



AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE CAL, CIMENTO E RESÍDUO DE EVA NO ENVELHECIMENTO DO LIGANTE ASFÁLTICO

Jeovanesa Régis Carvalho¹
Rita Flávia Régis Queiroz²
Adriano Elísio de Figueirêdo Lopes Lucena³
Antonio Leomar Ferreira Soares⁴
Adriano Elísio de Figueirêdo Lopes Lucena⁵

RESUMO

O fenômeno do envelhecimento leva a modificações nas características do ligante asfáltico, ocasionando em redução da vida útil dos revestimentos asfálticos. Para reduzir o efeito desse processo e garantir um maior ciclo de vida dos pavimentos, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar a influência da adição de modificadores no envelhecimento do ligante. O ligante asfáltico convencional (CAP 50/70) foi modificado com adição de resíduo de EVA proveniente da confecção de calçados, cal e cimento nos teores de 2,0%, 3,0%, 4,0% e 5,0%, e então submetido ao procedimento de envelhecimento à curto prazo RTFO que simula o efeito das etapas de usinagem e mistura, responsáveis por cerca de 80% do envelhecimento total do ligante. O processo de envelhecimento foi avaliado através da variação de massa no procedimento RTFO, ensaio de penetração e ponto de amolecimento, comparando os ligantes puro e modificados e os efeitos dos diferentes modificadores. Os resultados mostraram maior rigidez e resistência ao envelhecimento dos ligantes modificados. Os melhores resultados de resistência ao envelhecimento foram apresentados para a adição de 4,0% de cal, contudo buscando dar uma destinação adequada ao resíduo de EVA e com base nos resultados desse estudo o teor de 2,0% de EVA apresentou um bom desempenho, além de ser uma alternativa ambientalmente adequada para destinação do resíduo.

Palavras-chave: Ligante, asfalto, envelhecimento.

INTRODUÇÃO

O modo rodoviário é a principal forma de deslocamento de pessoas e mercadorias no Brasil. O pavimento deve proporcionar agilidade nos deslocamentos, conforto, economia e segurança, e todos esses elementos dependem da condição em que o pavimento se encontra. Em locais onde as pistas de rolamento estão em boas condições os usuários deslocam-se com

¹ Doutoranda do Curso de **Engenharia Civil e Ambiental** da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, jeovanesaregis@gmail.com;

² Mestranda do Curso de **Engenharia Civil e Ambiental** da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, flaviarq18@gmail.com;

³ Doutor pelo Curso de **Engenharia de Processos** da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, lucenafb@uol.com.br;

⁴ Mestre pelo Curso de **Engenharia Civil e Ambiental** da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, antonioleomar@msn.com.

⁵ Professor orientador: Doutor pelo Curso de **Engenharia de Processos** da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, lucenafb@uol.com.br.



segurança ao longo do percurso, contudo a má condição da superfície de rolamento do pavimento compromete o tempo e a segurança ao longo do percurso. Os defeitos dos pavimentos decorrem da má execução durante o processo construtivo, das cargas elevadas para as quais não foi projetado e das temperaturas (CRAVO, 2016).

O desafio dos projetos de pavimento é a obra de engenharia deve ser capaz de sustentar as solicitações de carga, assim o ligante asfáltico deve ser adequado para as demandas estruturais e do clima local. O asfalto, assim como outros materiais, é afetado pela presença de oxigênio, radiação ultravioleta e por variações na temperatura (Edwards et al., 2005). Dentre as diversas causas do envelhecimento a principal é a oxidação, que faz com que os grupos polares se associem formando micelas de alto peso molecular, os asfaltenos.

O envelhecimento do ligante asfáltico ocorre em três etapas: a primeira e de maior impacto é a usinagem, responsável por cerca de 60% do envelhecimento total; a segunda ocorre durante a estocagem, transporte, espalhamento e compactação, representando 20% do envelhecimento e a última ocorre ao longo da sua vida útil devido às condições ambientais, sendo responsável por 20% do envelhecimento total sofrido pelo asfalto (SILVA, 2011). Assim as etapas iniciais são responsáveis por cerca de 80% do envelhecimento do ligante asfáltico e isso se deve às elevadas temperaturas que é submetido, esse processo é denominado envelhecimento à curto prazo. Para estudar o envelhecimento à curto prazo do ligante foi desenvolvido o ensaio Rolling Thin Film Oven Test (RTFO) que simula o envelhecimento por oxidação e evaporação.

A adição de modificadores ao ligante asfáltico vem sendo realizada em busca de novos materiais que proporcionem melhorias físicas, químicas e reológicas ao ligante asfáltico tradicional, promovendo maior durabilidade, levando a uma maior resistência às defomações permanentes e ao efeito do envelhecimento. Surgem então os asfaltos modificados que apresentam propriedades superiores aos Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAP), nesse cenário a modificação por polímeros têm se mostrado eficaz em diversas pesquisas realizadas (POLACCO, 2004; LUCENA, 2005; BRINGEL, 2007; SOBREIRO, 2014; GAMA, 2018) e também apresentam melhor desempenho em campo.

Esse estudo busca avaliar o comportamento do ligante asfáltico com a adição de EVA (Etileno Acetato de Vinila) aditivo de natureza polimérica, cal e cimento para comprovação dos benefícios desse materiais na mitigação dos efeitos do envelhecimento.



METODOLOGIA

Materiais

O Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) utilizado na pesquisa e classificado por penetração como um CAP 50/70, mais utilizado no Nordeste, foi doado pela empresa Rocha Cavalcante de Campina Grande – PB.

O resíduo de Etileno Acetato de Vinila (EVA) utilizado nesta pesquisa foi proveniente da confecção de palmilhas de calçados de uma fábrica de calçados da cidade de Campina Grande - PB. O material foi fornecido em pedaços e colado em um filme de material sintético. O resíduo foi descolado manualmente do material sintético e cortado em tamanhos menores para ser levado ao moinho para obter a distribuição de tamanho desejada. A cal utilizada foi a Super Cal MEGAÓ e o cimento utilizado foi o Poty CP IV – 32 RS – RRAA, obtidos no comércio de Campina Grande – PB.

Métodos

Caracterização física do CAP puro e modificado

Os ensaios realizados para a caracterização física do cimento asfáltico de petróleo (CAP) puro e modificado foram: Ensaios de penetração e ponto de amolecimento. Na Tabela 1 são apresentadas as normas adotadas para os ensaios de caracterização física das amostras do CAP puro e modificado.

Tabela 1: Ensaios de caracterização do ligante asfáltico

Ensaio	Método
Penetração	DNIT 155/2010
Ponto de amolecimento	DNIT 131/2010

Rolling Thin Film Test (RTFO)

Com a finalidade de verificar o aumento da resistência ao envelhecimento das amostras de CAP modificadas (EVA, cal e cimento) quando comparada à amostra de CAP puro, foi realizado o procedimento Rolling Thin Film Test (RTFO). O procedimento RTFO simula o envelhecimento à curto prazo decorrente da usinagem, transporte, mistura e compactação da mistura asfáltica. O envelhecimento à curto prazo RTFO foi realizado na temperatura de $163 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ em uma estufa giratória (Figura 5) capaz de manter firmemente presos oito



frascos de vidro na horizontal, em cada frasco foram adicionados 35g de ligante asfáltico recebendo injeções de ar em uma vazão de 4000 ± 200 ml/min e apresentou duração de 85 minutos. O procedimento de RTFO é regido pela norma *American Society for Testing and Materials* – ASTM D2572-97(2010) e, depois de concluído foram realizados novamente os ensaios de caracterização do CAP para verificar o efeito do envelhecimento nos ligantes modificados.

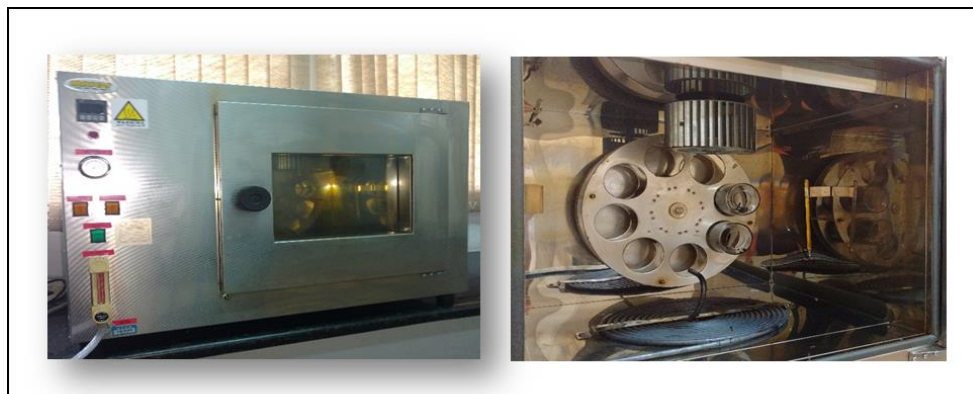


Figura 1: Ensaio de RTFO

A sequência de ensaios realizada foi : mistura do ligante asfáltico com os modificadores, ensaio de Penetração e Ponto de Amolecimento, foi então realizado o envelhecimento à curto prazo RTFO e repetidos os ensaios. É importante destacar que foram estudados os teores de 2,3,4 e 5% dos modificadores para as misturas CAP+Cal, CAP +EVA e CAP + Cimento.

Mistura do CAP com os aditivos

Para a mistura do CAP com os aditivos EVA, CAL e cimento foi utilizado um agitador mecânico FISATOM, Modelo 72. O CAP foi inicialmente aquecido a uma temperatura de 160°C , e então foram adicionados o EVA, a cal e o cimento em teores de 2, 3, 4 e 5% do total, a mistura foi agitada em 544 rotações por minuto (rpm), durante 2 horas (ALENCAR, 2005). Os componentes foram misturados com agitação frequente, tomando-se cuidado para não exceder a temperatura e o tempo de reação.



REFERENCIAL TEÓRICO

Ligante asfáltico

O asfalto é uma mistura de hidrocarbonetos derivados do petróleo, cujo principal componente é o betume. O uso do asfalto em pavimentação é um dos mais importantes entre todas as suas aplicações, e isso se deve ao fato de ser um material aglutinante resistente com alta adesividade, proporcionando forte união dos agregados e permitindo flexibilidade controlável. Na busca de desenvolver alternativas que melhorem o alto custo de manutenção das estradas brasileiras e ainda aprimore a qualidade do pavimento, foram elaboradas novas tecnologias que visam solucionar essas questões e ainda assegurar uma vida útil maior aos pavimentos. Os polímeros atuam como modificadores do ligante asfáltico principalmente nas suas propriedades reológicas devido a interações químicas polímero-asfalto que ocorrem e por ser um componente de alto peso molecular (JIN et al., 2002). Os ligantes modificados apresentam propriedades viscoelásticas superiores ao CAP convencional, proporcionando maior estabilidade ao material do revestimento (GONZALEZ et al., 2004).

Envelhecimento de ligantes asfálticos

Envelhecimento de um ligante asfáltico pode ser definido como sendo o processo de endurecimento que este sofre durante a estocagem, usinagem, aplicação e em serviço, responsável pela alteração de suas propriedades físicas, químicas e reológicas que causam um aumento na sua consistência (TONIAL, 2001).

Segundo Silva (2005), o envelhecimento de um ligante asfáltico ocorre principalmente em três etapas: Fabricação da mistura ligante asfáltico e agregado pétreo (usinagem): o ligante é aquecido a altas temperaturas (160°C-180°C) na presença de oxigênio, sob a forma de película fina para entrar em contato com o agregado aquecido. Após esta etapa o ligante já não possui as mesmas características de saída da refinaria. No espalhamento e compactação: o ligante asfáltico está em constante contato com o oxigênio e sob altas temperaturas. E também na exposição ambiental ao longo da vida útil: o ligante está sujeito a temperaturas mais baixas, não ultrapassando 60-70°C na superfície do revestimento, porém este continua a envelhecer devido às condições climáticas e, indiretamente, a solicitação do tráfego de veículos.

Portanto cerca de 80% do envelhecimento total sofrido pelo ligante asfáltico durante toda a vida útil de um revestimento ocorre durante a usinagem e aplicação da mistura asfáltica, o que vem a enfatizar o apurado controle que se deve ter com as temperaturas de



industrialização das misturas asfálticas. Segundo Petersen et al. (1993), as três principais causas do envelhecimento do ligante asfáltico seriam: perda de componentes oleosos por volatilização (evaporação de componentes voláteis, a qual depende da temperatura e condição de exposição); mudanças na composição por reação com oxigênio atmosférico e efeitos tixotrópicos (mudança de viscosidade). O envelhecimento pode resultar no desenvolvimento e/ou aceleração de vários tipos de problemas, tais como trincamento e fratura por fadiga, trinca térmica e deterioração devido ao desgaste e à umidade, esforços que podem levar à falência da estrutura do pavimento (MORILHA JUNIOR, 2004).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Variação de massa

O procedimento de envelhecimento à curto prazo simula o processo oxidativo do ligante asfáltico devido à usinagem, aplicação e compactação da mistura asfáltica. Assim através desse procedimento é obida a variação de massa das amostras, além de ser essencial para prever o envelhecimento nos demais ensaios.

A perda de massa das amostras indica a sensibilidade do material ao calor e injeções de ar do processo que levam à redução de massa da amostra, o que implica em alterações na composição e propriedades reológicas do material, como elevação da rigidez e viscosidade (CRAVO, 2016). Na Figura 8 são apresentados os resultados de variação de massa (%) dos ligantes puro e modificaos.

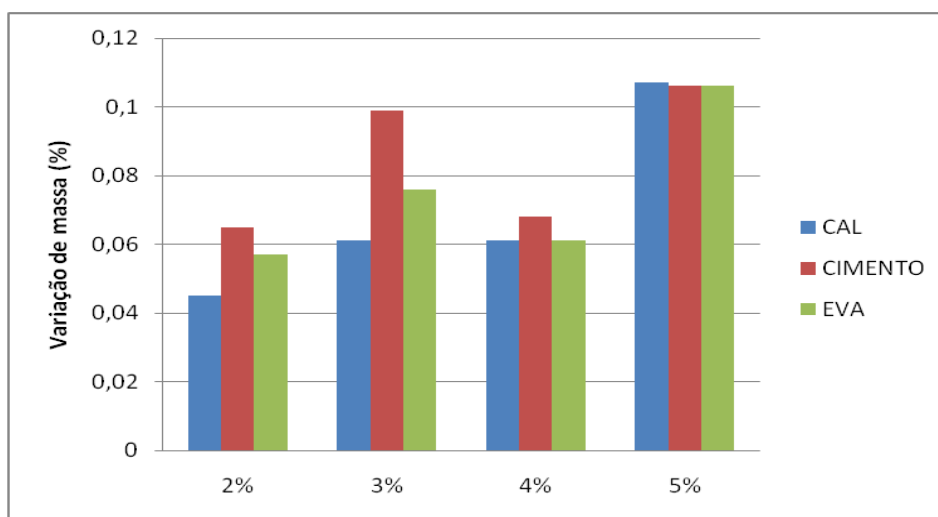


Figura 8: Variação de massa

Dentre as amostras modificaos, a utilização de cal foi a que apresentou as menores variações de massa em todos os teores estudados. Esse parâmetro é um indicativo da menor



susceptibilidade ao envelhecimento do ligante asfáltico. Contudo, para todos os modificadores utilizados essa variação foi pequena, obedecendo o critério estabelecido pela ANO n° 19/2005 que estabelece a perda de massa máxima de 0,5% para ligantes puros.

Caracterização do CAP

- **Ensaio de penetração**

Os resultados do ensaio de Penetração, para os ligantes puro e modificados antes e após o envelhecimento são apresentados na Figura 9.

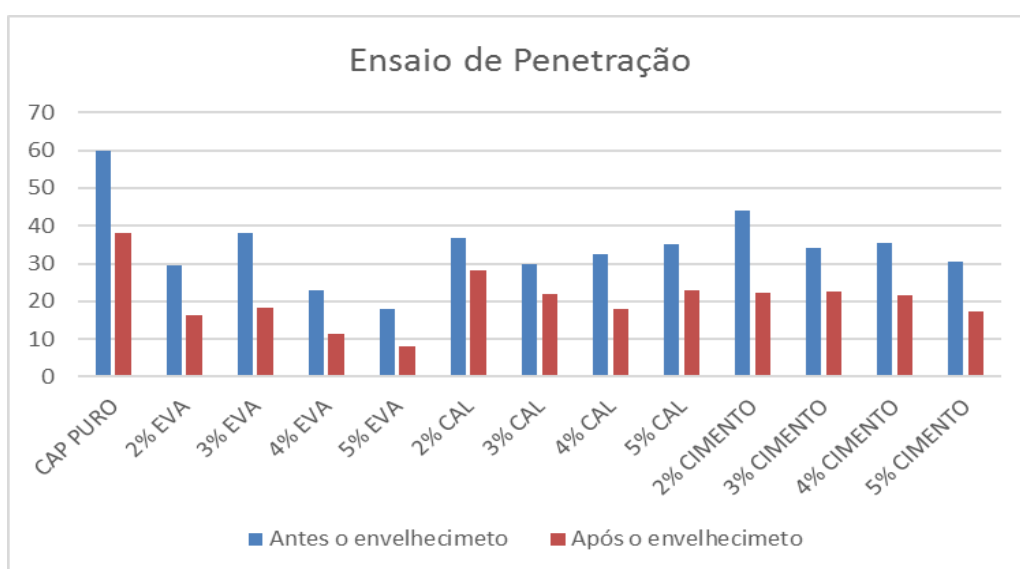


Figura 9: Resultados de penetração

O CAP em seu estado puro foi caracterizado segundo a sua consistência através do ensaio de penetração em 50/70, o que representa que a penetração média na amostra esteve entre a faixa entre 50 e 70 décimos de milímetro. À medida que houve o acréscimo do teor de EVA incorporado no ligante asfáltico, foi possível perceber a diminuição da penetração, oscilando apenas no teor de 3%, que ocorreu um pequeno aumento em consideração aos demais. Consequentemente, esse aumento da consistência do CAP indica maior rigidez e empiricamente maior resistência à deformação permanente. O teor de 5% de EVA se apresentou o teor ótimo dentre os estudados, com menor valor de penetração e maior rigidez.

Na mistura do CAP com a cal, à medida que houve o acréscimo do teor de cal também houve diminuição nos valores de penetração. A redução mais significativa ocorreu para o teor de 3% de cal, com uma penetração média de 30 décimos de milímetros antes do envelhecimento e 21,83 após. Já na mistura com o cimento, o melhor resultado obtido foi no



teor de 5% de cimento, com uma penetração média de 30,6 décimos de milímetros antes do envelhecimento e 17,4 após. Comparando todos os aditivos foi possível perceber que melhores resultados correspondem ao CAP modificado com EVA e cal, para os teores de 5% de EVA e 3% de cal.

O limite dos valores de penetração estabelecido pela ANP nº 19/2005 é entre 50 e 70 décimos de milímetro, que classificam o próprio ligante utilizado nessa pesquisa. O resultado do CAP convencional atendeu ao critério, contudo os CAPs modificados não se enquadram no intervalo, pois reduziu a penetração além do previsto, mas não comprometeu sua utilização. Após o envelhecimento RTFO, conforme já esperado houve redução nos valores de penetração para todos os teores, indicando maior rigidez em virtude da oxidação da amostra durante o procedimento. De acordo com Bulovatic et al. (2014) se deve à elevação dos asfaltenos no ligante envelhecido, assim como modificação da sua composição química.

Ao comparar os resultados antes e após o envelhecimento, é obtida a penetração retida, que indica quanto a penetração após o envelhecimento representa da penetração inicial. Através desse parâmetro é avaliada a sensibilidade do ligante asfáltico ao envelhecimento, e portanto a Resolução ANP nº19/2005 estabelece o valor mínimo de 55% para esse parâmetro. Os valores Porcentagem de Penetração Retida (PPR) indicam a maior ou menor sensibilidade do asfalto ao envelhecimento, e os resultados para as amostras ensaiadas são apresentados na Figura 9.

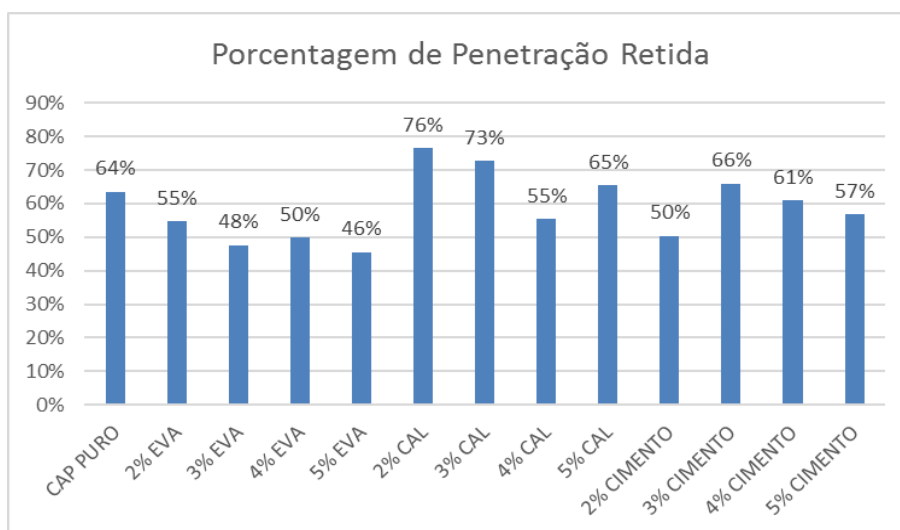


Figura 9: Resultados de Porcentagem de Penetração Retida - PPR

Através dos resultados de PPR percebe-se que alguns teores do EVA (3 %; 4%; 5%) não atenderam a especificação da norma, assim como o teor de 2% de cimento. Dentre os resultados destaca-se a cal, reduzindo a sensibilidade do ligante ao envelhecimento para todos



os teores estudados, com destaque para os teores de 2 e 3% de cal incorporadas. Avaliando a rigidez em conjunto com o envelhecimento, o teor de 4% de cal apresentou os melhores resultados.

Ponto de Amolecimento

Os resultados de Ponto de Amolecimento, para os ligantes puro e modificados antes e após o envelhecimento RTFO são apresentados na Figura 10.

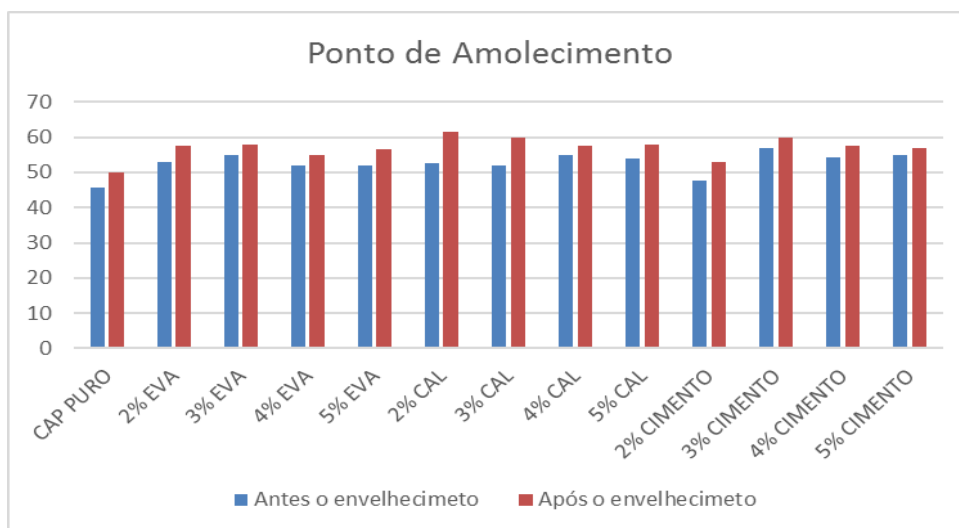


Figura 10: Resultados do Ponto de Amolecimento

O ponto de amolecimento antes do envelhecimento para a amostra de CAP puro foi de 45,75°C e 50°C após. Comparando com o CAP puro, pôde-se observar um aumento da temperatura em todos os teores de 2,3,4 e 5% dos aditivos de EVA, cal e cimento adicionados ao ligante.

Para a mistura com EVA, a máxima temperatura foi identificada no teor de 3%, chegando a atingir 55°C antes o envelhecimento e 58°C após. Já na mistura com cimento seu máximo ocorreu no teor de 3%, atingindo 57°C antes e 60°C após.

O melhor resultado obtido foi para o aditivo de cal, pois apresentou as maiores temperaturas em todos os teores. As máxima temperatura observadas foram nos teores de 2% e 3% de CAL, chegando a 52,5°C antes do envelhecimento e 61,5°C depois para 2%, e para 3% antes do envelhecimento a temperatura foi de 52°C e depois foi de 60°C.

Desta forma, percebeu-se que os resultados obtidos em função dos teores de cimento, Cal e EVA incorporados ao CAP ocorreram como o esperado, ou seja, devido à elevação do ponto de amolecimento foi ocasionado o aumento da viscosidade, o que representa um aumento da resistência ao acúmulo da deformação permanente das misturas modificadas.



A Resolução da ANP nº19/2005 estabelece a temperatura mínima de 46°C para o ponto de amolecimento na condição normal, e todas as amostras ensaiadas atenderam ao limite. Após o envelhecimento limita-se a variação do ponto de amolecimento a 8 °C. Os resultados de variação de Ponto de Amolecimento são apresentados na Figura 11.

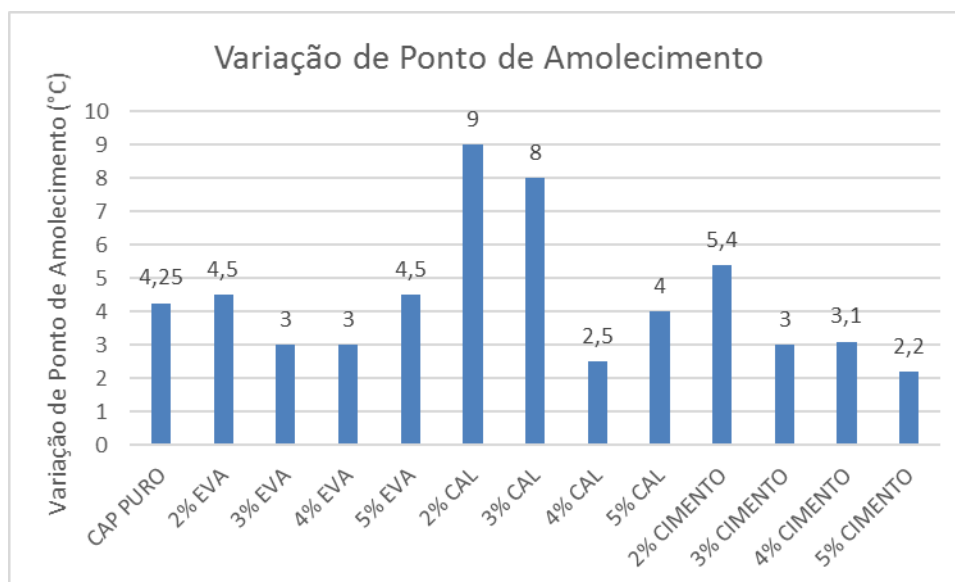


Figura 11: Variação de Ponto de Amolecimento

À partir dos resultados observa-se que o único teor que não se enquadrou no limite normativo foi o teor de 2% cal. A menor variação do ponto de amolecimento é um indicativo de menor susceptibilidade ao envelhecimento, os melhores resultados observados foram dos teores de 4% de cal adicionada ao ligante asfáltico e 5% de cimento. De forma geral, a maior parte dos ligantes modificados apresentaram menor variação de ponto de amolecimento em relação ao ligante convencional, demonstrando o efeito benéfico desses modificadores.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através do estudo dos processos oxidativos que causam envelhecimento nas misturas asfálticas pode-se obter subsídios para estudos mecânicos, químicos e reológicos que apresentam modelagem mais próxima com o que ocorre em campo. É essencial para qualquer estudo avaliar o envelhecimento, pois é um fator inerente a qualquer material. O envelhecimento à curto prazo do ligante asfáltico que ocorre durante a usinagem, estocagem, mistura e aplicação é responsável por cerca de 80% do envelhecimento total do material, perfeitamente estudado pelo ensaio de RTFO.



A incorporação dos modificadores EVA, cal e cimento resulta em um ligante asfáltico mais consistente e rígido, conforme foi comprovado pelos ensaios de penetração (apresentaram menores valores de penetração) e ponto de amolecimento (apresentaram maiores temperaturas de ponto de amolecimento). Dentre os modificadores estudados os que levaram à maiores resistências foram os teores de 5% de EVA e 3% de cal.

O envelhecimento foi avaliado através da Variação de massa, Porcentagem de Penetração Retida – PPR e Variação do Ponto de Amolecimento. Através da análise dos resultados, o teor de 4% de cal foi o que apresentou maior resistência ao envelhecimento. Portanto, avaliando em conjunto as propriedades de rigidez em conjunto com resistência ao envelhecimento o melhor desempenho foi obtido para amostra de ligante asfáltico com adição de 4% de cal.

Contudo, analisando também que o EVA é um resíduo perigoso (Classe I), assim o descarte precisa ser revisto devido à periculosidade desse material. A utilização do EVA na modificação do ligante asfáltico pode ser vista como um alternativa adequada e viável do ponto de vista econômico. Dentre os teores estudados o de 2% de EVA apresentou bom desempenho em relação à rigidez e resistência ao envelhecimento.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE PETRÓLEO – ANP. N°19. Especificações dos produtos derivados de petróleo, gás natural e biocombustíveis, 2005.

ALENCAR, Ana Ellen V. (2005). **Estudo das propriedades do cimento asfáltico de petróleo modificado por copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA)**. Dissertação (mestrado). Departamento de Química Orgânica e Inorgânica. Universidade Federal do Ceará.

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

BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M. G.; CERATTI, J. A. P.; et al., 2006, *Pavimentação Asfáltica: Formação Básica para Engenheiros*, 1ª Edição PETROBRAS/ABEDA, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BRINGEL, R. M. **Estudo Químico e Reológico de Ligantes Asfálticos Modificados por Polímeros e Aditivos**. 2007. 174 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

CRAVO, M. C. C. **Efeitos do envelhecimento térmico e fotoquímico em ligantes asfálticos, mástique e matriz de agregados finos**. 2016. 280 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

CNT, C.N. dos T. (2018). Pesquisa CNT de Rodovias 2018: Relatório Gerencial.

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

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



Edwards, Y.; Tasdemir, Y.; Isacson, U. Rheological Effects of Commercial Waxes and Polyphosphoric Acid in Bitumen 160/220 - Low Temperature Performance. *Fuel*, vol. 85, p.989-997, 2006.

EDWARDS, Y., TASDEMIR, Y., ISACSSON, U. Rheological effects of commercial waxes and polyphosphoric acid in bitumen 160/220 – low temperature performance. *Fuel*, v.85. 2005.

Edwards, Y.; Tasdemir, Y.; Isacson, U. Rheological Effects of Commercial Waxes and Polyphosphoric Acid in Bitumen 160/220 - Low Temperature Performance. *Fuel*, vol. 85, p.989-997, 2006.

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

JIN , H.; GAO, G.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; SUN, K.; FAN, Y., 2002, "Improved Properties of Polystyrene-Modified Asphalt Through Dynamic Vulcanization", *Polymer Testing*, v.21,p.633-640.

LUCENA, M. C. C. **Caracterização química e reológica de asfaltos modificados por polímeros**. 2005. 163f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

MORILHA JUNIOR, A. **Estudo sobre a ação de modificadores no envelhecimento dos ligantes asfálticos e nas propriedades mecânicas e de fadiga das misturas asfálticas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

PETERSEN, J.C., BRANTHAVER, J.F., ROBERTSON, R.E., HARNSBERGER, P.M., DUVALL, J.J., ENSLEY, E.K.. Effects of physicochemical factors on oxidation kinetics. *Transportation Research Record*, 1391, Washington, 1993.

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

SOBREIRO, F. P. **Efeito da adição de ácidos fosfóricos no comportamento reológico de ligantes asfálticos puros e modificados com copolímero SBS**. 2014. 346 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Transportes). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

SILVA, L . S., **Contribuição ao Estudo do Envelhecimento de Ligantes Asfálticos. Influência da adição de polímeros e comportamento frente a radiação UV**. Tese de Doutorado. UFRGS, 2005.

SILVA, J.P.S; **Avaliação dos efeitos de produtos rejuvenescedores em misturas asfálticas**. Tese de Doutorado em Engenharia Civil, Brasília-DF, 145f. Universidade de Brasília, , 2011.