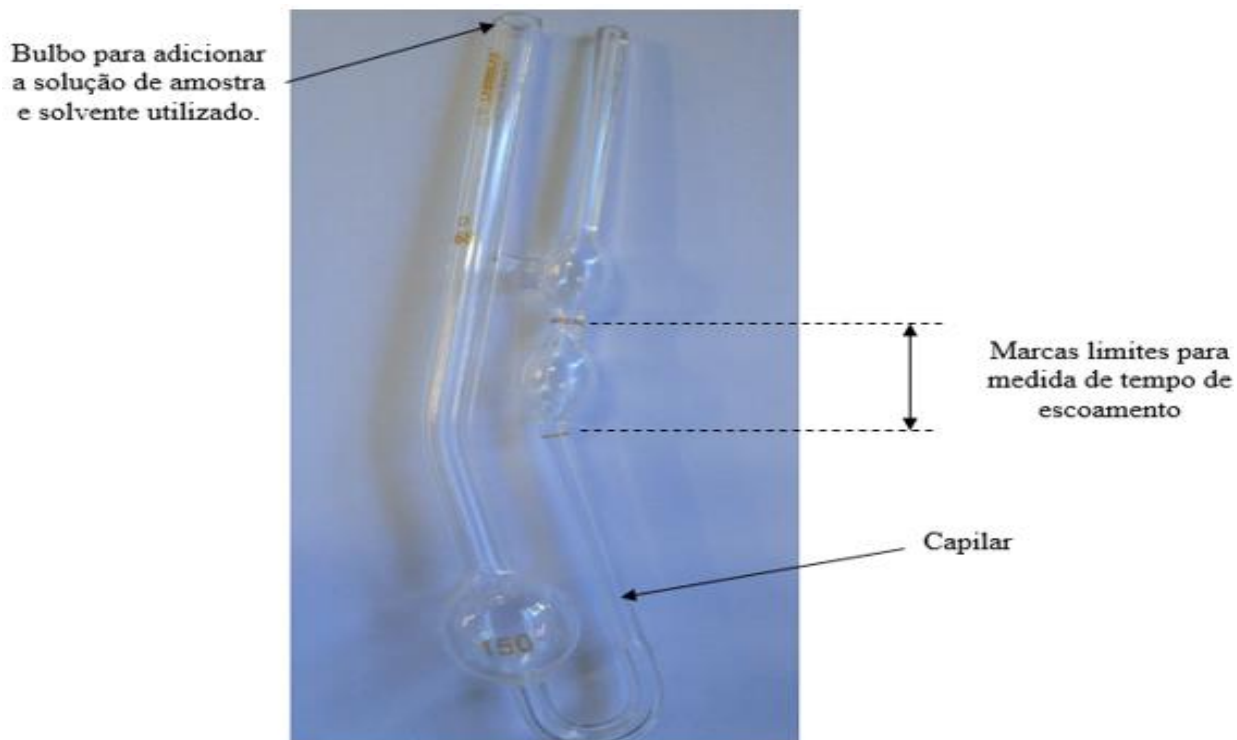
Este ensaio foi realizado para fornecer subsídios para a escolha do mais adequado tempo de reação com base na determinação da viscosidade relativa destas amostras.

A medida do tempo de escoamento das amostras dos materiais BCPP<sub>30</sub> e BCPP<sub>60</sub> foram realizadas, com intuito de se avaliar como o tempo de reação utilizado para a reação de polimerização do BCO com o anidrido Piromelítico (definido em ensaios preliminares) provocaria reflexos no tempo de escoamento destes materiais e, por conseguinte, nas viscosidades relativas destes materiais, como sendo a razão entre os tempos de escoamento da amostra pelo tempo de escoamento do solvente.

O solvente utilizado para solubilização das amostras, seguindo as recomendações de Silva 2013, foi acetona. Pesou-se 0,125 g de amostra e adicionou-se 12,50 mL de acetona e agitou-se por um período de quatro horas. Posteriormente, o viscosímetro de Cannon-Fenske de 100 mL, como exibido na Figura 29, foi

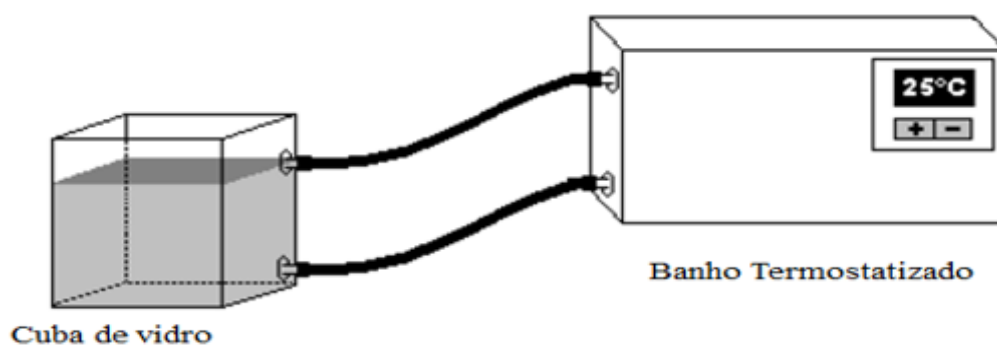
adequadamente colocado no interior de uma cuba de vidro com água acoplada a um banho termostaticado, como apresentado na Figura 30.

**Figura 29:** Representação ilustrativa do viscosímetro de Cannon-Fenske.



Fonte: Autor.

**Figura 30:** Cuba e banho termostaticado.



Fonte: Nascimento (2010).

O banho termostaticado utilizado foi do tipo *Cole-Parmer Polystat* com controlador de temperatura para manter a temperatura em  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  e fixo a uma determinada altura, de modo que o operador tivesse uma boa visão e pudesse observar atentamente quando o líquido no interior do viscosímetro escoasse pelas marcas

delimitadoras. Na Figura 31 é exibido o equipamento utilizado no banho ultratermostático.

**Figura 31:** Equipamento utilizado no banho ultratermostático.



Fonte: Autor.

O nível da solução solvente foi elevado a uma marca superior do viscosímetro, com auxílio de uma seringa e, então, o tempo de fluxo foi medido. Considerou-se o tempo de 10 minutos para que a solução solvente atingisse o equilíbrio no interior do viscosímetro. Foram realizadas cinco medidas de tempo para o branco (apenas com a acetona). De maneira análoga, fez-se para as soluções diluídas de BCPP<sub>30</sub> e BCPP<sub>60</sub> com base em cada um dos tempos de reação.

#### 4.6 Teste de Solubilidade

O teste de solubilidade com distintos solventes (água, acetona, clorofórmio, etanol e hexano) foi realizado a fim de se avaliar a solubilidade das amostras em uma faixa de polaridades, e fornecer subsídios para a seleção do mais adequado tipo de



anidrido em termos deste parâmetro. As amostras utilizadas foram BCPP<sub>30</sub>, BCPF<sub>30</sub> e BCPM<sub>30</sub>.

Neste ensaio, utilizou-se 25 mL dos respectivos solventes em béqueres de 50 mL e adicionou-se 0,15g de amostra. Para comparativo visual em termos de solubilidade, cada um dos béqueres com a respectiva amostra foi mantido por 24 horas em temperatura ambiente, para posterior análise da solubilidade.

#### **4.7 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

As amostras utilizadas para a realização do FTIR foram estruturadas da seguinte forma: amostras brutas (BC, CS e PC), amostras oxipropiladas (BCO, CSO e PCO), amostras polimerizadas em diferentes tempos de reação (BCPP<sub>30</sub> e BCPP<sub>60</sub>), amostras polimerizadas com diferentes anidridos empregando um mesmo tempo de reação (BCPP<sub>30</sub>, BCPF<sub>30</sub> e BCPM<sub>30</sub>), amostras polimerizadas com condições diferentes com um mesmo tempo de reação e mesmo anidrido e de acordo com a condição utilizada (1 BCPP<sub>30</sub>, 2 BCPP<sub>30</sub> e 3 BCPP<sub>30</sub>), amostras polimerizadas com um mesmo anidrido e tempo de reação e mesma condição utilizada (3CSPP<sub>30</sub>, 3PCPP<sub>30</sub> e 3BCPP<sub>30</sub>), amostra de bagaço de cana polimerizada com glicerol e anidrido (3 BCPPG<sub>30</sub>), e, finalmente, os anidridos utilizados AF, AM, e AP.

Estas amostras citadas anteriormente, foram caracterizadas por meio das análises FTIR de pastilhas preparadas com 1 mg da amostra para 100 mg de KBr, usando o espectrômetro IR-PRESTIGE 21 da Shimadzu. Os espectros de infravermelho foram obtidos no intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras.

#### **4.8 Análise termogravimétrica (TGA)**

As amostras utilizadas para a realização dos TGA foram estruturadas da seguinte forma: amostras brutas (BC, CS e PC), amostras oxipropiladas (BCO, CSO e PCO), amostras polimerizadas em diferentes tempos de reação (BCPP<sub>30</sub> e BCPP<sub>60</sub>), amostras polimerizadas com diferentes anidridos empregando um mesmo tempo de reação (BCPP<sub>30</sub>, BCPF<sub>30</sub> e BCPM<sub>30</sub>), amostras polimerizadas com condições diferentes com um mesmo tempo de reação e mesmo anidrido, e de acordo com a condição utilizada

(1 BCPP<sub>30</sub>, 2 BCPP<sub>30</sub> e 3 BCPP<sub>30</sub>), amostras polimerizadas com um mesmo anidrido e tempo de reação e mesma condição utilizada (3CSPP<sub>30</sub>, 3PCPP<sub>30</sub> e 3BCPP<sub>30</sub>), amostra de bagaço de cana polimerizada com glicerol e anidrido (3 BCPPG<sub>30</sub>), e finalmente, os anidridos utilizados AF, AM, e AP.

As estabilidades térmicas das amostras mencionadas anteriormente, foram avaliadas com o auxílio de um equipamento Shimadzu DTG-60H, massas entre 5 e 7 mg foram colocadas em um porta-amostra de alumínio e aquecidas de 25 até 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>.

#### 4.9 Determinação da densidade do BCPP<sub>30</sub> utilizando Picnometria

Inicialmente o picnômetro foi previamente limpo e seco com gás nitrogênio e anotou-se a sua massa vazio. Em seguida, adicionou-se água deionizada ao picnômetro até a marca limite e anotou-se a massa do conjunto (picnômetro + massa de água). Três medidas de massas de água foram realizadas, a fim de se encontrar o valor médio.

Por meio da temperatura da água deionizada utilizada e com o auxílio das tabelas correlativas de densidade da água (d<sub>água</sub>), de acordo com a temperatura, determinou-se a densidade da água utilizada e, pela relação matemática da densidade, foi possível encontrar o volume máximo do picnômetro (Equação 10).

$$d = \frac{m}{v} \rightarrow d_{\text{água}} = \frac{(\text{massa}_{\text{conjunto}} - \text{massa}_{\text{picnômetro}})}{\text{volume}_{\text{picnômetro}}} \quad (10)$$

Posteriormente, no interior do picnômetro pesou-se, aproximadamente, 1,0 g de BCP<sub>30</sub>. Em seguida adicionou-se ao picnômetro o solvente acetona. Pesou-se o conjunto (picnômetro + massa BCPP<sub>30</sub> + massa acetona) e anotou-se a massa do conjunto, e determinou-se a massa de acetona, uma vez que as outras massas foram previamente conhecidas. Novamente, por meio da densidade do solvente acetona e da massa de acetona foi possível calcular o volume ocupado pelo solvente no interior do picnômetro.

Considerando a relação entre os volumes (Equação 11) foi possível estimar o volume ocupado pelo BCPP<sub>30</sub> no interior do picnômetro.

$$\text{Volume}_{\text{total}} = \text{Volume}_{\text{acetona}} + \text{Volume}_{\text{BCPP}_{30}} \quad (11)$$

Por fim, a densidade do BCPP<sub>30</sub> pôde ser estimada, uma vez que ambos o volume e a massa ocupados pelo BCPP<sub>30</sub> no inteiro do picnômetro foram conhecidos.

#### **4.10 Preparação do CAP (30/45) modificado com o BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>**

Os ensaios de preparação do CAP (30/45) modificado com o BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>, bem como os ensaios de caracterização do CAP (30/45) e do CAP modificado, foram realizados no laboratório de controle de qualidade da empresa BT Construções Ltda, situada na cidade de Uberlândia.

As amostras BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub> e o CAP (30/45) foram mantidas em estufa a 105 °C por um período de 8 horas para evaporação de resíduos de água, que interferem no procedimento de preparação da pré-mistura. Após o tempo estabelecido, o CAP (30/45), BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub> foram aquecidos por, aproximadamente, 150°C utilizando uma placa de aquecimento de maneira simultânea, porém em recipientes distintos por, aproximadamente, 40 minutos.

Foram incorporados 11 %, 16 % e 21 % m/m de BCPP<sub>30</sub> em relação à massa total de CAP (30/45), a fim de se avaliar como a incorporação deste aditivo provocaria reflexos nas propriedades do CAP modificado, cujos valores de massas utilizados são apresentados na Tabela 10. De maneira análoga, foram feitos para o PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>, na condição de 16 % m/m, conforme apresentado nas Tabelas 11, 12 e 13, respectivamente.

**Tabela 10:** Preparação do CAP modificado com BCPP<sub>30</sub>.

<b>% em massa de BCPP<sub>30</sub></b>	<b>Massa de BCPP<sub>30</sub> (g)</b>	<b>Massa de CAP (30/45) (g)</b>
11%	66,0	600,0
16%	96,0	600,0
21%	126,0	600,0

Fonte: Autor.

Na Tabela 11 é ilustrado a preparação do CAP modificado com PCPP<sub>30</sub>, considerando a incorporação de 16 % m/m.

**Tabela 11:** Preparação do CAP modificado com PCPP<sub>30</sub>.

% em massa de PCPP <sub>30</sub>	Massa de PCPP <sub>30</sub> (g)	Massa de CAP (30/45) (g)
16%	96,0	600,0

Fonte: Autor.

Na Tabela 12 é ilustrado a preparação do CAP modificado com CSPP<sub>30</sub>, considerando a incorporação de 16 % m/m.

**Tabela 12:** Preparação do CAP modificado com CSPP<sub>30</sub>.

% em massa de CSPP <sub>30</sub>	Massa de CSPP <sub>30</sub> (g)	Massa de CAP (30/45) (g)
16%	96,0	600,0

Fonte: Autor.

Na Tabela 13 é ilustrado a preparação do CAP modificado com BCPPG<sub>30</sub>, considerando a incorporação de 16 % m/m.

**Tabela 13:** Preparação do CAP modificado com BCPPG<sub>30</sub>.

% em massa de BCPPG <sub>30</sub>	Massa de BCPPG <sub>30</sub> (g)	Massa de CAP (30/45) (g)
16%	96,0	600,0

Fonte: Autor.

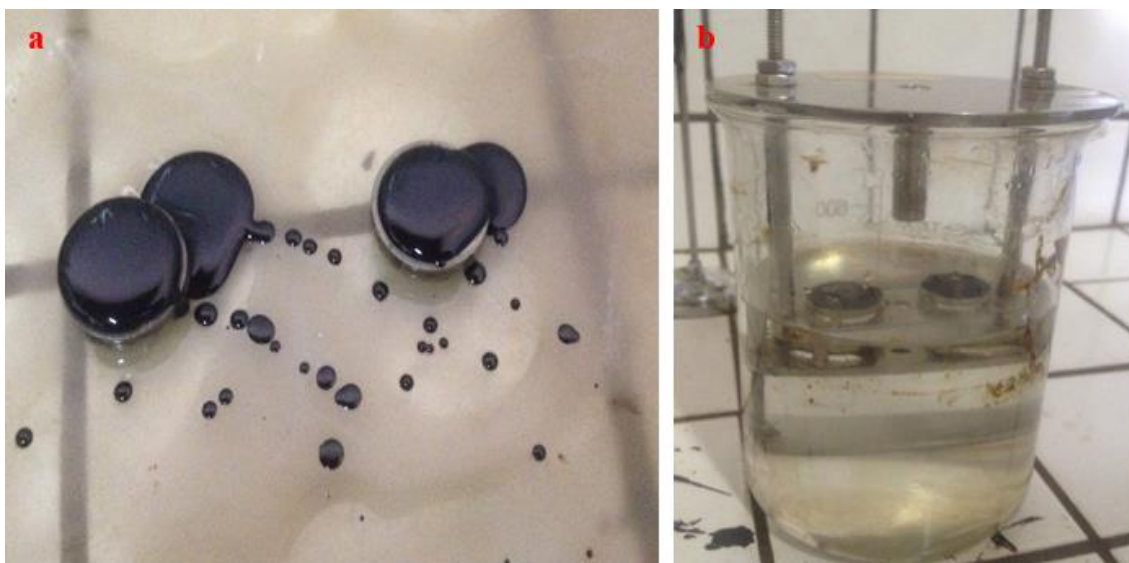
Posteriormente, para o preparo da pré-mistura do CAP (30/45) com a respectiva percentagem de BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub> incorporada, todos foram submetidos à agitação vigorosa por, aproximadamente, 40 minutos em uma placa aquecedora com controlador de temperatura para manter a temperatura utilizada para a pré-mistura em 150 °C. Em seguida, a pré-mistura foi armazenada em estufa a 150 °C por 8 h, para ser utilizada nas caracterizações posteriores.

#### 4.10.1 Ensaio de ponto de amolecimento

O ensaio do ponto de amolecimento refere-se a uma medida empírica que correlaciona a temperatura na qual o asfalto amolece quando aquecido sob certas condições particulares e atinge uma determinada condição de escoamento. No ensaio utilizou-se como amostras o CAP (30/45) – que é um dos materiais utilizados na produção do asfalto realizado pela empresa BT Construções, e a comparação foi realizada com o CAP modificado com as percentagens de 11 %, 16 % e 21 % m/m de BCPP<sub>30</sub>. De maneira análoga, foram feitos para o PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>, na condição de 16 % m/m.

Na Figura 32 é exibida uma ilustração do aparato experimental utilizado, em (a) os corpos de provas anel e bola respectivamente, e em (b) béquer com os corpos de prova para realização do ensaio.

**Figura 32:** Representação dos corpos de prova (a) e do aparato utilizado para realização do ensaio de ponto de amolecimento (b).



Fonte: Autor.

Para realização dos ensaios, foram completados todos os corpos de prova (anel e bola) com o CAP modificado com 11 %, 16 % e 21 % m/m de BCPP<sub>30</sub>. De maneira análoga, foram feitos para o PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>, na condição de 16 % m/m. Os corpos de prova foram mantidos à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) imersos em um béquer de vidro por 30 minutos.

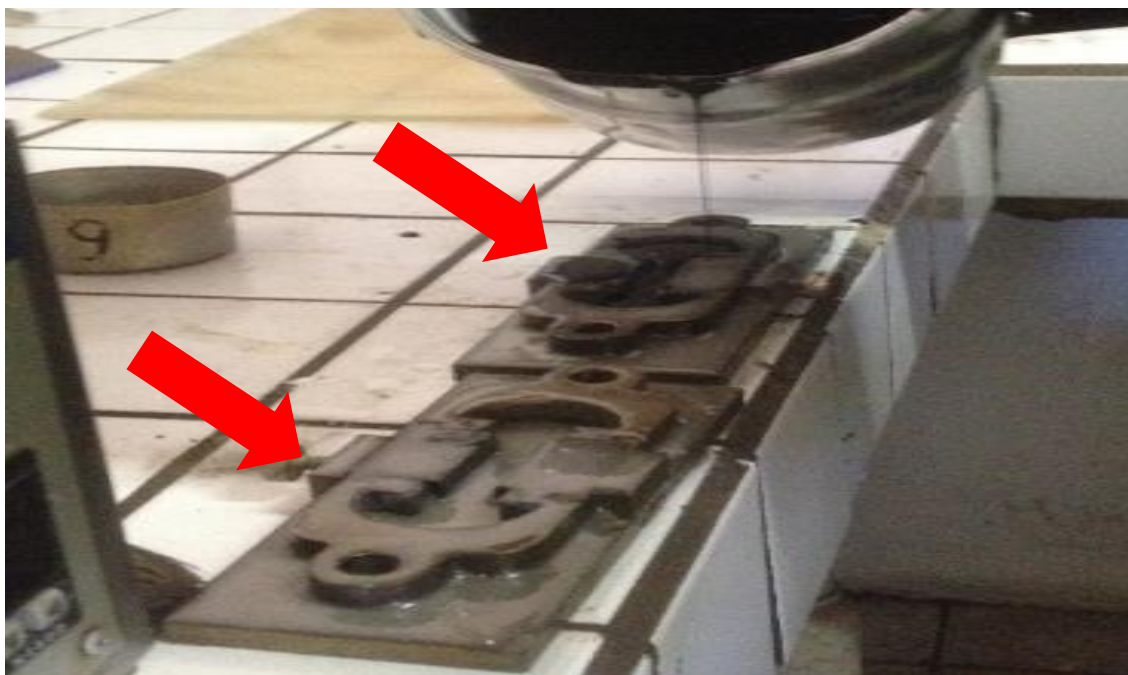
Em seguida, foram colocados sob uma placa de aquecimento, de modo que a temperatura do conjunto (bêquer de vidro e corpos de prova) obedecesse à taxa de aquecimento de 5 °C a cada 1 minuto (5 °C min<sup>-1</sup>). Após ter sido estabelecida a taxa de aquecimento, o tempo (s) foi monitorado com o auxílio de um cronômetro. O ensaio foi realizado em duplicata e de acordo com a norma DNER 382/99.

#### **4.10.2 Ensaio de ductilidade**

O ensaio de ductilidade refere-se a uma medida da ductilidade, que é a capacidade do material de se alongar na forma de um filamento. Este ensaio é realizado para avaliação da coesão dos asfaltos. Para realização do ensaio, foram completados todos os corpos de prova com o CAP modificado com 11 %, 16 % e 21 % m/m de BCPP<sub>30</sub>. De maneira análoga, foram feitos para o PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>, na condição de 16 % m/m. Os corpos de prova foram mantidos à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

Em seguida, os corpos de prova foram cortados com auxílio de uma pinça, para que toda a superfície estivesse em um mesmo nível e não houvesse alterações no diâmetro das amostras quando estirado, para a realização do ensaio, como exibem as Figuras 33 e 34.

**Figura 33:** Representação dos corpos de prova.



Fonte: Autor.

**Figura 34:** Ductilômetro utilizado para realização do ensaio de ductilidade.

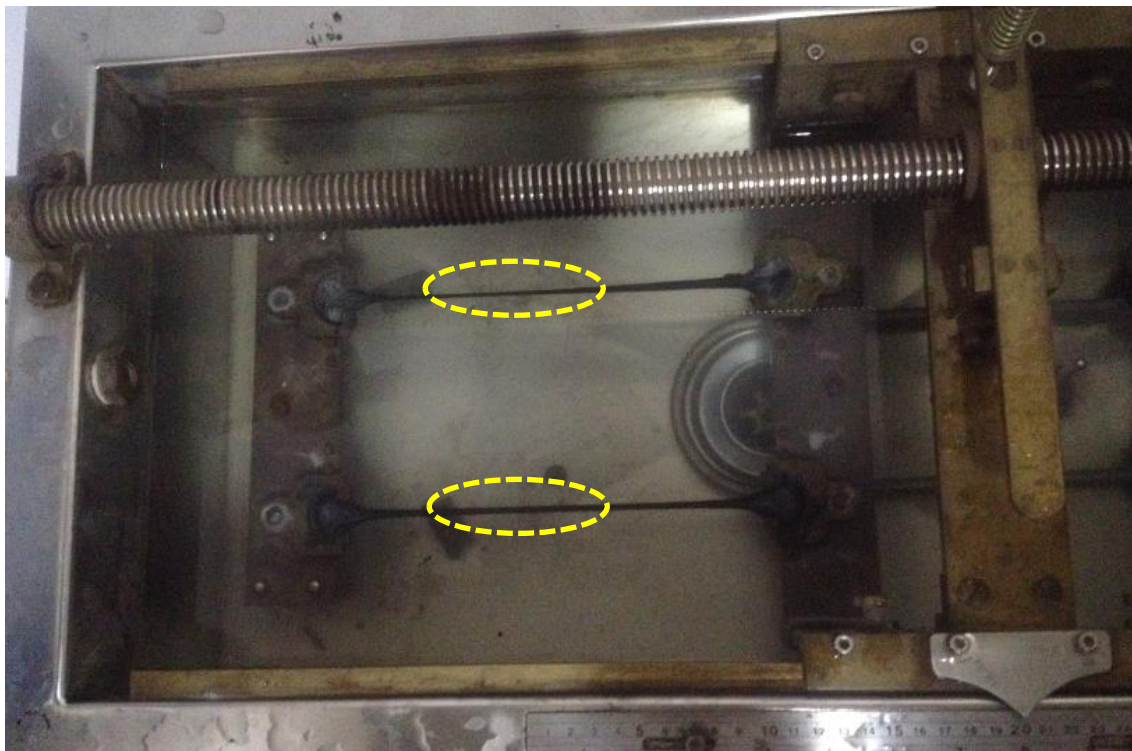


Fonte: Autor.

Antes da realização do ensaio, foi realizada uma etapa preliminar de correção da densidade da água em relação à densidade do CAP modificado cuja densidade foi determinada por picnometria. O ajuste da densidade da água presente no interior do equipamento foi realizado com açúcar (sacarose). O ductilômetro foi mantido à temperatura de 25 °C, em seguida, o corpo de prova foi imerso no equipamento e estirado automaticamente até 20 cm. Quando se atinge o valor de 20 cm, o equipamento é desligado automaticamente, conforme ilustrado na Figura 35.



**Figura 35:** Material estirado até 20 cm no Ductilômetro.



Fonte: Autor.

Em seguida, o sistema foi mantido em repouso por 1 hora e trinta minutos. Após o tempo pré-estabelecido, mediu-se, de maneira manual, a deformação recuperável, que é a amostra imersa dada em cm. Terminada a medida, o sistema foi mantido novamente em repouso por mais 1 hora e, em seguida, mais uma medida de deformação recuperável foi realizada.

A recuperação elástica é calculada pela razão entre o valor encontrado após o tempo estabelecido de 1 hora e o valor associado à primeira medida (20 cm). Este ensaio foi realizado em duplicata e de acordo com a norma DNER 382/99.

#### ***4.10.3 Moldagem dos corpos de prova***

Para moldar os corpos de prova (CP) do BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>, seguiu-se a norma do DNER-ME 043/95, conhecida como o método de dosagem Marshall de misturas asfálticas. Foi utilizado o traço padrão, conforme determina a norma, para estabelecer a quantidade dos agregados a serem utilizados para moldar os CP do BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>, conforme apresentado na Tabela 14.



**Tabela 14:** Tipo de agregado para moldar os CP do BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>

Tipo de Agregado	Quantidade (%)
Brita 3/4	18,0
Brita 0	32,0
Pó de Pedra	45,0
Calcário	5,0

Fonte: Autor.

A Brita 3/4 e Brita 0 foram procedentes da pedreira da empresa BT Construções e o pó de pedra da empresa Ecobrix. Os três tipos de agregados têm natureza de minerais Basalto. O calcário é utilizado como “*filler*”.

Na Figura 36 são ilustrados os tipos de agregados utilizados na preparação de moldagem dos CP do BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>.

**Figura 36:** Preparação dos agregados para moldar os CP.

Fonte: Autor.

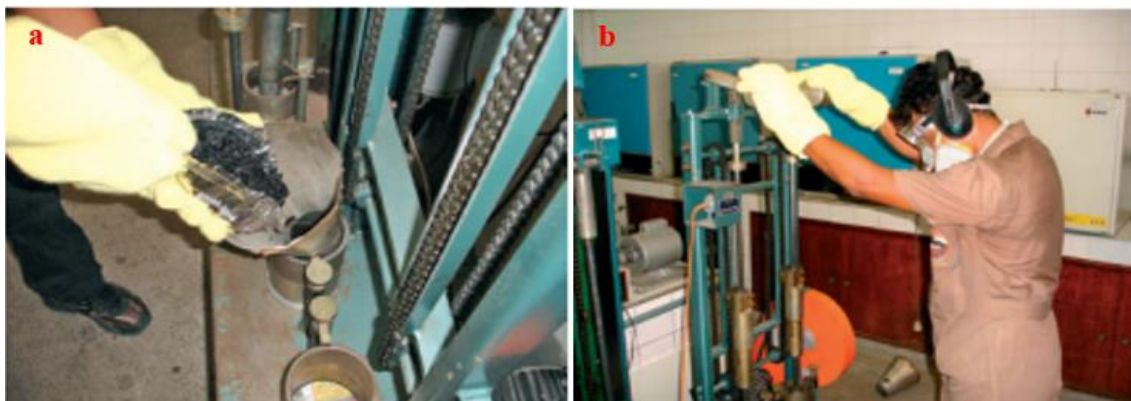
A sequência utilizada para moldagem dos CPs do BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub> tipo Marshall é ilustrada nas Figuras 37, 38 e 39.

**Figura 37:** Adição de Asfalto aos Agregados (a) e Homogeneização da Mistura (b).



Fonte: Bernucci e Mota *et al.* (2008)

**Figura 38:** Colocação da Mistura no Molde (a) e Compactação da Mistura (b).



Fonte: Bernucci e Mota *et al.* (2008)

**Figura 39:** Extração do CP do Molde (a) e Medida das Dimensões do CP (b).



Fonte: Bernucci e Mota *et al.* (2008)

A compactação Marshall utiliza-se de um esforço de 25 golpes com o soquete *Proctor*, seguido de aplicação de uma carga estática de 5.000 libras (2.268kgf) durante dois minutos. A aplicação da carga tem a finalidade de nivelar a superfície do corpo-de-prova. Na Figura 40 são exibidos exemplos de compactadores Marshall.

**Figura 40:** Exemplos de compactadores Marshall – Manual (a) Automático (b).



Fonte: Bernucci e Mota *et al.* (2008)

Na Figura 41 é exibido o corpo de prova do BCPP<sub>30</sub> (11% m/m) produzido no formato cilíndrico.

**Figura 41:** Corpo de prova do BCPP<sub>30</sub> (11% m/m) no formato cilíndrico.



Fonte: Autor.



Na Figura 42 é exibido o corpo de prova do BCPP<sub>30</sub> (16% m/m) produzido no formato cilíndrico.

**Figura 42:** Corpo de prova do BCPP<sub>30</sub> (16% m/m) no formato cilíndrico.



Fonte: Autor.

Na Figura 43 é exibido o corpo de prova do PCPP<sub>30</sub> (16% m/m) produzido no formato cilíndrico.

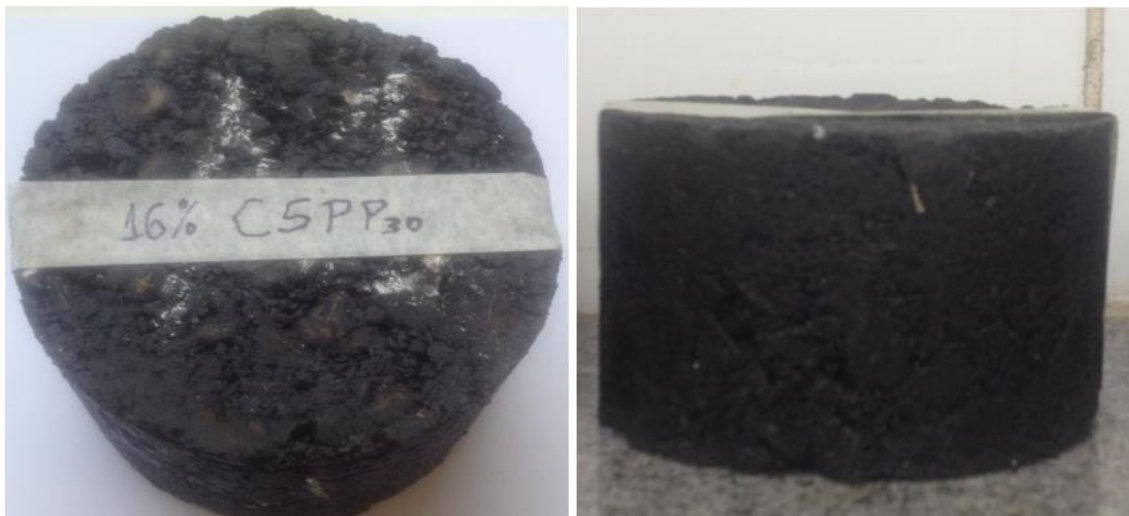
**Figura 43:** Corpo de prova do PCPP<sub>30</sub> (16% m/m) no formato cilíndrico.



Fonte: Autor.

Na Figura 44 é exibido o corpo de prova do CSPP<sub>30</sub> (16% m/m) produzido no formato cilíndrico.

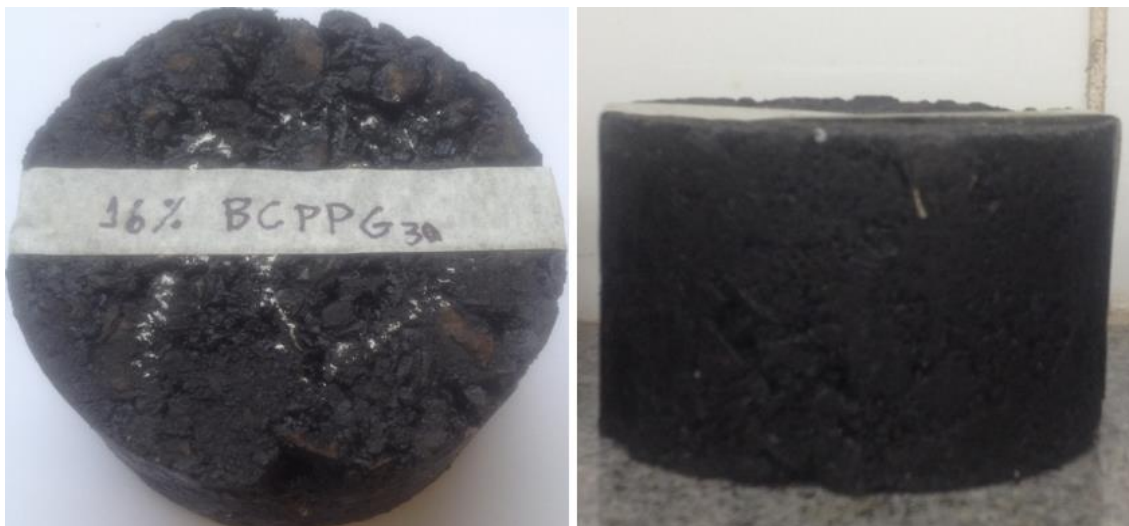
**Figura 44:** Corpo de prova do CSPP<sub>30</sub> (16% m/m) no formato cilíndrico.



Fonte: Autor.

Na Figura 45 é exibido o corpo de prova do BCPPG<sub>30</sub> (16% m/m) produzido no formato cilíndrico.

**Figura 45:** Corpo de prova do BCPPG<sub>30</sub> (16% m/m) no formato cilíndrico.



Fonte: Autor.

Os corpos de prova do BCPP<sub>30</sub> (11 e 16% m/m), PCPP<sub>30</sub> (16% m/m), CSPP<sub>30</sub> (16% m/m) e BCPPG<sub>30</sub> (16% m/m) foram moldados utilizando o compactador Marshall manual seguindo a norma do DNER-ME 043/1995. Também foi utilizado como comparativo o CP ECO (Ecoflex) produzido pela BT Construções com aditivo de 5% de borracha aplicado ao CAP.

## CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Reação de Oxipropilação

Conforme mencionado no item 2.7, a reação de oxipropilação consiste da reação de produção de polióxido de propileno a partir da reação de óxido de propileno catalisado por uma base em sistema pressurizado e com aquecimento.

A finalização da reação de oxipropilação foi revelada pelo aumento da pressão e seu subsequente retorno à pressão atmosférica, associado ao consumo total de OP. O material resultante é um polioli viscoso (BCO, PCO e CSO). Na Tabela 15 é apresentado o exemplo dos parâmetros utilizados para controle de produção do polioli.

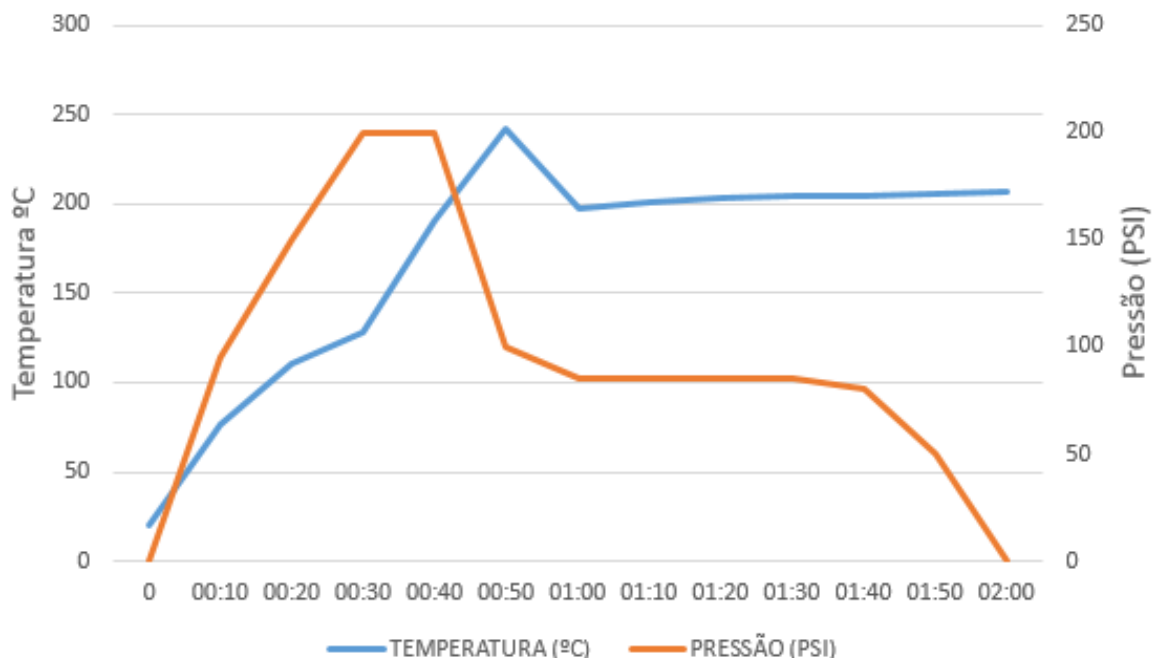
**Tabela 15:** Parâmetros de Controle de Produção do Polioli.

Controle de Produção do Polioli				
Intervalo	Horário	Temperatura (°C)	Pressão (PSI)	Tempo Acumulado (h)
1°	09:59	20	0	-
2°	10:09	77	95	00:10
3°	10:19	111	150	00:20
4°	10:29	128	200	00:30
5°	10:39	190	200	00:40
6°	10:49	242	100	00:50
7°	10:59	197	85	01:00
8°	11:09	201	85	01:10
9°	11:19	203	85	01:20
10°	11:29	205	85	01:30
11°	11:39	205	80	01:40
12°	11:49	206	50	01:50
13°	11:59	207	0	02:00

Fonte: Autor.

Na Figura 46 é apresentado o comportamento da relação de temperatura e pressão no processo de produção do polioli.

**Figura 46:** Produção do Polioli – Temperatura (°C) x Pressão (PSI).



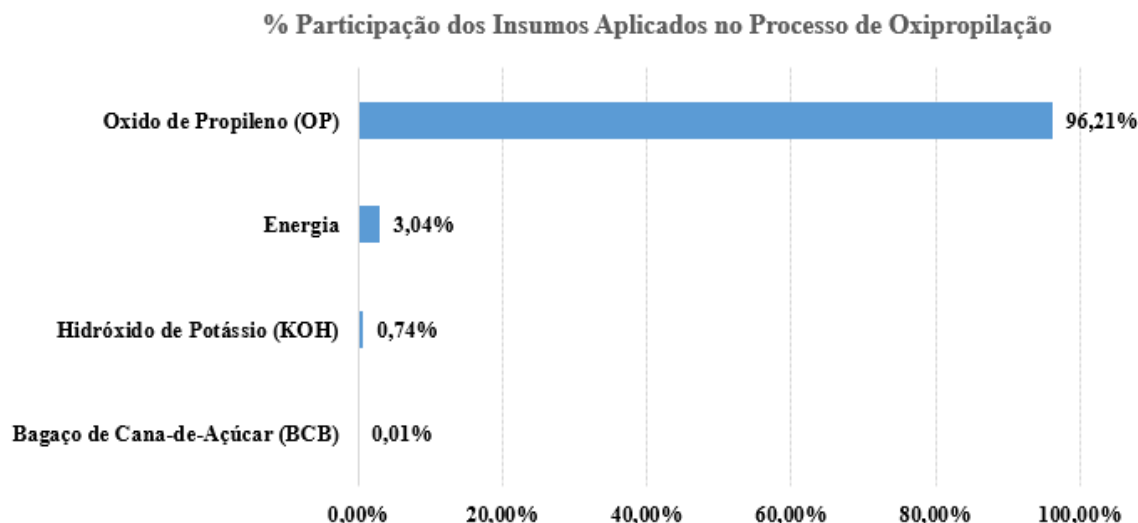
Fonte: Autor.

Percebe-se que a oxipropilação ocorre na primeira hora de produção. No exemplo da Figura 46, o processo teve início às 09:59 e foi concluído às 11:59 (02 horas de reação). A partir da primeira hora, a temperatura se manteve estável (em torno de 200 °C) e, consequentemente, a pressão retornou ao estágio inicial (PSI = 0).

### 5.1.1 Custo das reações do processo de oxipropilação

Para cada reação de oxipropilação foi feito o cálculo de gasto energético somado ao custo dos reagentes, a fim de se determinar o custo dos experimentos.

Os cálculos foram feitos de acordo com a Equação 8, apresentada no capítulo 4. Na Figura 47 é apresentado a participação (em %) de custo dos insumos aplicados no processo de oxipropilação.

**Figura 47:** Participação de custo dos insumos aplicados no processo de oxipropilação.

Fonte: Autor.

Para a produção dos materiais oxipropilados (BCO, PCO e CSO), foram considerados um tempo de reação de duas horas. O reator Parr 4848 utilizado no experimento tem capacidade máxima de produção de 23 g. Analisando os dados da Figura 47, pode-se concluir que o custo energético está diretamente relacionado ao tempo de reação, portanto, quanto menor o tempo de reação, menor será o gasto com energia. Na Figura 47 o custo com o reagente OP representa 96,21% do custo de produção dos materiais oxipropilados (BCO, PCO e CSO). Além disso, o custo com energia representa 3,04% do custo total dos materiais oxipropilados (BCO, PCO e CSO). Portanto, a quantidade usada em cada experimento também foi determinante para o custo final.

O custo de produção dos materiais oxipropilados (BCO, PCO e CSO) estão diretamente associados com a capacidade de produção do reator. Quanto maior a capacidade de produção do reator, menor é o custo total da produção dos materiais oxipropilados (BCO, PCO e CSO), em função do custo energético.

## 5.2 Caracterizações dos materiais oxipropilados

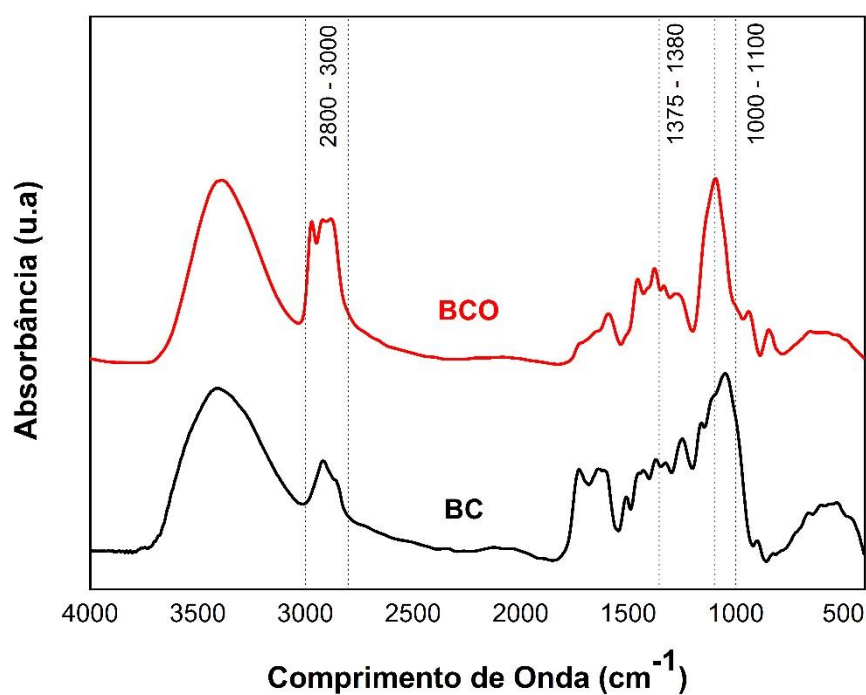
As amostras de BC, PC, CS, BCO, PCO e de CSO foram caracterizadas utilizando as técnicas de FTIR e de TGA, apresentadas nos subcapítulos seguintes.



**5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para comprovação da modificação química dos resíduos BC, PC e CS por meio da reação de oxipropilação**

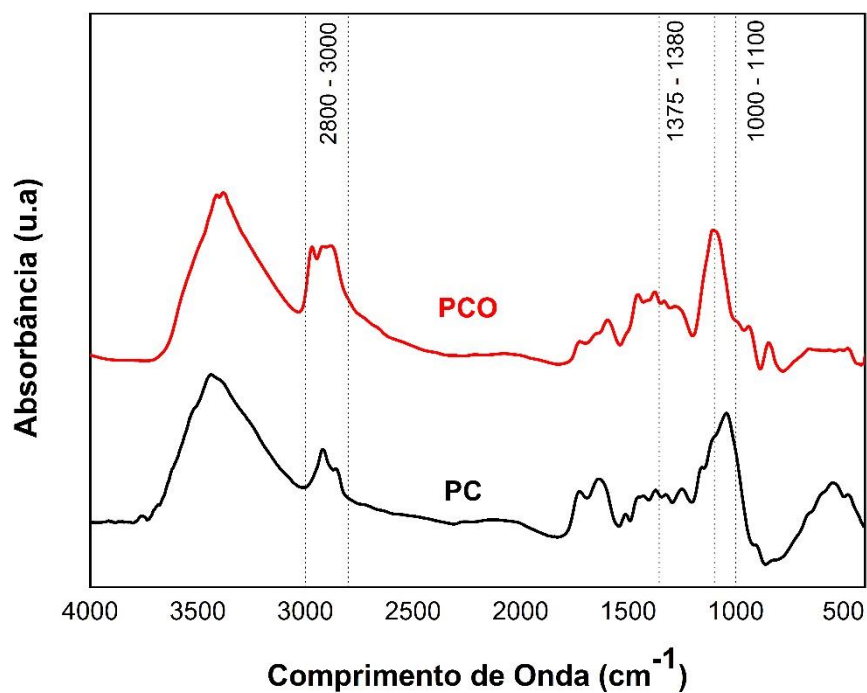
Os espectros de FTIR mostrados nas Figura 48, 49 e 50 possibilitaram a comprovação da modificação química dos resíduos (BC, PC e CS) em relação aos resíduos modificados, na forma de poliol (BCO, PCO e CSO).

**Figura 48:** Espectro de FTIR comparativo entre o BC e o BCO.



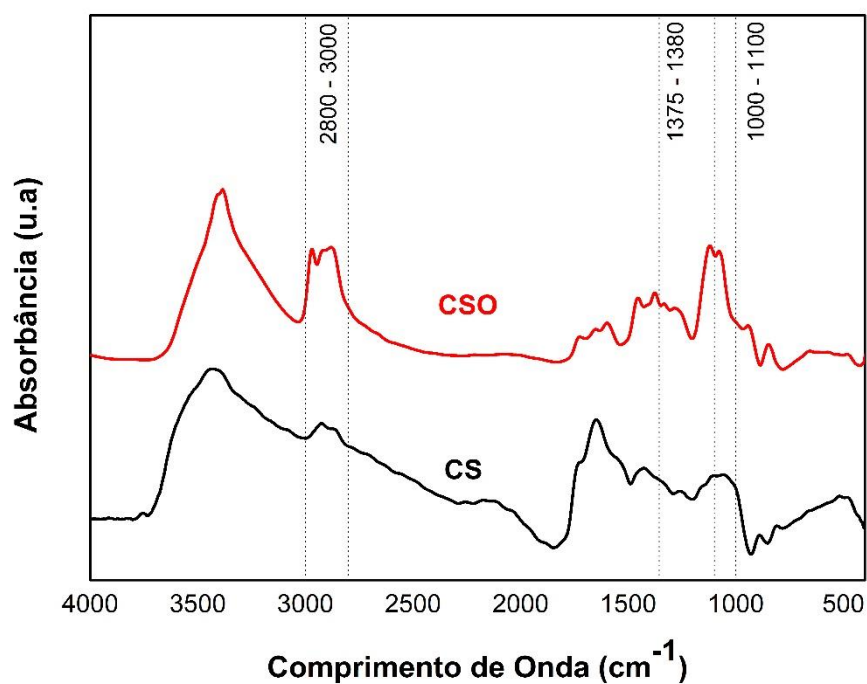
Fonte: Autor.

**Figura 49:** Espectro de FTIR comparativo entre o PC e o PCO.



Fonte: Autor.

**Figura 50:** Espectro de FTIR comparativo entre o CS e o CSO.

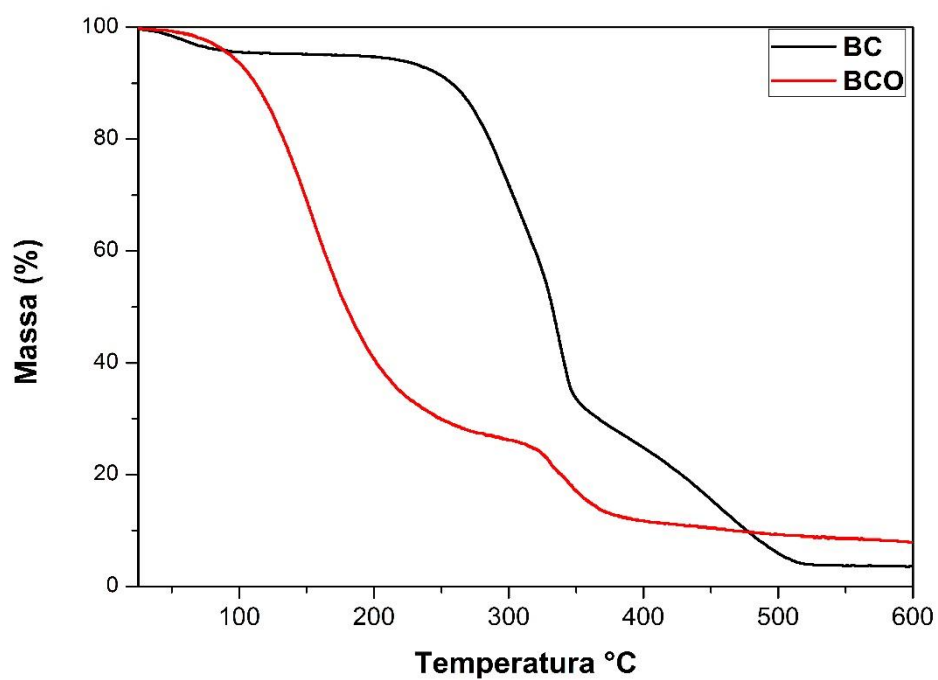


Fonte: Autor.

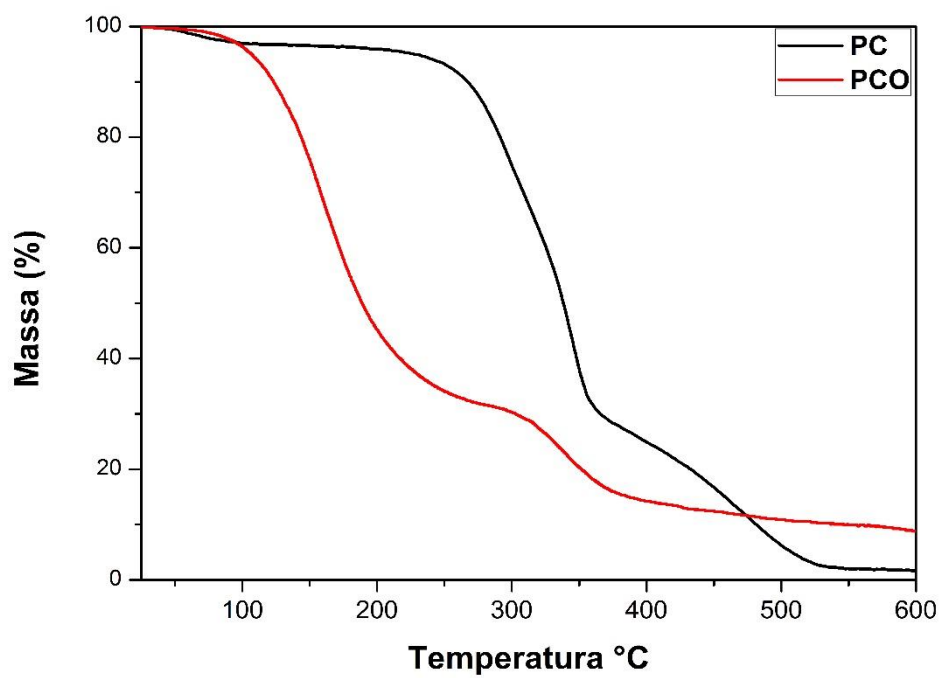
As análises comparativas dos espectros das Figuras 48, 49 e 50 possibilitaram a comprovação de características relevantes do processo de modificação química por meio da reação de oxipropilação, tais como: aumento da absorção na região de estiramento do CH alifático ( $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ ), que confirmam a presença dos homopolímeros de OP formados durante a reação de oxipropilação (MENEZES, 2007) com o aparecimento de um novo pico de  $2970\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao grupo metila do OP incorporado ao resíduo em estudo. Além disso, pode-se verificar, ainda, o aumento e mudança na região de absorção do estiramento C-O ( $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ ) relacionados à função éter proveniente da reação do OP com as hidroxilas presentes na composição química do resíduo e um novo pico a  $1375-1380\text{ cm}^{-1}$  confirmando a presença dos grupos  $\text{CH}_3$ . Os demais picos presentes nas amostras oxipropiladas são característicos dos resíduos lignocelulósicos e evidenciam a presença dos mesmos na composição dos políois resultantes.

#### ***5.2.2 Análise Termogravimétrica para comprovação da modificação química dos resíduos BC, PC e CS por meio da reação de oxipropilação***

Nas Figuras 51, 52 e 53 são exibidos os termogramas (TGA) para os resíduos BC x BCO, PC x PCO e CS x CSO.

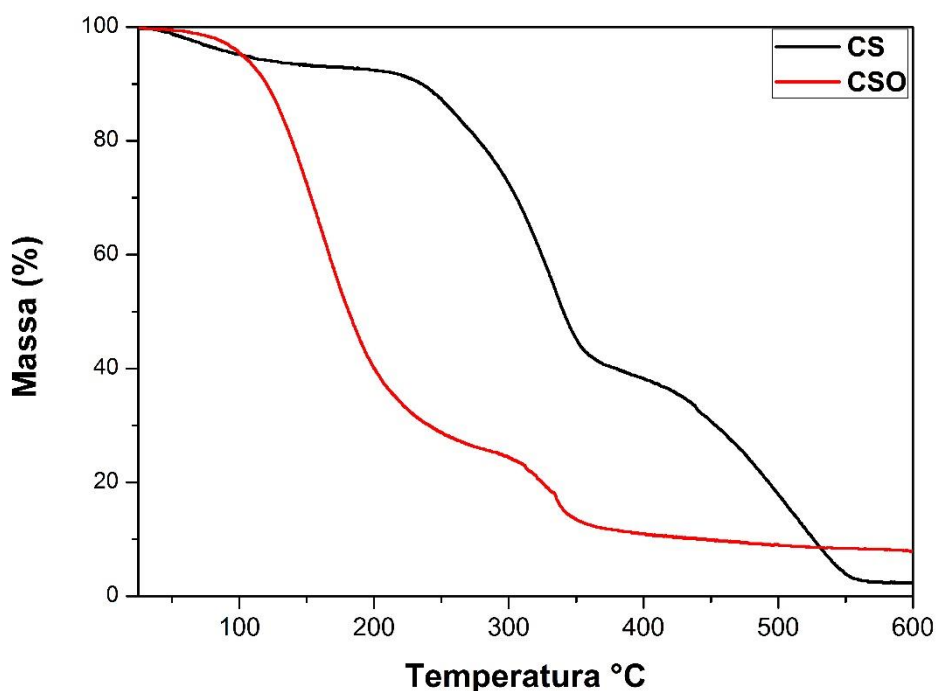
**Figura 51:** Curvas de TGA para o BC e BCO.

Fonte: Autor.

**Figura 52:** Curvas de TGA para o PC e PCO.

Fonte: Autor.

**Figura 53:** Curvas de TGA para o CS e CSO.



Fonte: Autor.

Nas análises comparativas dos termogramas apresentados nas Figuras 51, 52 e 53 foi possível observar que o resíduo bruto (BC, PC e CS) possui uma maior estabilidade térmica quando comparado com os materiais oxipropilados (BCO, PCO e CSO). As amostras dos resíduos brutos (BC, PC e CS) apresentaram perfil de degradação característico de materiais lignocelulósicos, cuja temperatura de degradação  $T_{on\ set}$  foi de 260 °C. Resultados semelhantes foram encontrados no trabalho de Santos (2011).

As amostras dos materiais oxipropilados (BCO, PCO e CSO) apresentaram uma menor estabilidade térmica devido às suas características de estado líquido viscoso, cuja temperatura de degradação  $T_{on\ set}$  foi de 96 °C. Resultados semelhantes foram obtidos por Silva (2013).

### 5.3 Estudo do tempo de reação de polimerização: Teor de Extrativos em Ciclohexano/Etanol e Viscosidade relativa

Com o intuito de se verificar como a variável tempo utilizada na reação de polimerização dos materiais oxipropilados provocaria alterações nas características dos

materiais polimerizados, realizou-se a determinação do teor percentual de extrativos e da viscosidade relativa, por meio dos valores obtidos para o tempo de escoamento, visando selecionar qual das amostras apresenta-se, em termos da análise combinada destes dois parâmetros, com potencial para ser utilizada como matéria-prima para os ensaios de aplicabilidade de fabricação do CAP modificado com este aditivo, como será apresentado nas seções seguintes.

Na Tabela 16 é apresentado o teor percentual de extrativos BCPP<sub>30</sub> e BCPP<sub>60</sub>, bem como tempo de escoamento para acetona, BCO, BCPP<sub>30</sub> e BCPP<sub>60</sub> e as viscosidades para o BCO, BCPP<sub>30</sub> e BCPP<sub>60</sub>.

**Tabela 16:** Teor de extrativos, tempo de escoamento e viscosidade relativa.

	<b>Acetona</b>	<b>BCO</b>	<b>BCPP<sub>30</sub></b>	<b>BCPP<sub>60</sub></b>
Tempo (s)	23,00 ± 0,05	37,40 ± 0,55	248,42 ± 1,85	91,89 ± 0,33
Viscosidade relativa	-	1,63	10,80	4,00
Extrato (%)	-	-	88,98 ± 1,30	91,40 ± 1,70

Fonte: Autor.

De acordo com os dados da Tabela 16, a amostra BCPP<sub>30</sub> apresentou um menor teor percentual de extrativos quando comparado com o BCPP<sub>60</sub>, bem como uma maior viscosidade relativa média. As viscosidades relativas médias encontradas para as amostras podem ser utilizadas para fornecer indícios acerca do processo de polimerização, indicando que quando se compara as amostras de BCO em relação às amostras (BCPP<sub>30</sub> e BCPP<sub>60</sub>) o menor valor encontrado para o BCO em relação às demais amostras confirma que a reação de polimerização está ocorrendo e sugere que a amostra de BCPP<sub>30</sub> possui uma maior distribuição de massa molar viscosimétrica média quando comparados com as demais amostras.

Durante a reação de polimerização ocorre a produção de água como um dos produtos de reação. Neste sentido, como as reações de polimerização foram realizadas em um sistema fechado, como exibido na Figura 28, a água formada como um dos produtos não foi adequadamente removida, devido às características intrínsecas do equipamento que foi utilizado. Assim, a água como um dos produtos de reação pode ter contribuído para provocar alterações em termos dos parâmetros que foram analisados, isto é, teor de extrativos (%) e viscosidade relativa média, quando se realiza a análise

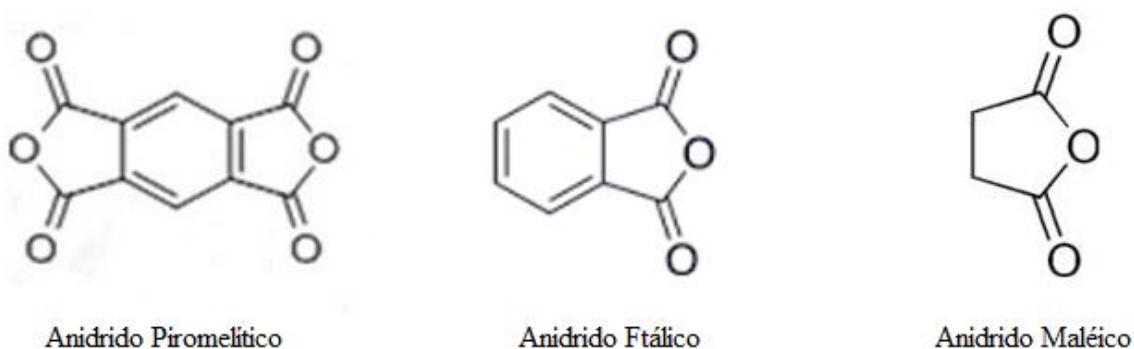
comparativa das amostras de BCPP<sub>30</sub> e BCPP<sub>60</sub>. Além disso, pode ter contribuído para a despolimerização da amostra BCPP<sub>60</sub>, devido ao maior tempo de reação empregado e excesso de água não removida, quando comparado com a amostra BCPP<sub>30</sub>.

Diante dos resultados obtidos e dos procedimentos e considerações realizados, em termos de viscosidade relativa média e do menor teor percentual de extrativos, foi possível observar que o tempo de 30 minutos se apresenta como o mais adequado para ser utilizado nas reações de polimerização do BCO com os outros anidridos, como será posteriormente apresentado, além das outras condições utilizadas nas reações de polimerização, previamente apresentadas no procedimento experimental.

#### 5.4 Condições utilizadas para a Polimerização

Neste trabalho foram utilizados três distintos anidridos com diferentes estruturas químicas, como exibido na Figura 54, visando verificar como provocariam reflexos nas características dos materiais para aplicação desejada. Adicionalmente, três condições distintas de polimerização, foram consideradas, que diferem entre si pelas massas do anidrido utilizado e do poliols.

**Figura 54:** Representação das estruturas químicas dos anidridos utilizados.

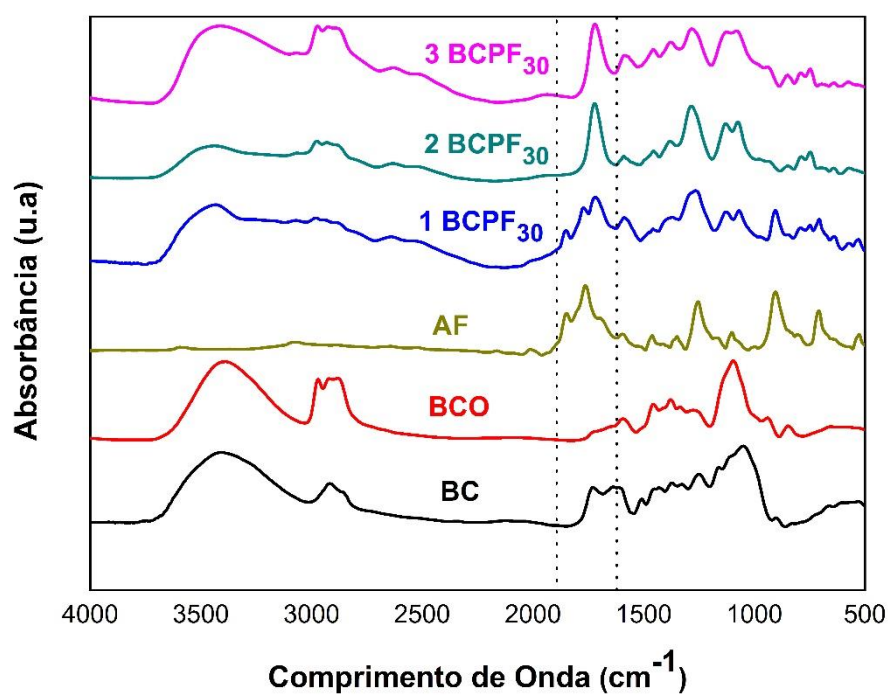


Fonte: Autor.

As Figuras 55, 56 e 57 apresentam, de maneira comparativa, os espectros de FTIR do material oxipropilado na forma de BCO, bem como para o material polimerizado BCPP<sub>30</sub>, utilizando três condições com proporções variadas de anidridos e polióis. As nomenclaturas 1 BCPF<sub>30</sub>, 2 BCPF<sub>30</sub> e 3 BCPF<sub>30</sub> representam as respectivas condições,

conforme os valores apresentados nas Tabelas 7, 8 e 9, de acordo com o anidrido utilizado.

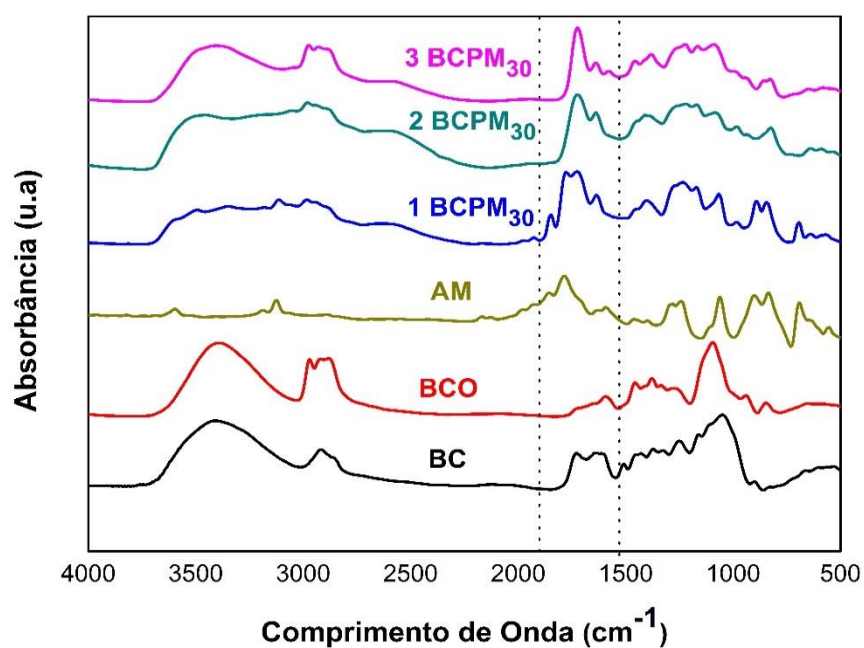
**Figura 55:** Espectro de FTIR do BC, BCO, AF, 1 BCPF<sub>30</sub>, 2 BCPF<sub>30</sub> e 3 BCPF<sub>30</sub>.



Fonte: Autor.

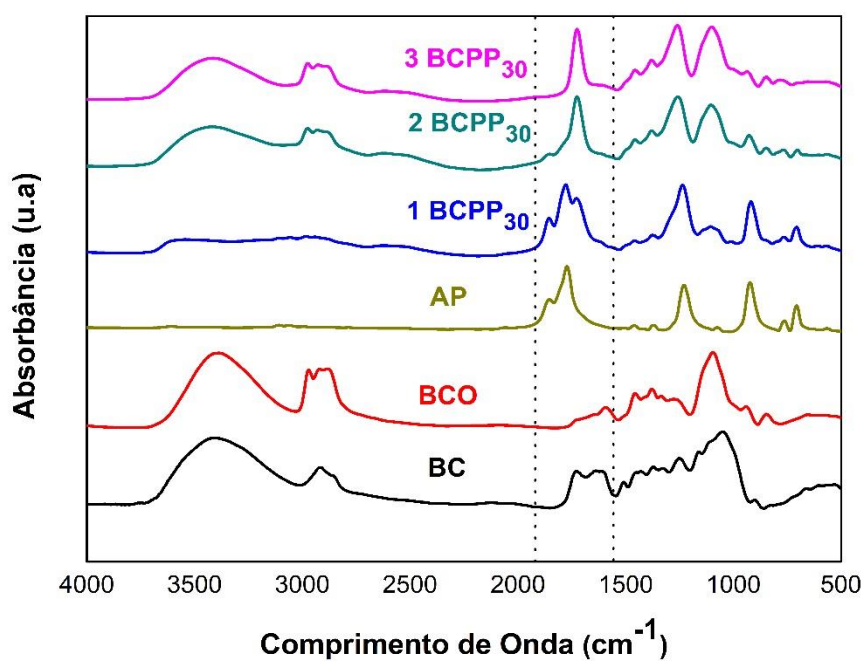


**Figura 56:** Espectro de FTIR do BC, BCO, AM, 1 BCPM<sub>30</sub>, 2 BCPM<sub>30</sub> e 3 BCPM<sub>30</sub>.



Fonte: Autor.

**Figura 57:** Espectro de FTIR do BC, BCO, AP, 1 BCPP<sub>30</sub>, 2 BCPP<sub>30</sub> e 3 BCPP<sub>30</sub>.



Fonte: Autor.

A análise comparativa dos espectros apresentados nas Figuras 55, 56 e 57 revelaram aspectos interessantes em decorrência dos processos de polimerização. Foi possível observar que, com as três condições utilizadas nas reações de polimerização em termos das massas de BCO e anidridos que foram utilizadas, ocorreram a polimerização do BCO na forma de BCPP<sub>30</sub> (como definido em ensaios anteriores) de acordo com as condições (1, 2 e 3) que foram utilizadas, independente do anidrido utilizado, denominados como 1BCPF<sub>30</sub>, 2BCPF<sub>30</sub> e 3BCPF<sub>30</sub>, 1BCPM<sub>30</sub>, 2BCPM<sub>30</sub> e 3BCPM<sub>30</sub> e 1BCPP<sub>30</sub>, 2BCPP<sub>30</sub> e 3BCPP<sub>30</sub>, respectivamente.

A comprovação do processo de polimerização do BCO com os anidridos (independente de qual anidrido foi utilizado, AF, AM ou AP) pode ser observada por meio do aparecimento de novas bandas de absorção no espectro do material polimerizado na forma de 1BCP<sub>30</sub>, 2BCP<sub>30</sub> e 3BCP<sub>30</sub>, de acordo com a região selecionada em torno de 1500-2000 cm<sup>-1</sup>, onde pode ser destacado o aparecimento de uma banda centrada em 1750 cm<sup>-1</sup> referente aos grupos C=O de ésteres.

Quando se analisa a condição 1, a condição que utiliza uma menor massa de BCO, como exibem os dados expostos nas Tabelas 7, 8 e 9, independente do anidrido utilizado para polimerizar o BCO, todas os espectros apresentados mostraram que houve uma redução de intensidade em termos das bandas características dos grupamentos OH de 3000-3500 cm<sup>-1</sup> presentes no BCO, indicando que as hidroxilas presentes no BCO reagiram com os anidridos para obtenção do material polimerizado.

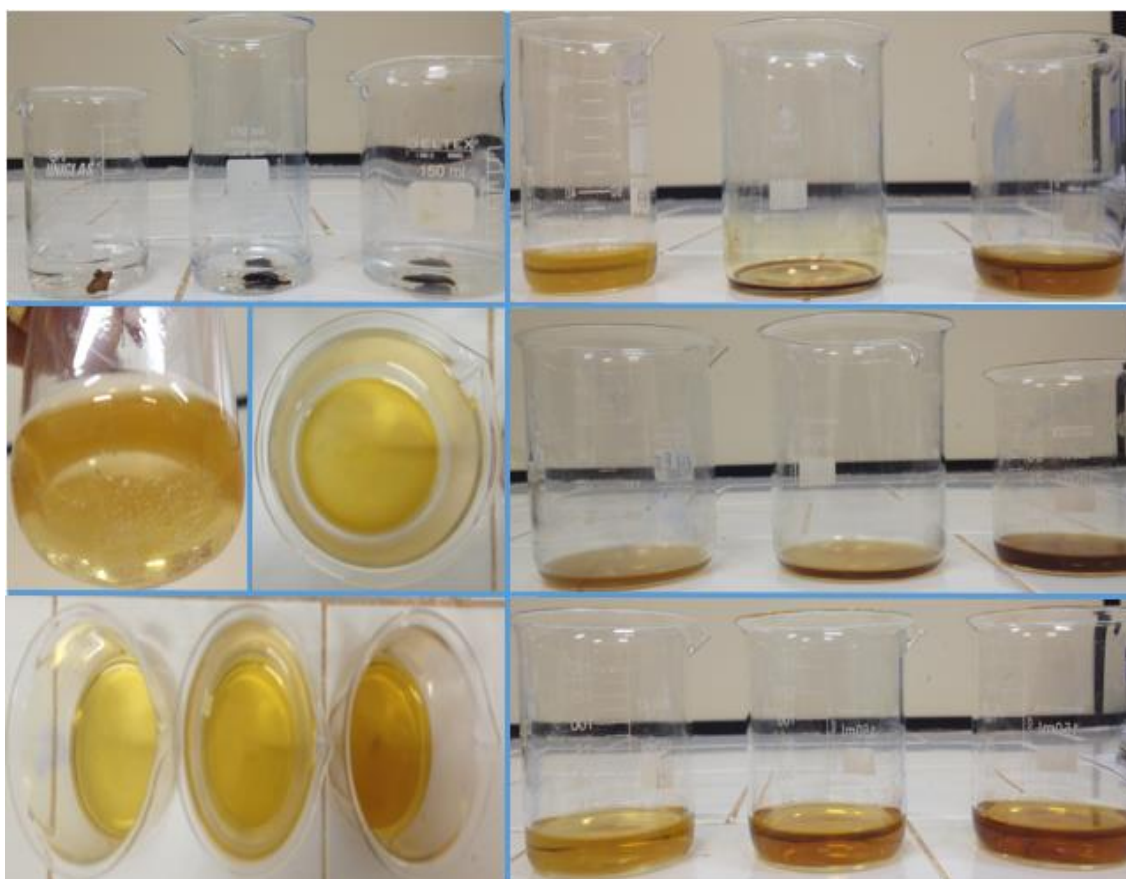
À medida que aumentou a massa de BCO utilizada, de acordo com as condições 2 e 3, que diferem entre si, pelos valores em massa do anidrido utilizado, onde se empregou uma menor massa de anidrido na condição 3, foi possível observar o aparecimento das bandas características dos grupamentos OH e, adicionalmente, o aparecimento da banda centrada por volta de 1750 cm<sup>-1</sup>, confirmando a ocorrência do processo de polimerização.

A condição 3 merece destaque, pois, mesmo com uma menor massa de anidrido utilizado em relação às outras condições analisadas, foi possível realizar a modificação química no BCO na forma de material polimerizado, onde se empregou uma maior massa de BCO. Como uma das potencialidades do trabalho é agregar valor ao resíduo BC na forma de BCO e posteriormente, após a modificação química através das reações de polimerização, empregá-lo como aditivo ao CAP para a fabricação de asfaltos, é interessante utilizar um maior teor de biomassa na forma de BCO para polimerização.

### 5.5 Resultados dos testes de solubilidade

Dada a escolha prévia do tempo de 30 minutos como sendo o mais adequado em termos dos parâmetros previamente analisados no subcapítulo 5.3, foram realizados os testes de solubilidade com distintos solventes para o BCPP<sub>30</sub>. Na Figura 58 são exibidas algumas representações dos testes de solubilidade dos materiais polymerizados de acordo com os solventes analisados.

**Figura 58:** Exemplo de alguns resultados dos testes de solubilidade.



Fonte: Autor.

Na Tabela 17 é apresentado o resultado dos testes de solubilidade da condição BCO polymerizado com anidrido ftálico. As designações foram utilizadas para determinar os resultados obtidos com os testes de solubilidade como segue: N.S. refere-se a não solubilizado, S.P. refere-se a solubilizado parcialmente e, por fim S refere-se a solubilizado.

**Tabela 17:** Testes de Solubilidade da Condição BCO com Anidrido Ftálico.

<b>Condição</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>Etanol</b>	<b>Clorofórmio</b>	<b>Acetona</b>	<b>Hexano</b>
<b>BCO</b>					
1°	N.S.	S	S	S.P.	N.S.
2°	N.S.	S	S	S.P.	N.S.
3°	N.S.	S	S	S.P.	N.S.

Fonte: Autor.

Na Tabela 18 é apresentado o resultado dos testes de solubilidade da condição BCO com anidrido maléico.

**Tabela 18:** Testes de Solubilidade da Condição BCO com Anidrido Maléico.

<b>Condição</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>Etanol</b>	<b>Clorofórmio</b>	<b>Acetona</b>	<b>Hexano</b>
<b>BCO</b>					
1°	N.S.	S	N.S.	S	N.S.
2°	N.S.	S	N.S.	S.P.	N.S.
3°	N.S.	S	S.P.	S.P.	N.S.

Fonte: Autor.

Na Tabela 19 é apresentado o resultado dos testes de solubilidade da condição BCO com anidrido piromelítico.

**Tabela 19:** Testes de Solubilidade da Condição BCO com Anidrido Piromelítico.

<b>Condição</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>Etanol</b>	<b>Clorofórmio</b>	<b>Acetona</b>	<b>Hexano</b>
<b>BCO</b>					
1°	N.S.	S.P.	N.S.	S	N.S.
2°	N.S.	S.P.	N.S.	S.P.	N.S.
3°	N.S.	S.P.	N.S.	S.P.	N.S.

Fonte: Autor.

De acordo com os resultados em termos de solubilidade do BCP independente do anidrido que foi utilizado, em todas as condições (1, 2 e 3) os materiais polimerizados

foram insolúveis em água e em hexano. De maneira semelhante, estes materiais foram solúveis ou parcialmente solúveis em acetona e em álcool.

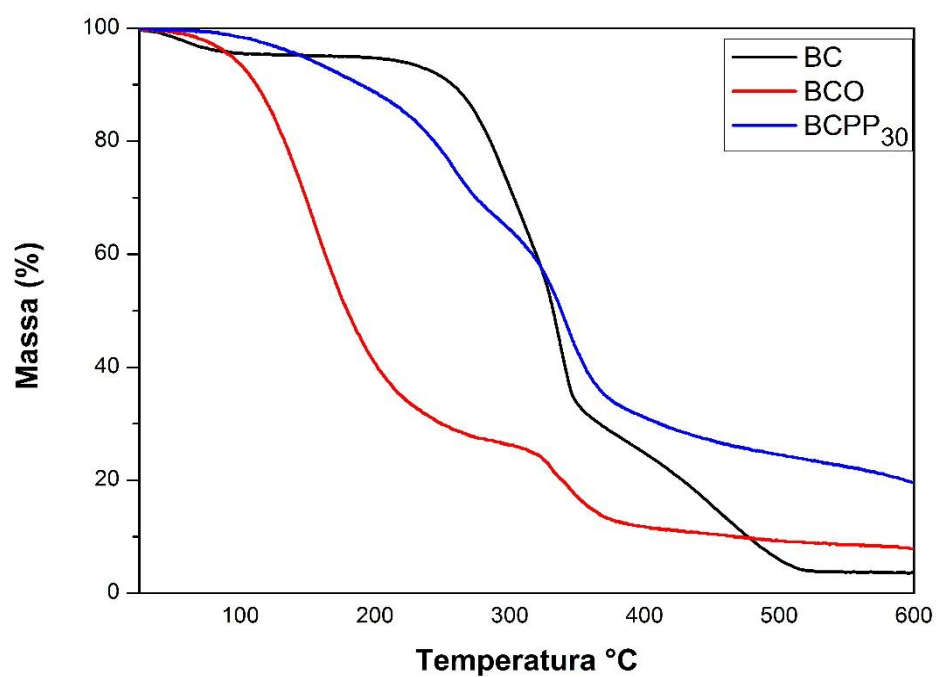
Uma tendência interessante foi observada, quando se analisou os materiais polimerizados com o anidrido ftálico (Tabela 17). Todas as amostras independentes das condições analisadas foram solúveis em clorofórmio. Quando se analisou de maneira semelhante, porém, os materiais polimerizados com o anidrido maléico (Tabela 18) foram insolúveis e parcialmente solúveis, dependendo da condição analisada. E, finalmente, com o anidrido piromelítico, (Tabela 19) os materiais são, independentes da condição utilizada, insolúveis em clorofórmio.

Quando se analisa a condição 3, condição esta em que se empregou uma maior quantidade em massa de poliol e se analisou a influência dos distintos anidridos empregados nas reações de polimerização, o que mais se destacou em termos do parâmetro analisado (insolubilidade) foi o que se empregou o anidrido piromelítico. O resultado sugere que o material polimerizado, provavelmente, se encontra na forma de um polímero reticulado, pois foi insolúvel ou pouco solúvel nos solventes testados.

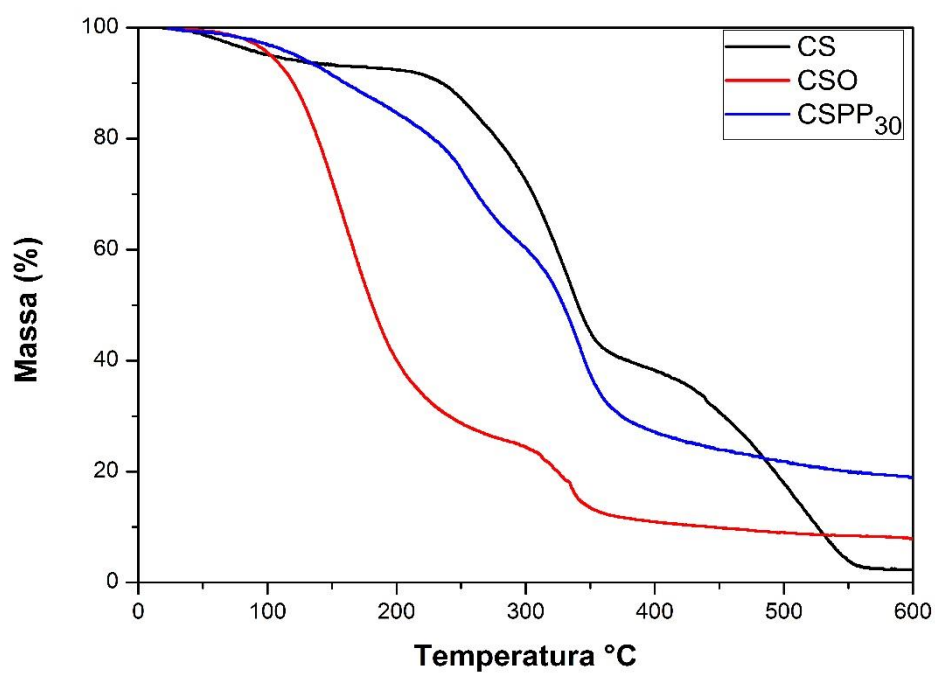
A solubilidade ou não em água é um fator importante para uma possível aplicação em formulações do CAP, pois é necessário garantir que o BCP não irá solubilizar com a água proveniente das chuvas, contribuindo para prolongar o tempo de necessidade de eventuais reparos na via. A partir dos testes de solubilidade, também foi possível verificar que dentre todas as amostras de materiais polimerizados com os anidridos, a que mais se destacou em termos de insolubilidade ou solubilidade parcial foi o BCP polimerizado com anidrido Piromelítico (BCPP<sub>30</sub>) e, por isso, esta amostra foi utilizada nos ensaios de aplicabilidade como aditivo ao CAP convencional.

### **5.6 Resultados da Estabilidade Térmica dos materiais polimerizados (BCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e PCPP<sub>30</sub>) com anidrido Piromelítico em relação aos materiais oxipropilados (BCO, CSO e PCO)**

Nas Figuras 59, 60 e 61 são exibidos os termogramas comparativos para os materiais de partida na forma de BC, CS e PC, após a reação de oxipropilação na forma de BCO, CSO e PCO e após a reação de polimerização com o anidrido Piromelítico utilizando a condição 3 (BCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e PCPP<sub>30</sub>).

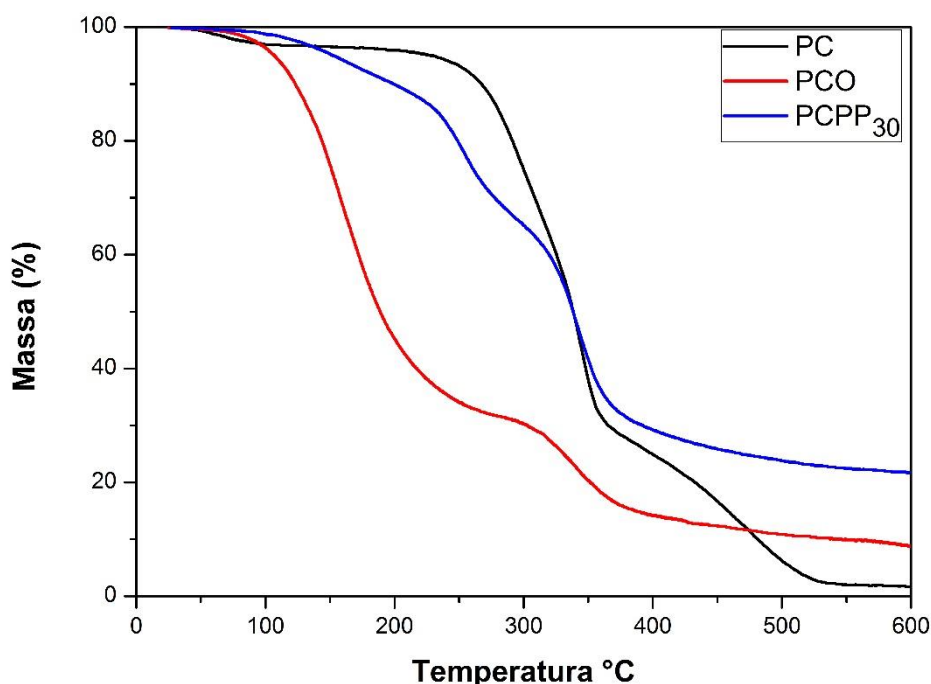
**Figura 59:** Curvas de TGA para o BC, BCO e BCPP<sub>30</sub>.

Fonte: Autor.

**Figura 60:** Curvas de TGA para o CS, CSO e CSPP<sub>30</sub>.

Fonte: Autor.

**Figura 61:** Curvas de TGA para o PC, PCO e PCPP<sub>30</sub>.



Fonte: Autor.

Por meio da análise comparativa dos termogramas apresentados nas Figuras 59, 60 e 61 foi possível observar que após a reação de polimerização com o AP, na forma de BCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e PCPP<sub>30</sub>, apresentou uma maior estabilidade térmica cuja temperatura de degradação foi de 187 °C. O aumento na estabilidade térmica dos materiais BCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e PCPP<sub>30</sub> pode ser atribuído ao aumento em termos de viscosidade reduzida em relação aos materiais oxipropilados.

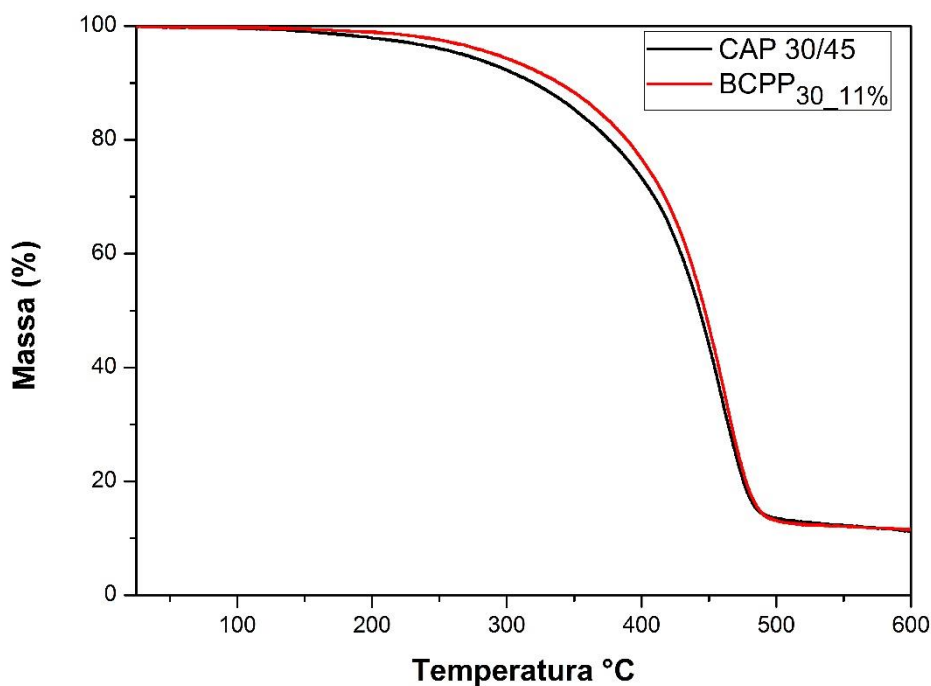
Estes resultados foram interessantes, pois como a pré-mistura do aditivo ao CAP convencional ocorre na temperatura de 150 °C, a aplicação somente do poliol como aditivo ao CAP não seria bem sucedida, uma vez que em temperaturas de 96 °C o BCO, CSO e PCO iniciam a sua degradação. Neste sentido, a utilização da reação de polimerização com o AP é de extrema relevância para a adequação em termos de alterações nas propriedades térmicas do BCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e PCPP<sub>30</sub> para sua utilização enquanto aditivo ao CAP.

### 5.7 Resultados da Estabilidade Térmica do CAP Convencional (30/45) em relação ao CAP modificado com BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>

Nas Figuras 62 a 66 são exibidos os termogramas comparativos do CAP Convencional (30/45) em relação ao CAP modificado com aditivo de 11 % de BCPP<sub>30</sub>, 16 % de BCPP<sub>30</sub>, 16 % de PCPP<sub>30</sub>, 16 % de CSPP<sub>30</sub> e 16 % BCPPG<sub>30</sub>.

Na Figura 62 são apresentados os resultados dos termogramas do CAP convencional (30/45) e o CAP modificado com adição de 11 % de BCPP<sub>30</sub>.

**Figura 62:** Curvas de TGA para o CAP 30/45 e BCPP<sub>30\_11%</sub>.

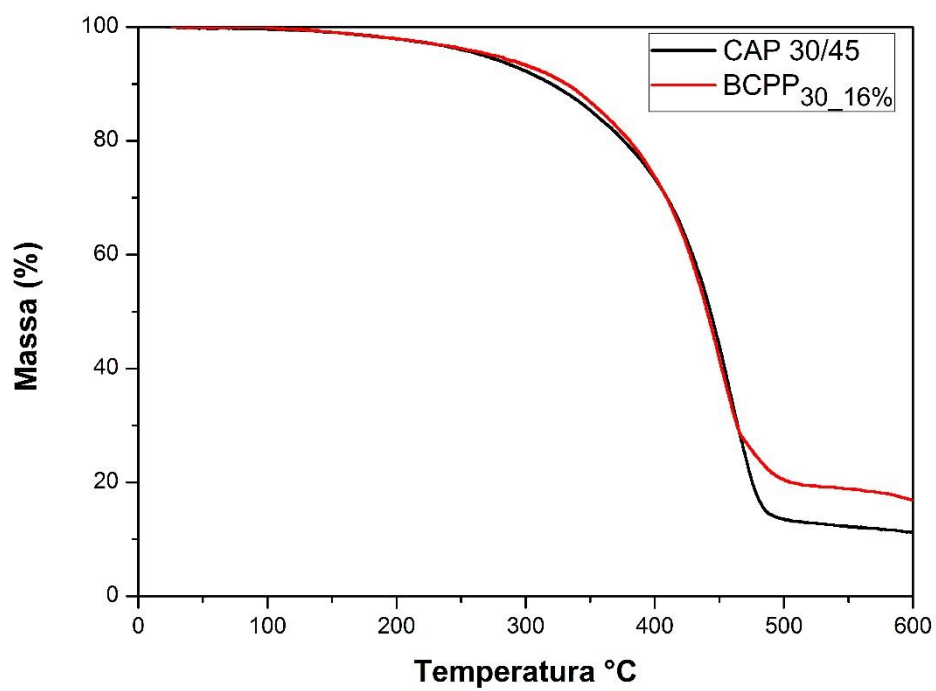


Fonte: Autor.



Na Figura 63 é ilustrado os resultados dos termogramas do CAP convencional (30/45) e o CAP modificado com adição de 16 % de BCPP<sub>30</sub>.

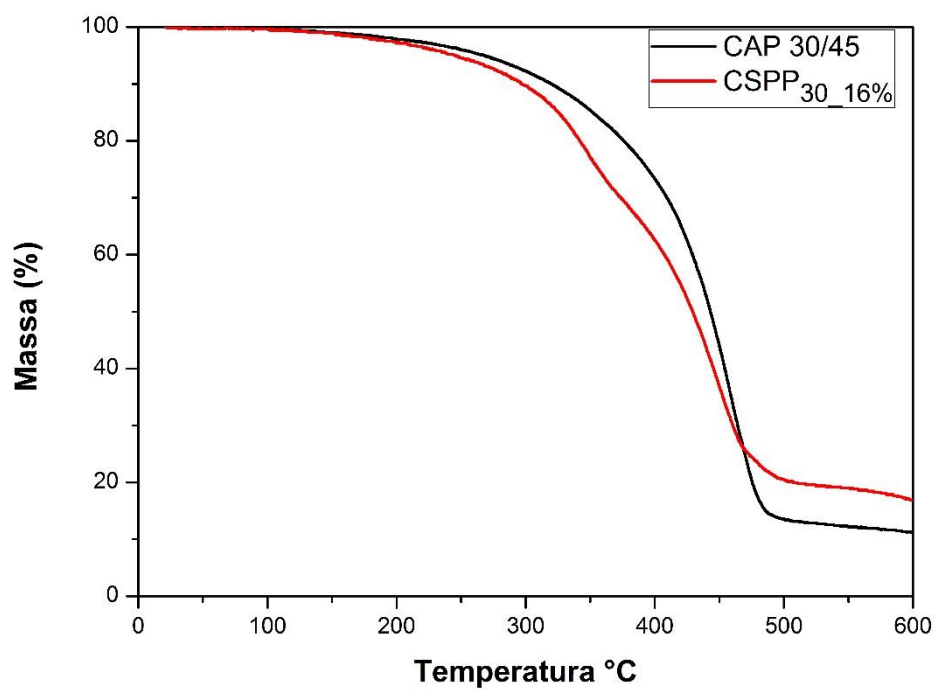
**Figura 63:** Curvas de TGA para o CAP 30/45 e BCPP<sub>30\_16%</sub>.



Fonte: Autor.

Na Figura 64 é apresentado os resultados dos termogramas do CAP convencional (30/45) e o CAP modificado com adição de 16 % de CSPP<sub>30</sub>.

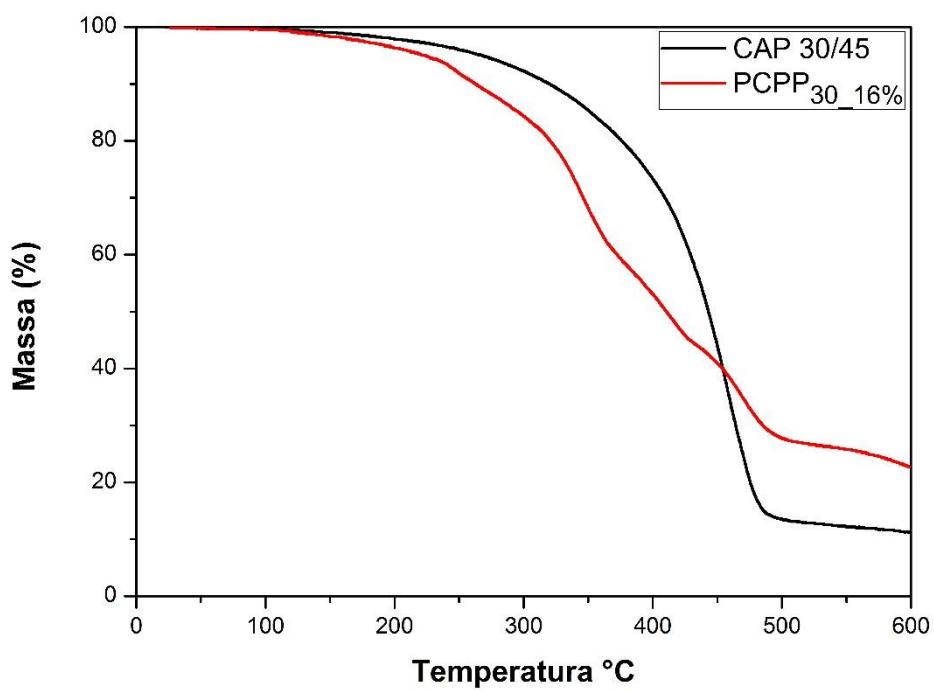
**Figura 64:** Curvas de TGA para o CAP 30/45 e CSPP<sub>30\_16%</sub>.



Fonte: Autor.

Na Figura 65 é ilustrado os resultados dos termogramas do CAP convencional (30/45) e o CAP modificado com adição de 16 % de PCPP<sub>30</sub>.

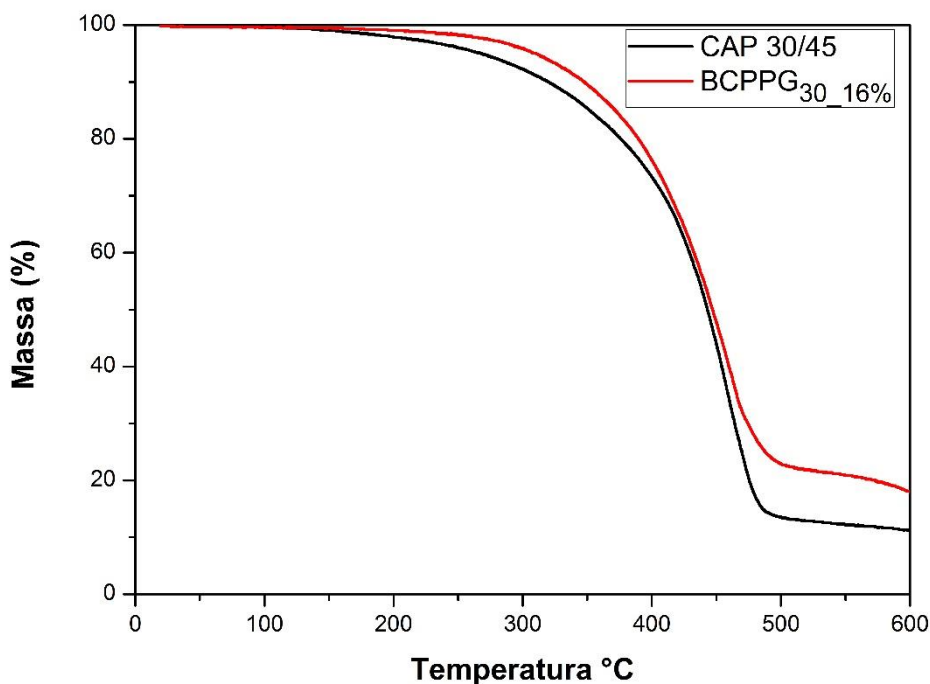
**Figura 65:** Curvas de TGA para o CAP 30/45 e PCPP<sub>30</sub>\_16%.



Fonte: Autor.

Na Figura 66 é apresentado os resultados dos termogramas do CAP convencional (30/45) e o CAP modificado com adição de 16 % de BCPPG<sub>30</sub>.

**Figura 66:** Curvas de TGA para o CAP 30/45 e BCPPG<sub>30\_16%</sub>.



Fonte: Autor.

Nas análises comparativas dos termogramas apresentados na Figura 62, 63, 64, 65 e 66 foi possível observar que o CAP convencional (30/45) puro possui uma estabilidade térmica equivalente, quando comparado com os materiais polimerizados na forma de aditivo (BCPP<sub>30\_11%</sub>, BCPP<sub>30\_16%</sub>, CSPP<sub>30\_16%</sub>, PCPP<sub>30\_16%</sub>, e BCPPG<sub>30\_16%</sub>) aplicado no CAP convencional (30/45). O CAP convencional (30/45) apresentou temperatura de degradação  $T_{on\ set}$  de 320 °C.

As amostras dos materiais polimerizados com fonte de bagaço de cana de açúcar (BCPP<sub>30\_11%</sub>, BCPP<sub>30\_16%</sub> e BCPPG<sub>30\_16%</sub>) e aplicado na forma de aditivo ao CAP convencional (30/45) apresentaram uma maior estabilidade térmica quando comparado com o CAP convencional (30/45) puro, cuja temperatura média de degradação  $T_{on\ set}$  foi de 328 °C.

As amostras dos materiais polimerizados com fonte de casca da soja (CSPP<sub>30\_16%</sub>) e palha da cana de açúcar (PCPP<sub>30\_16%</sub>) aplicado na forma de aditivo ao

CAP convencional (30/45), apresentaram uma menor estabilidade térmica quando comparado com o CAP convencional (30/45) puro, cuja temperatura média de degradação  $T_{on\ set}$  foi de 310 °C.

Estes resultados indicam que o CAP modificado com os respectivos aditivos atende a demanda de aplicação, em função de apresentar similaridade de temperatura de degradação semelhante ao CAP convencional (30/45).

### **5.8 Caracterizações do CAP (30/45) modificado com BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>: Ponto de Amolecimento e Recuperação Elástica**

O potencial do BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub> enquanto aditivo para o CAP convencional foi avaliado utilizando os ensaios do ponto de amolecimento e recuperação elástica, obtido por meio do ductilômetro, cujos comparativos foram feitos em relação ao CAP convencional. Os valores foram comparados com as normas vigentes (DNER ME 382/99).

Estes parâmetros são essenciais para identificar a potencialidade do material estudado para aplicação pretendida, além de fornecer subsídios de acordo com as normas consultadas (DNER ME 382/99), se a incorporação deste aditivo (BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>) provocaria alterações nos parâmetros do ponto de amolecimento e recuperação elástica, e se a aplicação do BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub> inviabilizaria a utilização do CAP modificado para a aplicação desejada.

Aqui serão apresentados os resultados referentes à incorporação de 11 %, 16 % e 21 % m/m de BCPP<sub>30</sub> em relação à massa de CAP convencional, para verificação de como as percentagens do BCPP<sub>30</sub> provocarão alterações nos parâmetros de caracterização do CAP, sem que haja perda em termos de propriedades, além da adequação destes parâmetros para que atenda às especificações das normas vigentes. De maneira análoga, foram feitos para o PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>, na condição de 16 % m/m.

Na Tabela 20 são apresentados os resultados obtidos durante a caracterização do CAP convencional e do CAP convencional modificado com o aditivo BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>.

**Tabela 20:** Parâmetros utilizados na caracterização do CAP.

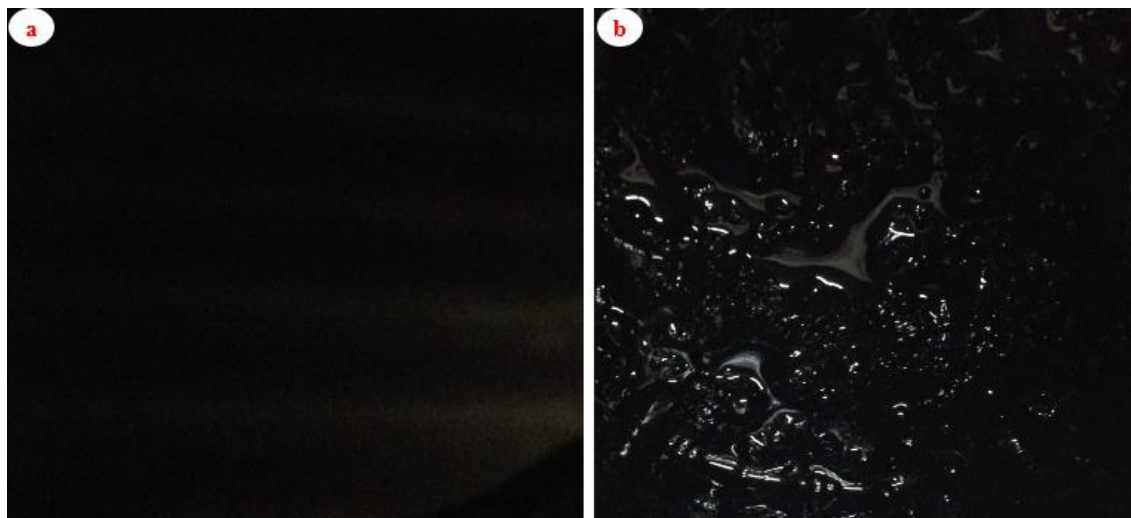
<b>Parâmetros</b>	<b>Ponto de Amolecimento (°C)</b>	<b>Recuperação Elástica (%)</b>
<b>DNER-ME 043/95</b>	60,0 ± 1,0	85,0 ± 1,0
CAP Convencional (30/45)	63,9 ± 3,0	83,7 ± 1,5
Aditivo 11% m/m de BCPP <sub>30</sub>	64,0 ± 3	83,5 ± 1,5
Aditivo 16% m/m de BCPP <sub>30</sub>	62,8 ± 3,0	83,8 ± 1,5
Aditivo 16% m/m de CSPP <sub>30</sub>	62,0 ± 3,0	83,3 ± 1,5
Aditivo 16% m/m de PCPP <sub>30</sub>	61,0 ± 3,0	82,5 ± 1,5
Aditivo 16% m/m de BCPPG <sub>30</sub>	64,0 ± 3,0	85,5 ± 1,5

Fonte: Autor.

De acordo com os dados expostos na Tabela 20, os valores encontrados durante os ensaios com as amostras de BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>, nas condições de 11 % e 16 % m/m, apresentaram valores comparáveis em relação ao CAP convencional e atendem às especificações das normas vigentes (DNER-ME 043/95), o que confirma que, mesmo com a incorporação do aditivo ao CAP, este ainda atende às especificações das normas vigentes, o que confirma que, a aplicação do BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub> não inviabiliza a utilização do CAP para o preparo dos asfaltos modificados por BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>.

Na Figura 67 são exibidos exemplos da mistura do CAP com os respectivos aditivos na proporção de (a) 11 %, 16 % e (b) 21 % m/m.

**Figura 67:** Mistura do CAP com Aditivos – Adição 11 % e 16 % (a) Adição 21 % (b).

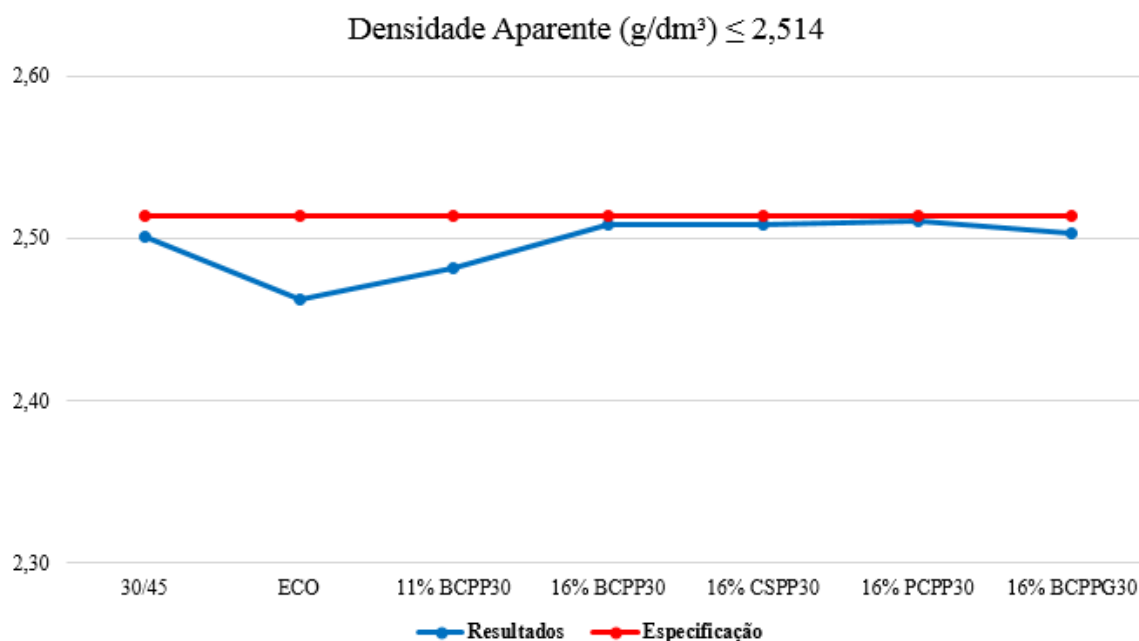


Fonte: Autor.

Conforme ilustrado na Figura 67 (a), os aditivos de 11 % e 16 % de m/m aplicados no CAP convencional (30/45) apresentaram homogeneização na mistura com todos os materiais (BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>), sendo possível a realização dos ensaios do Ponto de Amolecimento (°C), Recuperação Elástica (%) e Marshall. Na Figura 67 (b) é apresentado a incorporação de 21 % de m/m no CAP convencional (30/45) onde não ocorreu homogeneização da mistura, comprometendo as propriedades do produto final e impossibilitando a realização dos ensaios do Ponto de Amolecimento (°C), Recuperação Elástica (%) e Marshall.

### 5.9 Resultados Marshall

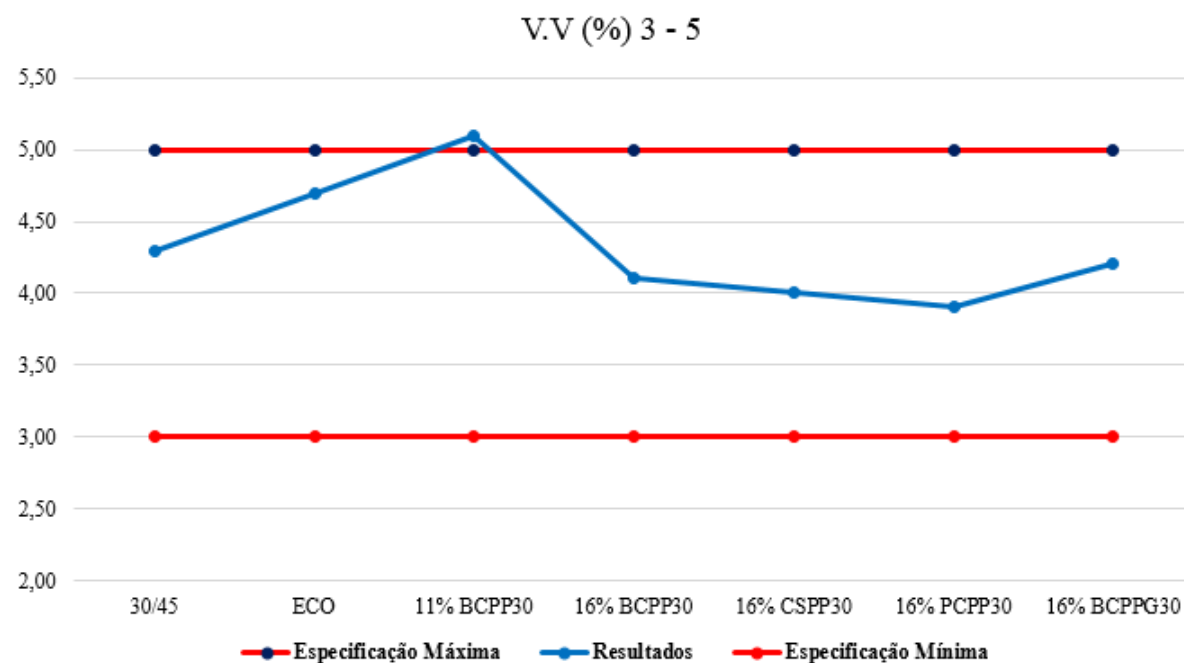
Nas Figuras 68 a 76 são exibidos os resultados obtidos com o ensaio Marshall, onde são apresentados parâmetros específicos utilizados para caracterização dos CAP convencional, bem como para o CAP modificado com polímeros e CAP modificado com o aditivo BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>. Na Figura 68 são apresentados os resultados da densidade aparente (g/dm<sup>3</sup>).

**Figura 68:** Resultados da Densidade Aparente ( $\text{g/dm}^3$ ).

Fonte: Autor.

Conforme apresentado na Figura 68, todos os CP obtiveram densidade aparente menor que  $2,514 \text{ g/dm}^3$ , atendendo o método Marshall.

Na Figura 69 são ilustrados os resultados do percentual de volume vazio.

**Figura 69:** Resultados do V.V (%).

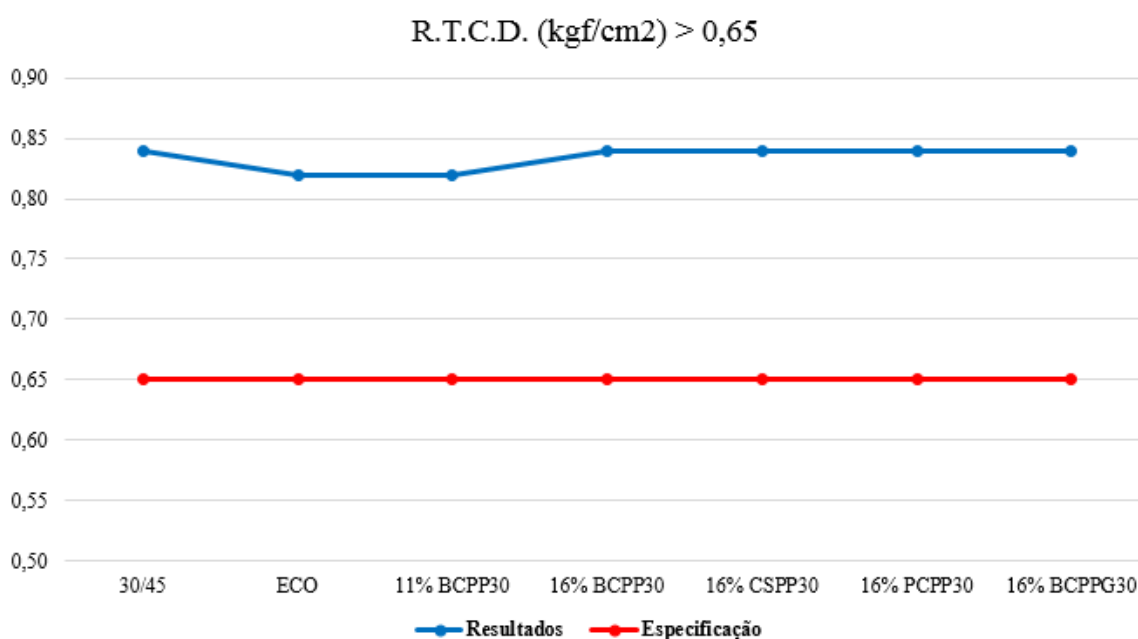
Fonte: Autor.



De acordo com a Figura 69, todos os CP obtiveram volume vazio no intervalo de 3 a 5 %, atendendo a especificação do método Marshall, exceto o CP com 11 % de BCPP<sub>30</sub> de aditivo no CAP que apresentou valor de 5,1 %.

Na Figura 70 são apresentados os resultados da resistência à tração por compressão diametral.

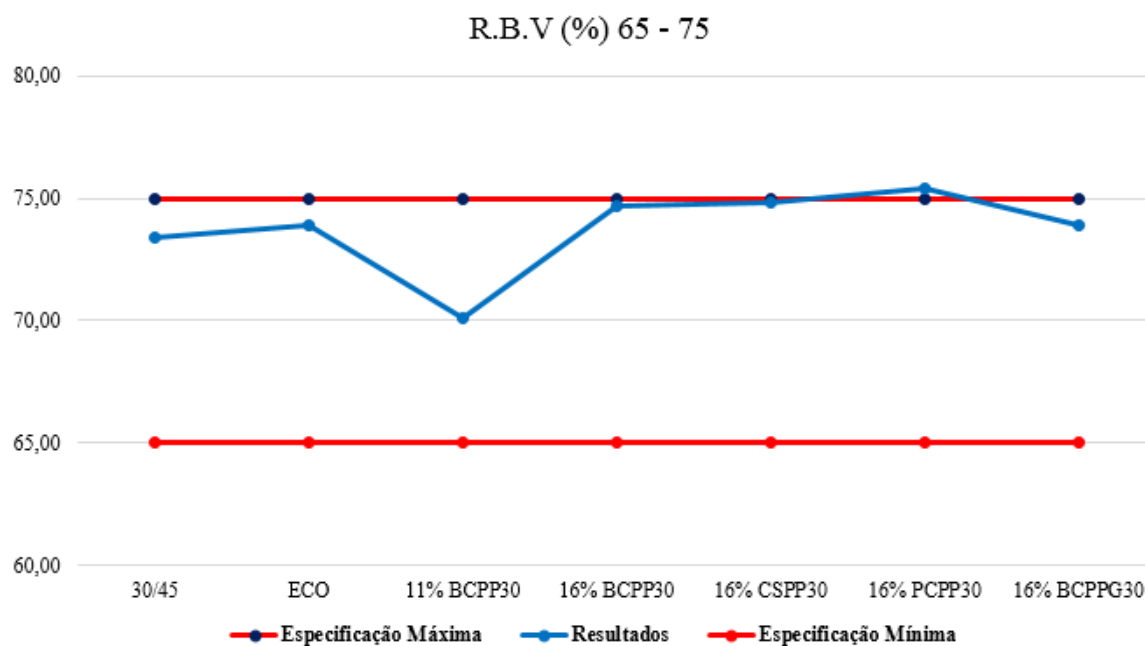
**Figura 70:** Resultados do R.T.C.D. (kgf/cm<sup>2</sup>).



Fonte: Autor.

Conforme ilustrado na Figura 70, todos os CP atenderam as especificações do método Marshall, apresentando uma resistência à tração por compressão diametral maior que 0,65 kgf/cm<sup>2</sup>.

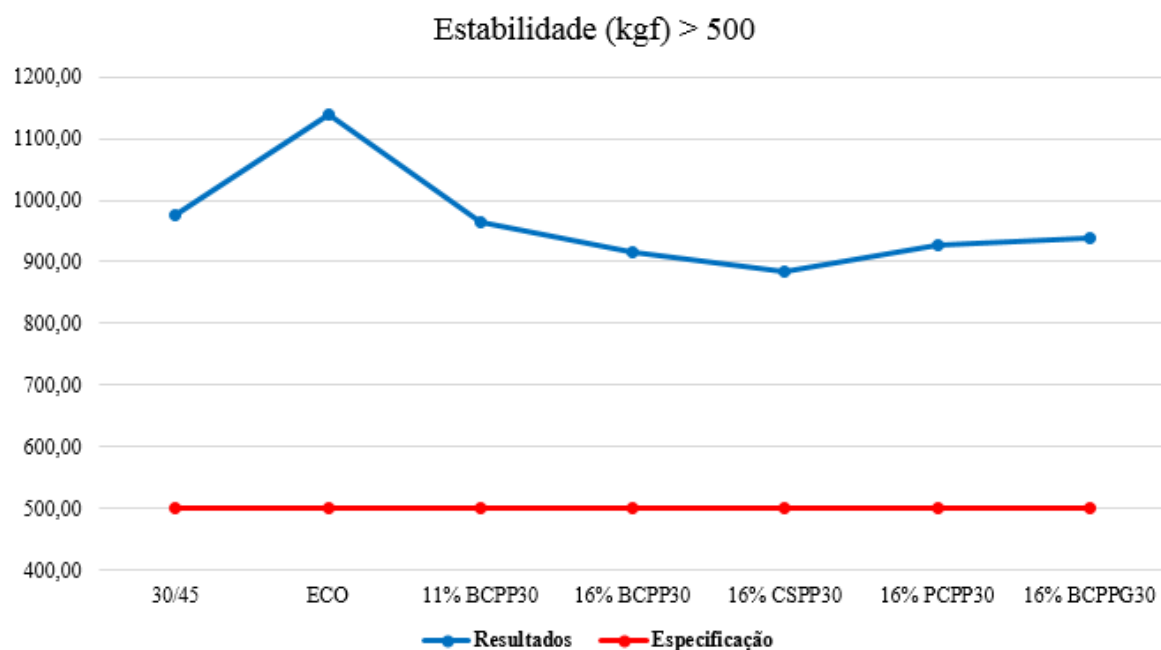
Na Figura 71 são apresentados os resultados em percentual da relação betume vazios.

**Figura 71:** Resultados do R.B.V (%).

Fonte: Autor.

De acordo com a Figura 71, todos os CP obtiveram uma relação betume vazios no intervalo de 65 a 75 %, atendendo o método Marshall, exceto o CP com 16 % de PCPP<sub>30</sub> de aditivo no CAP que apresentou valor de 75,4 %. Segundo os especialistas da engenharia da BT Construções, esse valor de 0,4 % acima do limite máximo, não compromete a aplicação em função da variação ser baixa.

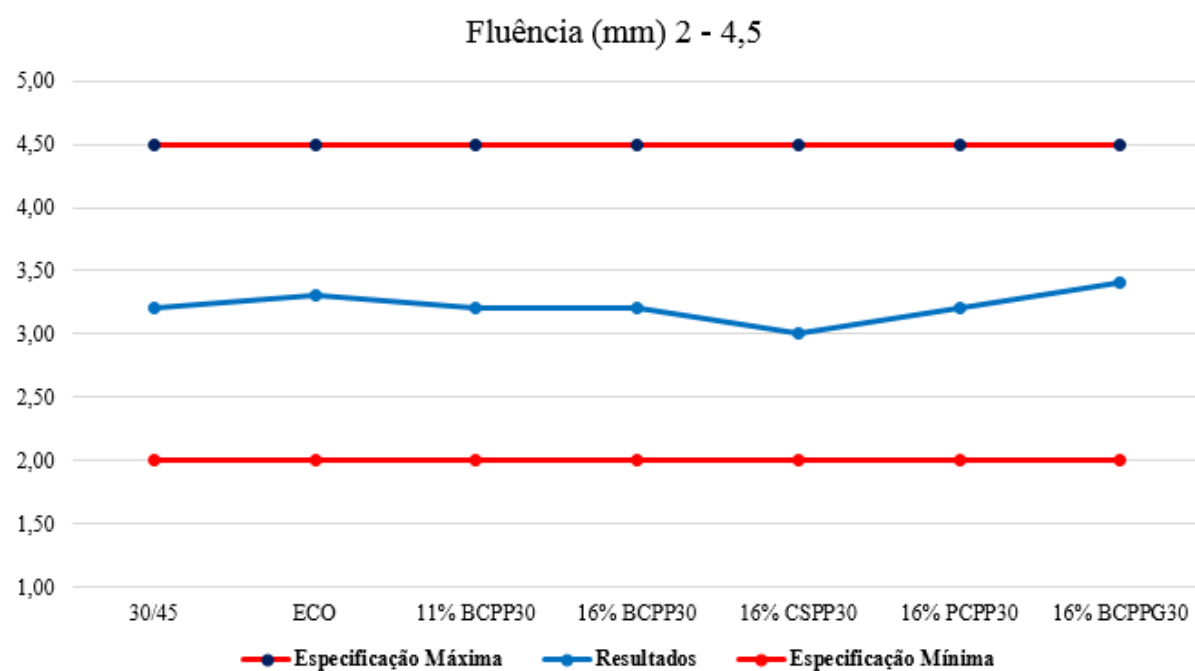
Na Figura 72 é apresentado os resultados da estabilidade Marshall.

**Figura 72:** Resultados da Estabilidade (kgf).

Fonte: Autor.

Conforme ilustrado na Figura 72, todos os CP atenderam o método Marshall, apresentando uma estabilidade maior que 500 kgf.

Na Figura 73 são apresentados os resultados da fluência.

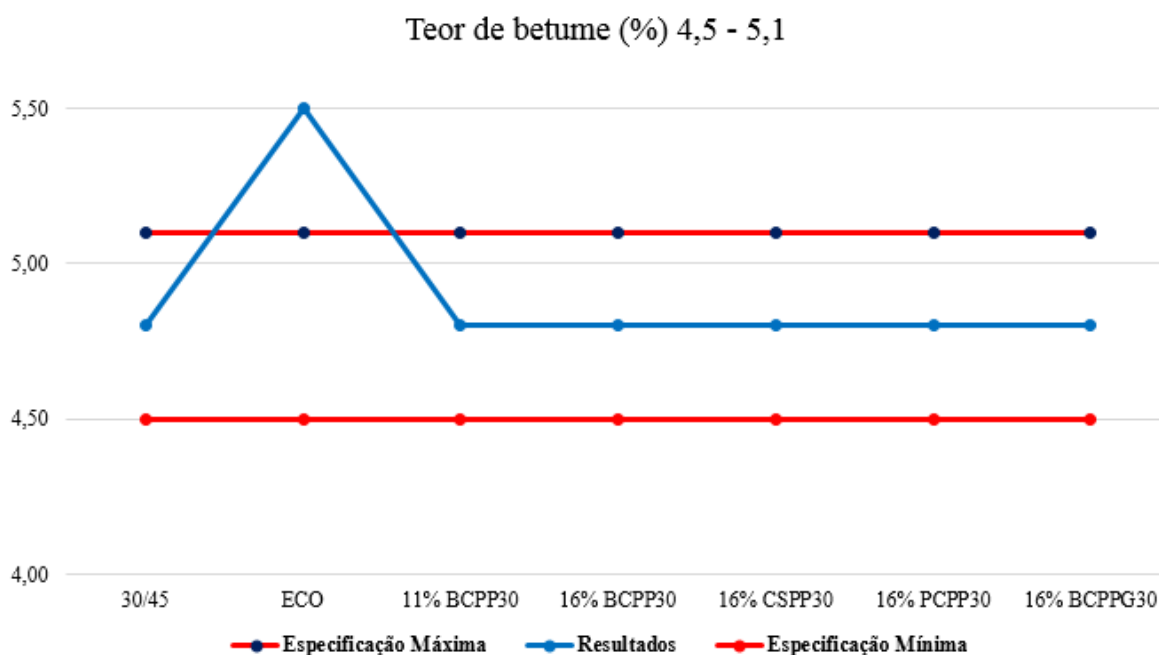
**Figura 73:** Resultados da fluência (mm).

Fonte: Autor.

De acordo com a Figura 73, todos os CP obtiveram fluência no intervalo de 2 a 4,5 mm, atendendo o método Marshall.

Na Figura 74 são apresentados os resultados em percentual do teor de betume.

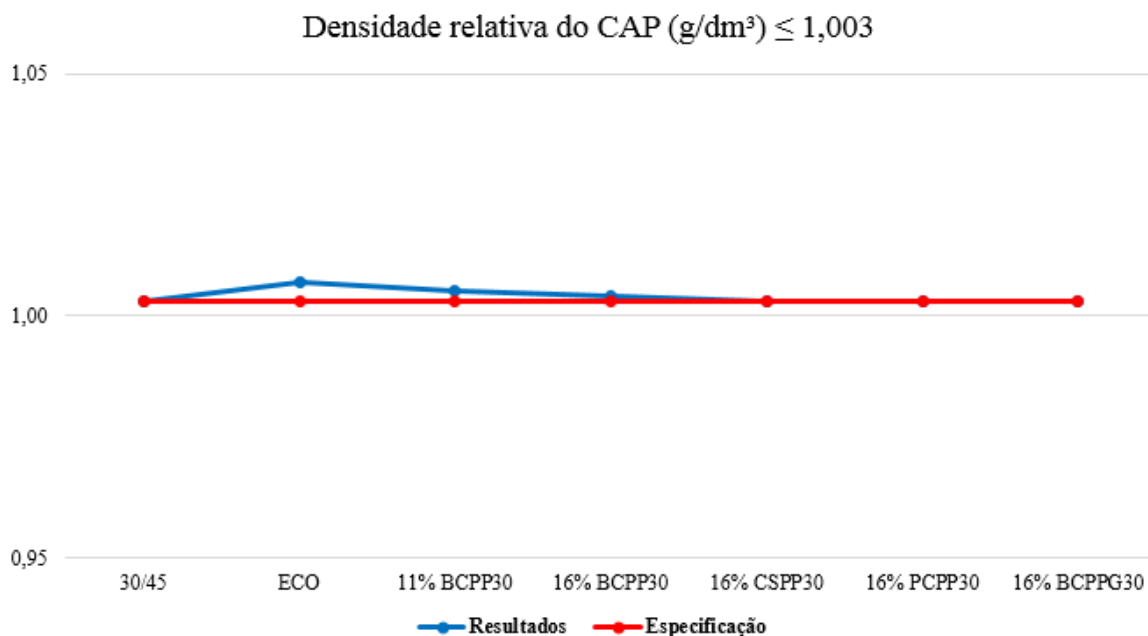
**Figura 74:** Resultados do teor de betume (%).



Fonte: Autor.

De acordo com a Figura 74, todos os CP obtiveram um teor de betume no intervalo de 4,5 a 5,1 %, atendendo o método Marshall, exceto o CP ECO que apresentou valor de 5,5 % (valor acima do máximo). O CP ECO (Ecoflex) foi produzido com adição de borracha em trabalhos prévios realizados pela BT Construções, sendo utilizado nesse trabalho para fins de comparação com os novos aditivos (16% BCPP<sub>30</sub>, 16% PCPP<sub>30</sub>, 16% CSPP<sub>30</sub> e 16% BCPPG<sub>30</sub>).

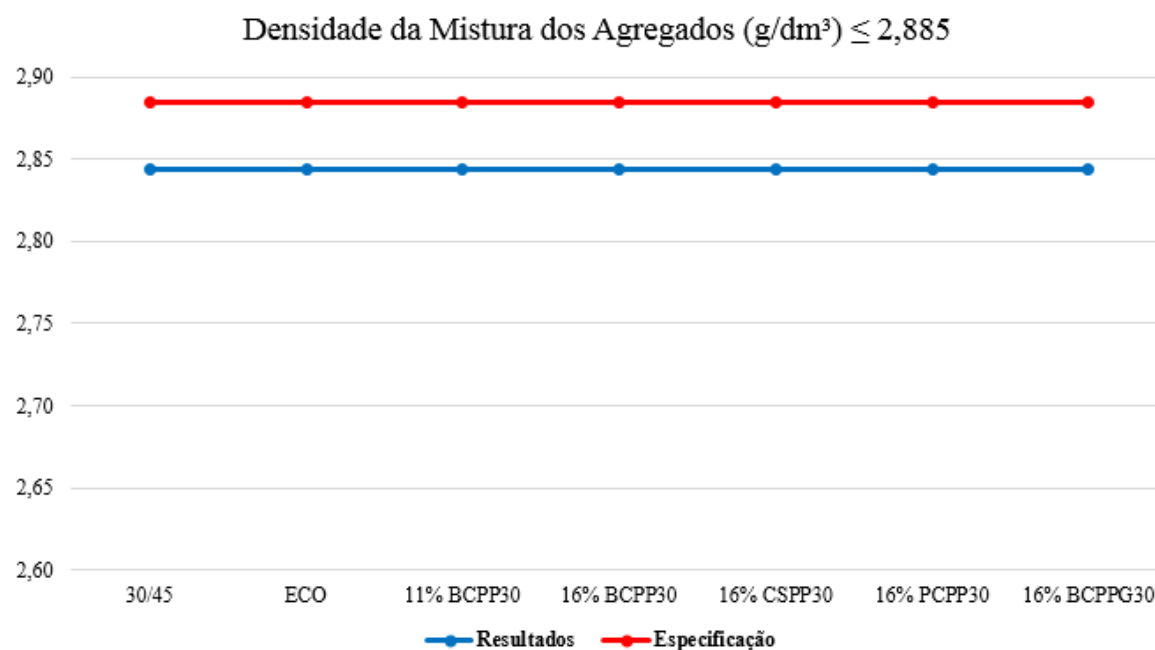
Na Figura 75 são apresentados os resultados da densidade relativa.

**Figura 75:** Resultados da densidade relativa ( $\text{g}/\text{dm}^3$ ).

Fonte: Autor.

Conforme apresentado na Figura 75, todos os CP obtiveram densidade relativa menor que  $1,003 \text{ g}/\text{dm}^3$ , atendendo o método Marshall, exceto o CP ECO que apresentou valor de  $1,007 \text{ g}/\text{dm}^3$  e o CP com 11 % de BCPP<sub>30</sub> de aditivo no CAP que apresentou valor de  $1,005 \text{ g}/\text{dm}^3$ . Segundo os especialistas da Engenharia da BT Construções, esses valores que ficaram acima de  $1,003 \text{ g}/\text{dm}^3$  não compromete a aplicação em função da variação ser baixa.

Na Figura 76 são apresentados os resultados da densidade da mistura dos agregados.

**Figura 76:** Resultados da densidade da mistura dos agregados ( $\text{g}/\text{dm}^3$ ).

Fonte: Autor.

Conforme apresentado na Figura 76, todos os CP obtiveram densidade da mistura dos agregados menor que  $2,885 \text{ g}/\text{dm}^3$ , atendendo o método Marshall.

Das análises comparativas dos dados expostos das Figuras 68 a 76, foi possível observar que a incorporação de aditivos  $\text{BCPP}_{30}$ ,  $\text{PCPP}_{30}$ ,  $\text{CSPP}_{30}$  e  $\text{BCPPG}_{30}$ , nas condições de 16% de m/m, atendem a norma do DNER-ME 043/95 (método Marshall).

## CAPÍTULO 6 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos, foi possível observar que a reação de oxipropilação do material bruto (BC, PC e CS) foi efetiva na produção de um poliol viscoso (BCO, PCO e CSO), passível de ser utilizado na síntese de novos polímeros. Esta reação pode ser considerada como sendo um processo de química verde, uma vez que todo o material que foi adicionado à autoclave foi removido como produto na forma de poliol.

Os resultados de FTIR comprovam que houve a reação de polimerização do BCO, PCO e CSO com o AP gerando os copolímeros tipo poliésteres denominados BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>.

Os ensaios de TGA mostraram que os copolímeros obtidos, BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>, apresentaram aumento de estabilidade térmica em relação ao monômero BCO, PCP e CSO utilizado na sua polimerização.

Os testes de solubilidade mostraram que o BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub> não é solúvel, ou é parcialmente solúvel em solventes com ampla faixa de polaridade, indicando que os BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub> possuem características de um polímero reticulado.

Os materiais polimerizados na forma de BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>, apresentaram grande potencial para serem empregados como aditivo ao CAP convencional, sendo possível utilizar o BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub> como aditivo ao CAP, em função destes materiais possuírem características comparáveis ao CAP.

Os ensaios de caracterização dos asfaltos representados pelos corpos de prova Marshall, mesmo quando o material foi incorporado e diante dos testes de caracterização do corpo de prova montado com o BCPP<sub>30</sub>, PCPP<sub>30</sub>, CSPP<sub>30</sub> e BCPPG<sub>30</sub>, os mesmos atenderam as normas em termos dos parâmetros analisados.

E por fim, trata-se de uma aplicação nobre.

## **CAPÍTULO 7 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS**

- ✓ Fazer teste de aplicação com outras fontes de biomassas;
- ✓ Realizar teste de aplicação com outros anidridos;
- ✓ Realizar ensaios de aplicação do CAP modificado com outras biomassas e anidridos;
- ✓ Fazer ensaios de viscosidade do CAP modificado com os aditivos;
- ✓ Fazer ensaios adicionais de caracterização do Asfalto produzido através da elaboração dos corpos de prova em termos de envelhecimento e desgaste, bem como ensaio de penetração;
- ✓ Realizar ensaios reológicos.



## CAPÍTULO 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 7207:1882: Terminologia e Classificação de Pavimentação. ABNT, 1982.

AGRIMANAGERS. Números atuais da colheita mecanizada de cana-de-açúcar no estado de SP. Disponível em: < <http://www.agrimanagers.wordpress.com/category/energia-renovavel> >. Acesso em: 24 jul. 2015.

ALEMDAR, A., SAIN, M.; Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - wheat straw and soy hulls. Bioresource Technology 99, 1664-1671, 2008.

AMARAL, S. C. (2000) Estudo de misturas densas com agregados do estado do Pará, utilizando asfalto convencional (CAP-40) e asfalto modificado com polímero SBS (Betuflex B 65/60), Dissertação de Mestrado.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim mensal do biodiesel. Disponível em: < [www.anp.gov.br/?dw=8740](http://www.anp.gov.br/?dw=8740) >. Acesso em: 17 dez. 2015.

ARAÚJO, F., SILVA, I.S.V., CASTRO, V. R., PASQUINI, D. Produção e caracterização de copolímeros elastoméricos do tipo poliéster, produzidos com polióis derivados de biomassa, visando sua aplicação em cimento asfáltico de petróleo. In: Anais do XIII Congresso Brasileiro de Polímeros. Realizado em 18 a 22 Outubro 2015. Natal.

BALBO, José Tadeu. Pavimentação Asfáltica: materiais, projeto e restauração, 2007.

BEATRIZ, A; ARAÚJO, Y. J. K.; DE LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. Química Nova, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

BERNUCCI L. B.; MOTTA L. M. G.; et.; Pavimentação Asfáltica: Formação Básica Para Engenheiros. 3. Ed. Rio de Janeiro: Petrobrás, 2008.

BNDES. Banco Nacional de Desenvolvimento. Estudos de Demanda. Disponível em: < [www.bndes.gov.br/arqs/corredorbioceanico/Produto % 204A%20Parte%20IB.pdf](http://www.bndes.gov.br/arqs/corredorbioceanico/Produto%204A%20Parte%20IB.pdf) >. Acesso em: 19 dez. 2013.

BRASKEM. Cana de Açúcar no Brasil. Disponível em: < <http://www.braskem.com.br/site.aspx/Cana-de-Acucar> >. Acesso em: 02 jun. 2015.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira. Disponível em: < [www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/3\\_levantamento2013\\_dez2013.pdf](http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/3_levantamento2013_dez2013.pdf) >. Acesso em: 15 dez. 2015.

COUTO, L.C.; COUTOS, L; WATZLAWICK, L.F.; Câmara, D. Vias de valorização energética da biomassa. Biomassa & Energia, v. 1, n. 1, p. 71-92, 2004.

DNER. Departamento Nacional de Estradas Rodagem. Normas 010/1994 – Cimentos Asfálticos de Petróleo – Determinação do teor de betume, 1994.

DNER. Departamento Nacional de Estradas Rodagem. Normas 043/1995 – Misturas betuminosas a quente – ensaio Marshal, 1995.

DNER. Departamento Nacional de Estradas Rodagem. Normas 382/1999 – Determinação da Recuperação Elástica de Asfálticos Modificados por Polímeros, pelo Método do Ductilometro, 1999.

DNER. Departamento Nacional de Estradas e Rodagem. Normas 387/1999 – Pavimentação: areia asfalto a quente com asfalto polímero – Especificação de material Consulta geral a homepage oficial. Disponível em: <http://ipr.dnit.gov.br/normas/DNER-ES387-99.pdf> > Acesso em: 20 jan. 2014.

DNIT. Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes. Normas 138/2009 - Pavimentos flexíveis - Misturas betuminosas – Determinação da resistência à tração por compressão diametral – Método de ensaio – Especificação de material Consulta geral a homepage oficial. Disponível em: <http://www1.dnit.gov.br/normas/DeterminacaoResistenciaaTracao.pdf> > Acesso em: 16 out. 2015.

DNIT. Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes. Normas 129/2011 - Cimento asfáltico de petróleo modificado por polímero elastomérico – Especificação de material Consulta geral a homepage oficial. Disponível em: [http://ipr.dnit.gov.br/normasmanuaisoutros/downloadcoletanea\\_em.html](http://ipr.dnit.gov.br/normasmanuaisoutros/downloadcoletanea_em.html) > Acesso em: 28 out. 2013.

EBC Agência Brasil. IBGE confirma expectativa de safra recorde em 2015. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2015-03/estimativa-confirmam-safra-recorde-de-1996-milhoes-de-toneladas-em-2015>>. Acesso em: 23 jul. 2015.

FALZETTA, D. Álcool, energia do futuro. Bayer Report, ed. 2005/2006, p. 15-19, Nov. 2006.

FAXINA, A. L.; SÓRIA, M. H. A.; LEITE, L. F. M.; TAHARA, C. S. Efeito do Envelhecimento a curto prazo em asfaltos modificados com Borracha de Pneu e Óleo de Xisto, *Anais do 28º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET*, Florianópolis, Brasil, p. 53-64, 2004.

FERNANDES JR., L.J. & GOUVEIA, L. T., Efeitos da energia de compactação sobre o VAM e o RBV de misturas asfálticas, 18º ENCONTRO DE ASFALTO, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, 2006.

FLAUZINO NETO, W. P. Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando carboximetilcelulose como matriz. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. Monomers polymers and composites from renewable resources. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. (Ed.). *Lignins as components of macromolecular materials*. Amsterdam: Elsevier, 2008. chapter 12, p.273-288.

GOMES, M. M. Introdução aos Polímeros, Elastómeros e Borrachas. Disponível em: <<http://www.rubberpedia.com/borrachas/borrachas.php>>. Acesso em 30 out. 2014.

GONZALEZ, O.; MUÑOZ, M. E.; SANTAMARÍA, A.; GARCÍA-MORALES, M.; NAVARRO, F. J.; PARTAL, P. Rheology and stability of bitumen/EVA blends, *European Polymer Journal*, p. 2365-2372, 2004.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. IBGE confirma safra recorde em 2013 e prevê produção ainda maior em 2014. Disponível em: <<http://saladeimprensa.ibge.gov.br/noticias?view=noticiaid=1&busca=1&idnoticia=2561>> Acesso em: 21 jan. 2014.

LAMONTAGNE, J.; DURRIEU, F.; PLANCHE, J. P.; MOUILLET, V.; KISTER, J. Direct and continuous methodological approach to study the ageing of fossil organic material by infrared microspectrometryimaging: application to polymer modified bitumen, *Analytica Chimica Acta*, p. 241-250. (2001).

LEITE, L. F. M. Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímero, Tese de Doutorado, em 1999.

LEITE, L. F. M. “Curso Básico Intensivo de Pavimentação Urbana – Módulo Básico – Ligantes Asfálticos”. Rio de janeiro, 2003.

LORA, E. E. S.; NASCIMENTO, M. A. R. Geração Termelétrica: Planejamento, Projeto e Operação (Volume 2). Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2 vol., 1296 p., 2004.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. Polímeros. Determinação de Peso molecular e análise térmica. 1ª ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2001. 366p.

MANO, E.B. Introdução a polímeros. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1985.

MANO, E.B. Polímeros, produção e aplicação. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1991.

MARQUES, M. O. ; SILVA NETO, H. F.; TASSO JÚNIOR, L. C.; MARQUES, D; SILVA, J. D. R. Potencial de cultivares tardios de cana-de-açúcar, em relação à produção de bagaço durante o período de safra. In: Congresso Latinoamericano Y Del Caribe de Ingeniería Agrícola, 9 (CLIA) – Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 39 (CONBEA). Vitoria. Anais...Vitoria: INCAPER. 1 CD, 2010.

MENEZES, A. J. *Preparação e caracterização de sistema bifásico monocomponente (SBM) a partir da reação de oxipropilação das Fibras Celulósicas e Amido*. 144f. Tese (Doutorado em Ciências Físico Química)- Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

MOLINA JUNIOR, W. F.; RIPOLI, T. C.; GERALDI, R. N.; AMARAL, J. R. Aspectos econômicos e operacionais do enfardamento de resíduos de colheita de cana-de-açúcar para aproveitamento energético. STAB - Açúcar, Álcool e Subprodutos, v 13, n. 5, p. 28-31, 1995.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C.; *Quim. Nova* 2009, 32, 639.

NASCIMENTO, M. Síntese do Poliéster. Recife: Universidade Federal de Pernambuco. Procedimentos para polimerização. 2010.

NASCIMENTO, B. *Síntese e caracterização do sulfato de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, para aplicação como aditivo na construção civil*. 2010. 143f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

NOVA CANA. Produção de Açúcar no Brasil e no Mundo. Disponível em: <<http://www.novacana.com/cana/producao-cana-de-acucar-brasil-e-mundo>>. Acesso em: 06 jul. 2015.

ODA, S. Análise da Viabilidade Técnica da Utilização de Ligante Asfalto – Borracha em Obras de Pavimentação, Tese (Doutorado) em 2000.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M.; *The Future of Glycerol - New Usages for a Versatile Raw Material*, RSC Publishing: Cambridge, 2008.

PASQUINI, D. ; PIMENTA, M ; FERREIRA, L ; CURVELO, A . Sugar cane bagasse pulping using supercritical CO<sub>2</sub> associated with co-solvent 1-butanol/water. The Journal of Supercritical Fluids **34**, Estados Unidos, v. 34, p. 125-131, 2005.

PELLEGRINI, M. C. Inserção de centrais cogeradoras a bagaço de cana no parque energético do Estado de São Paulo exemplo de aplicação de metodologia para análise dos aspectos locacionais e de integração energética. São Paulo. 167 p. Dissertação (Mestrado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2002.

PIATTI, T.M., RODRIGUES, R.A.F. Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais. Maceió: Editora EDUFAL, 2005.

PINTO, S., Materiais Betuminosos , IME, Departamento de Engenharia de Fortificação e Construção - DE/2, Rio de Janeiro 2004.

PURKAIT, B. S., RAY, D., SENGUPTA, S., KAR, T., MOHANTY, A., MISRA, M.; Isolation of Cellulose Nanoparticles from Sesame Husk. *Industrial Engineering Chemistry Research* 50, 871-876, 2011.

REIZNAUTT, Q. B. Oligômeros de ésteres e poliésteres derivados de epóxi-ésteres do óleo de girassol: Preparação e caracterização química e físico-química. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

ROBERTS, F. L. et al., Hot Mix Asphalt Materials, Mixture Design, and Construction, Napa Research and Education Foundation, Second Edition, Maryland, USA, 1996.

ROMÃO JÚNIOR, R. A. Análise da Viabilidade do Aproveitamento da Palha da Cana de Açúcar para Cogeração de Energia numa Usina Sucroalcooleira. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2009.

ROSA, J. R. Oxipropilação total e parcial de resíduos lignocelulósicos e oxipropilação parcial de celulose bacteriana para produção de polióis e obtenção de material bifásico monocomponente. Tese (Doutorado) Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

SANTANA, H., Manual de Pré-misturados à frio. IBP/Comissão de Asfalto. Rio de Janeiro, RJ, 1993.

SANTIN, I.; SILVA NETO, H. F.; TASSO JÚNIOR, L. C.; MARQUES, D; MARQUES, M. O. Quantificação da energia a partir de cultivares precoces de cana-de-açúcar. In: Congresso Latinoamericano Y Del Caribe de Ingeniería Agrícola, 9 (CLIA) – Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 39 (CONBEA)., 2010. Vitoria. Anais...Vitoria: INCAPER. 1 CD

SANTOS, L. O.; VIEIRA, M. G. A.; Da SILVA, M. A.; BEPPU, M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, v. 47, p. 254-263, 2011.

SENÇO, W. Manual de Técnicas de Pavimentação - Vol-I. São Paulo, PINE, 1997

SENÇO, W. Manual de Técnicas de Pavimentação - Vol-II. São Paulo, PINE, 2001.

SILVA, I. S.V. Utilização da palha e do sabugo de milho como matérias-primas para a produção de poliols através da reação de oxipropilação. Monografia em Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

SOLOMON, O. F.; CIUTA, I. Z. Détermination de la viscosité intrinsèque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 6, p. 683-686, 1962.

SOUZA, M. L. de. Pavimentação rodoviária. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Ed., 1980.

TEIXEIRA, E. M., PASQUINI, D., CURVELO, A. A. S., CORRADINI, E., BELGACEM, M. N., DUFRESNE, A.; Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers* 78, 422–431, 2009.

TOMÉ, L. G. A., SOARES, J. B., LIMA, C. S. Estudo do cimento asfáltico de petróleo modificado pelo terpolímero de etileno-butilacrilato-glicidilmetacrilato. In: Anais do III Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Realizado em 02 a 05 Outubro 2005. Salvador.

TNSUSTENTÁVEL. A força do Biodiesel. Disponível em: < <http://www.tnsustentavel.com.br/biodiesel> >. Acesso em: 19 dez. 2013.

UNICA. União da Indústria da Cana-de-Açúcar. Disponível em: < <http://www.novacana.com/cana/producao-cana-de-acucar-brasil-e-mundo> >. Acesso em: 04 mai. 2015.

VASCONCELOS. Y. Glicerina, resíduo bem-vindo do biodiesel e as pesquisas em destaque. Revista Fapesp, Edição 196, 2012. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/glicerina-residuo-biodiesel-pesquisas-040712.htm> >. Acesso em: 20 dez. 2013.

WANG, Z. X.; ZHUGE, J.; FANG, H.; PRIOR, B. A.; *Biotechnology Advances* 2001, 19, 201.

**APÊNDICE A** – Resultados obtidos pelo método Marshall dos CP CAP 30/45 e Ecoflex  
(Densidade x Vazios x Estabilidade x Fluência).

		<i>Fórmulas</i>	<b>CAP 30/45 Convencional</b>	<b>Ecoflex Borracha</b>
<b>DENSIDADES</b>	Peso ao ar (g)	a	1198,0	1199,5
	Peso imerso (g)	b	718,9	712,3
	Volume (dm³)	c      a - b	479,1	487,2
	Aparente (g/dm³)	d      a/c	2,501	2,462
	Máx. teórica (g/dm³)	e	2,614	2,585
<b>VAZIOS</b>	Vazios (%)	f $\frac{(e-d) \times 100}{e}$	4,3	4,7
	V. C. B (%)	g $\frac{d \times p}{q}$	12,0	13,4
	V. A. M (%)	h      f + g	16,3	18,2
	R. B. V (%)	i      g / h	73,4	73,9
<b>ESTABILIDADE</b>	Leitura	j	433	520
	Fator de correção	k	1,123	1,093
	Leitura corrigida	l      j x k	487	568
	Estabilidade (kgf)	m      l x s	976	1140
<b>FLUÊNCIA</b>	Leitura (mm)	n	4,0	4,2
	Fluência (mm)	o      n x 1,25	3,2	3,3

Fonte: Autor.

**APÊNDICE B** – Resultados obtidos pelo método Marshall dos CP CAP 30/45 e 11% BCPP<sub>30</sub> (Densidade x Vazios x Estabilidade x Fluência).

		<i>Fórmulas</i>	<b>CAP 30/45 Convencional</b>	<b>11% BCPP<sub>30</sub></b>
<b>DENSIDADES</b>	Peso ao ar (g)	a	1198,0	1198,0
	Peso imerso (g)	b	718,9	715,3
	Volume (dm <sup>3</sup> )	c      a - b	479,1	482,8
	Aparente (g/dm <sup>3</sup> )	d      a/c	2,501	2,482
	Máx. teórica (g/dm <sup>3</sup> )	e	2,614	2,614
<b>VAZIOS</b>	Vazios (%)	f $\frac{(e-d) \times 100}{e}$	4,3	5,1
	V. C. B (%)	g $\frac{d \times p}{q}$	12,0	11,9
	V. A. M (%)	h      f + g	16,3	16,9
	R. B. V (%)	i      g / h	73,4	70,0
<b>ESTABILIDADE</b>	Leitura	j	433	433
	Fator de correção	k	1,123	1,109
	Leitura corrigida	l      j x k	487	481
	Estabilidade (kgf)	m      l x s	976	964
<b>FLUÊNCIA</b>	Leitura (mm)	n	4,0	4,0
	Fluência (mm)	o      n x 1,25	3,2	3,2

Fonte: Autor.



**APÊNDICE C** – Resultados obtidos pelo método Marshall dos CP CAP 30/45 e 16% BCPP<sub>30</sub> (Densidade x Vazios x Estabilidade x Fluência).

		<i>Fórmulas</i>	<b>CAP 30/45 Convencional</b>	<b>16% BCPP<sub>30</sub></b>
<b>DENSIDADES</b>	Peso ao ar (g)	a	1198,0	1248,6
	Peso imerso (g)	b	718,9	750,7
	Volume (dm <sup>3</sup> )	c      a - b	479,1	497,9
	Aparente (g/dm <sup>3</sup> )	d      a/c	2,501	2,508
	Máx. teórica (g/dm <sup>3</sup> )	e	2,614	2,614
<b>VAZIOS</b>	Vazios (%)	f $\frac{(e-d) \times 100}{e}$	4,3	4,1
	V. C. B (%)	g $\frac{d \times p}{q}$	12,0	12,0
	V. A. M (%)	h      f + g	16,3	16,1
	R. B. V (%)	i      g / h	73,4	74,7
<b>ESTABILIDADE</b>	Leitura	j	433	433
	Fator de correção	k	1,123	1,055
	Leitura corrigida	l      j x k	487	457
	Estabilidade (kgf)	m      l x s	976	917
<b>FLUÊNCIA</b>	Leitura (mm)	n	4,0	4,0
	Fluência (mm)	o      n x 1,25	3,2	3,2

Fonte: Autor.

**APÊNDICE D** – Resultados obtidos pelo método Marshall dos CP CAP 30/45 e 16% CSPP<sub>30</sub> (Densidade x Vazios x Estabilidade x Fluência).

		<i>Fórmulas</i>	<b>CAP 30/45 Convencional</b>	<b>16% CSPP<sub>30</sub></b>
<b>DENSIDADES</b>	Peso ao ar (g)	a	1198,0	1252,9
	Peso imerso (g)	b	718,9	753,4
	Volume (dm <sup>3</sup> )	c      a - b	479,1	499,5
	Aparente (g/dm <sup>3</sup> )	d      a/c	2,501	2,508
	Máx. teórica (g/dm <sup>3</sup> )	e	2,614	2,614
<b>VAZIOS</b>	Vazios (%)	f $\frac{(e-d) \times 100}{e}$	4,3	4,0
	V. C. B (%)	g $\frac{d \times p}{q}$	12,0	12,0
	V. A. M (%)	h      f + g	16,3	16,0
	R. B. V (%)	i      g / h	73,4	74,8
<b>ESTABILIDADE</b>	Leitura	j	433	420
	Fator de correção	k	1,123	1,049
	Leitura corrigida	l      j x k	487	441
	Estabilidade (kgf)	m      l x s	976	884
<b>FLUÊNCIA</b>	Leitura (mm)	n	4,0	3,8
	Fluência (mm)	o      n x 1,25	3,2	3,0

Fonte: Autor.

**APÊNDICE E** – Resultados obtidos pelo método Marshall dos CP CAP 30/45 e 16% PCPP<sub>30</sub> (Densidade x Vazios x Estabilidade x Fluência).

		<i>Fórmulas</i>	<b>CAP 30/45 Convencional</b>	<b>16% PCPP<sub>30</sub></b>
<b>DENSIDADES</b>	Peso ao ar (g)	a	1198,0	1253,8
	Peso imerso (g)	b	718,9	754,50
	Volume (dm <sup>3</sup> )	c      a - b	479,1	499,3
	Aparente (g/dm <sup>3</sup> )	d      a/c	2,501	2,511
	Máx. teórica (g/dm <sup>3</sup> )	e	2,614	2,614
<b>VAZIOS</b>	Vazios (%)	f $\frac{(e-d) \times 100}{e}$	4,3	3,9
	V. C. B (%)	g $\frac{d \times p}{q}$	12,0	12,0
	V. A. M (%)	h      f + g	16,3	15,9
	R. B. V (%)	i      g / h	73,4	75,4
<b>ESTABILIDADE</b>	Leitura	j	433	440
	Fator de correção	k	1,123	1,050
	Leitura corrigida	l      j x k	487	462
	Estabilidade (kgf)	m      l x s	976	927
<b>FLUÊNCIA</b>	Leitura (mm)	n	4,0	4,0
	Fluência (mm)	o      n x 1,25	3,2	3,2

Fonte: Autor.

**APÊNDICE F** – Resultados obtidos pelo método Marshall dos CP CAP 30/45 e 16% BCPPG<sub>30</sub> (Densidade x Vazios x Estabilidade x Fluência).

		<i>Fórmulas</i>	<b>CAP 30/45 Convencional</b>	<b>16% BCPPG<sub>30</sub></b>
<b>DENSIDADES</b>	Peso ao ar (g)	a	1198,0	1239,1
	Peso imerso (g)	b	718,9	744,1
	Volume (dm <sup>3</sup> )	c      a - b	479,1	495,0
	Aparente (g/dm <sup>3</sup> )	d      a/c	2,501	2,503
	Máx. teórica (g/dm <sup>3</sup> )	e	2,614	2,614
<b>VAZIOS</b>	Vazios (%)	f $\frac{(e-d) \times 100}{e}$	4,3	4,23
	V. C. B (%)	g $\frac{d \times p}{q}$	12,0	12,0
	V. A. M (%)	h      f + g	16,3	16,2
	R. B. V (%)	i      g / h	73,4	73,9
<b>ESTABILIDADE</b>	Leitura	j	433	440
	Fator de correção	k	1,123	1,065
	Leitura corrigida	l      j x k	487	469
	Estabilidade (kgf)	m      l x s	976	940
<b>FLUÊNCIA</b>	Leitura (mm)	n	4,0	4,2
	Fluência (mm)	o      n x 1,25	3,2	3,4

Fonte: Autor.

**APÊNDICE G** – Consolidação dos Resultados do Ensaio Marshall.

	<b>CAP 30/45 Convecional</b>	<b>Ecoflex Borracha</b>	<b>11% BCPP<sub>30</sub></b>	<b>16% BCPP<sub>30</sub></b>	<b>16% CSPP<sub>30</sub></b>	<b>16% PCPP<sub>30</sub></b>	<b>16% BCPPG<sub>30</sub></b>	<b>Norma Marshall</b>
Densidade Aparente (g/dm <sup>3</sup> )	2,501	2,462	2,482	2,508	2,508	2,511	2,503	≤ 2,514
V.V (%)	4,3	4,7	5,1	4,1	4,0	3,9	4,2	3 - 5
R.T.C.D. (kgf/cm <sup>2</sup> )	0,84	0,82	0,82	0,84	0,84	0,84	0,84	> 0,65
R.B.V (%)	73,4	73,9	70,1	74,7	74,8	75,4	73,9	65 – 75
Estabilidade (kgf)	976	1140	965	917	884	927	940	> 500
Fluência (mm)	3,2	3,3	3,2	3,2	3,0	3,2	3,4	2 - 4,5
Teor de betume (%)	4,8	5,5	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,5 - 5,1
Densidade relativa do CAP (g/dm <sup>3</sup> )	1,003	1,007	1,005	1,004	1,003	1,003	1,003	≤ 1,003
Densidade da Mistura dos Agregados (g/dm <sup>3</sup> )	2,844	2,844	2,844	2,884	2,884	2,884	2,884	≤ 2,885

Fonte: Autor.