

INFLUÊNCIA DO ELVALOY NA MODIFICAÇÃO DE CIMENTOS ASFÁLTICOS ORIUNDOS DE PETRÓLEOS BRASILEIROS

Luisa Gardênia Alves Tomé

Cícero de Souza Lima

Jorge Barbosa Soares

Maria da Conceição Cavalcante Lucena

Departamento de Eng. de Transportes

Universidade Federal do Ceará

Ana Ellen Valentim de Alencar

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica

Universidade Federal do Ceará

RESUMO

Asfaltos modificados pelo terpolímero Elvaloy estão sendo utilizados na construção de rodovias no Ceará por já ter sido comprovado os efeitos melhorados dos polímeros nos asfaltos. O objetivo deste trabalho é estudar os asfaltos oriundos de petróleo brasileiros quanto às propriedades químicas e reológicas previstas nas mais novas especificações asfálticas. Os efeitos resultantes da incorporação do Terpolímero Elvaloy aos asfaltos nas propriedades químicas e reológicas também são avaliados. Os resultados mostraram que o Elvaloy modificou as propriedades reológicas dos asfaltos, evidenciado por um aumento na viscosidade e uma mudança no comportamento de fluido Newtoniano que os asfaltos possuem a altas temperaturas. Observou-se que certos parâmetros utilizados para asfaltos puros devem ser alterados quando adicionamos polímeros, como, por exemplo, as temperaturas de compactação e usinagem. A espectroscopia na região do infravermelho mostrou que os asfaltos modificados tornaram-se mais resistentes ao envelhecimento oxidativo durante a usinagem.

ABSTRACT

Asphalts modified with the terpolymer Elvaloy are being used in the construction of roadways in the state of Ceará, since its improving effects have been verified elsewhere. The objective of the present study is to investigate asphalt binders produced from Brazilian crudes with respect to their chemical and rheological properties present in modern specifications, as well as the effects of incorporating the referred polymer in the above mentioned properties. The results have shown that Elvaloy modifies the rheological properties of the asphalts, which is evidenced by an increase in the viscosity and a change in the Newtonian behavior of asphalts at high temperatures. It was observed that certain parameters used for pure asphalts need to be changed when the polymer is added, such as compaction and mixture temperatures. The spectrography in the infrared region has indicated that the modified asphalts become more resistant to oxidative aging during mixture.

1. INTRODUÇÃO

Os petróleos de base naftênica (pesados) são os mais adequados à produção de cimento asfáltico de petróleo (CAP). Enquadram-se nesta categoria o Boscan e o Bachaquero da Venezuela, Fazenda Alegre (FA) e Fazenda Belém (FB) do Brasil. A auto-suficiência na produção de petróleo alcançada pela Petrobras em 2005 levou a substituição de petróleos estrangeiros (Bachaquero e Boscan), tradicionalmente utilizados na produção de asfaltos para suprir as regiões Norte e Nordeste do Brasil, por petróleos brasileiros como, por exemplo, o petróleo do campo Fazenda Alegre no Espírito Santo e o petróleo Fazenda Belém no Ceará. A qualidade dos CAP's produzidos no país é regulamentada pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) sendo avaliados parâmetros empíricos na sua grande maioria. Existem estudos (Leite, 1999; Lucena, 2005) que buscam avaliar os CAPs por parâmetros químicos e reológicos, diferenciando então CAPs classificados numa mesma faixa de penetração porém quimicamente diferentes. A partir de julho de 2005, entretanto, entrarão

novamente em vigor as especificações para os cimentos asfálticos baseadas em classificação por penetração e não mais por viscosidade (Leite, 2004). Alguns avanços foram observados nesta nova especificação considerando-se que são levados em conta os ensaios no viscosímetro Brookfield, ensaios de envelhecimento simulado em estufa RTFOT e verificação de mudanças ocorridas após o RTFOT. Alguns destes novos ensaios fazem parte das especificações Superpave que foram propostas em um programa estratégico de pesquisas rodoviárias nos Estados Unidos na década de 90 e adotadas internamente no Cenpes/Petrobras por serem consideradas como a metodologia mais apropriada para a avaliação do desempenho dos materiais asfálticos.

Os cimentos asfálticos de petróleo são constituídos de 90 a 95% de hidrocarbonetos e 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais – vanádio, níquel e ferro) através de ligações covalentes. A composição química é bastante complexa, sendo dependente do cru e do processo de refino (Sidclei, 2004). O envelhecimento, como é denominado este 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 é manuseado e pelo nível de intemperização ao qual está submetido no pavimento. Ocorre durante a estocagem, a usinagem, o transporte, o manuseio, a aplicação e a vida de serviço do CAP, acarretando aumento da sua consistência (Cortizo *et al.*, 2004). 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. Com isso torna-se possível prever as alterações que os asfaltos sofrerão ao longo do tempo e, assim, selecionar o tipo adequado de material de forma mais racional (Faxina *et al.*, 2004).

A adição de polímeros ao CAP tende a melhorar suas propriedades viscoelásticas proporcionando maior estabilidade ao material do revestimento (Gonzalez *et al.*, 2004). Em relação ao CAP, asfaltos modificados por polímeros reduzem a susceptibilidade térmica e a deformação permanente causados pela alta frequência de cargas e tráfego, aumentando assim, a vida útil dos pavimentos em serviço (Lamontagne *et al.*, 2001).

Recentemente foi desenvolvido um polímero reativo para modificar quimicamente o asfalto, designado terpolímero de etileno, butilacrilato e glicidilmetacrilato comercializado como Elvaloy. O Elvaloy é um Terpolímero Elastomérico Reativo (RET) projetado especificamente para o asfalto modificado. O desenvolvimento desse polímero se deu a partir de 1988, quando as companhias Chevron (petrolífera) e DuPont (química) se uniram em um esforço conjunto para desenvolver um novo polímero modificador de asfalto que pudesse ser facilmente incorporado, resultando em um produto fácil de trabalhar, cujas propriedades viscoelásticas seriam similares as de asfaltos modificados com outros polímeros já utilizados (Copolímeros de Estireno Butadieno – SB). A grande vantagem deste modificador é que o produto obtido é estocável, pois ocorre reação química entre o polímero e o asfalto. Não existem muitos estudos mostrando as melhorias observadas com a utilização do Elvaloy no asfalto, entretanto já foi realizado um projeto pelo DNIT para construção de um grande trecho na BR-116 no Ceará com o asfalto modificado por Elvaloy. O Elvaloy é um terpolímero cuja composição é diferente dos elastômeros formados por blocos de estireno - butadieno. Como o próprio nome indica, ele é um

“terpolímero”, ou seja, é um polímero formado por três monômeros diferentes, sendo eles a coluna de etileno, o n-butil Acrilato e o glicidilmetacrilato.

No seu nome também há a palavra “reativo”, pois por sua distribuição química, este polímero pode reagir quimicamente com os asfaltenos do asfalto para formar um composto inseparável. A molécula de asfaltenos possui mais de um grupo carboxila formando uma rede química. O Terpolímero Elvaloy reage quimicamente com este grupo carboxila formando um éster aromático. Nota-se que a reação entre o Terpolímero e o asfaleno se dá através do monômero Glicidilmetacrilato. Esta é uma reação de adição e, portanto, não gera sub-produtos como vapor d’água ou gases voláteis (Polacco *et al.*, 2004).

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Determinação da Viscosidade Brookfield

O líquido viscoso ideal, segundo a lei de Newton é aquele que quando submetido a uma tensão cisalhante (τ) escoar, sofrendo deformação irreversível a uma taxa de cisalhamento (dy/dt), através de uma relação linear e constante denominada de coeficiente de viscosidade (η) ou simplesmente viscosidade. Os líquidos que obedecem a essa lei são denominados líquidos Newtonianos. Para tempos de carregamento muito longos e temperaturas elevadas, acima de 100°C (Leite, 1999), os CAPs apresentam comportamento de líquido viscoso Newtoniano.

A viscosidade Brookfield dos cimentos asfálticos é determinada a partir do torque necessário para aplicar uma dada rotação a uma haste (*spindle*), com dimensões padronizadas, imersa em uma amostra de CAP na temperatura de ensaio desejada. O conceito de viscosidade é relativo à resistência ao escoamento. A força por unidade de área (τ), requerida para produzir o escoamento é proporcional a taxa de cisalhamento (dy/dt) conforme mostrado na equação 1.

$$\tau = \eta \, dy/dt \quad (1)$$

Em geral, a viscosidade de um fluido depende do tamanho, da forma e da natureza química de suas moléculas. Em líquidos que tendem a associar-se, a viscosidade é anormalmente elevada.

2.2. Temperatura de Compactação e Usinagem

Historicamente, valores de viscosidade têm sido usados para calcular temperaturas de mistura e compactação. A compactação Marshall utiliza viscosímetros capilares ou cinemática para medições de viscosidades desde 1940. Neste sistema, o CAP deve ser aquecido para produzir uma viscosidade cinemática de 170 ± 20 centistokes (cSt) e 280 ± 30 centistokes para temperatura de compactação e usinagem (TCU), respectivamente (ASTM D1559, 1989). Esses valores são muito utilizados na metodologia AASTHO TP4 (1997) que estabelece o valor de $0,17 \pm 0,02$ Pascal.segundo (Pa.s) para a viscosidade na temperatura de usinagem (TU) e $0,28 \pm 0,03$ Pa.s para a viscosidade na temperatura de compactação (TC). O método Superpave (SHRP, 1994) e as novas especificações utilizam o viscosímetro rotacional para medições de viscosidades a altas temperaturas (ASTM D4402, 1987). Neste procedimento, para o cálculo de TCU, no mínimo dois pontos devem constar em um gráfico de viscosidade em função da temperatura com o comportamento linear. Está descrita no ASTM D2493 (1995) a metodologia de confecção destes gráficos.

Usando limites de valores de viscosidades, facilmente é encontrado o valor de TCU. (Lucena *et al.*, 2004b).

As TCUs dos asfaltos modificados obtidas a partir de gráficos de viscosidade *versus* temperatura são superiores às necessárias para garantir recobrimento dos agregados durante a usinagem e compactação das misturas. Este fenômeno acarretou um estudo por parte do *National Cooperative Highway Research Program* denominado NCHRP 9-10, que por quatro anos desenvolveu várias metodologias de análise de asfalto modificado por polímeros, entre elas, a de determinação da viscosidade a cisalhamento zero (zero shear-ZSV) com a finalidade de estimar corretamente as temperaturas de mistura e compactação de asfaltos modificados não-Newtonianos.

3. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é estudar os CAPs produzidos na Petrobras/Lubnor oriundos de petróleos brasileiros quanto às propriedades reológicas utilizando-se de ensaios que fazem parte das novas especificações brasileiras, assim como avaliar os efeitos resultantes da modificação dos cimentos asfálticos por incorporação do terpolímero de Elvaloy nas propriedades reológicas e químicas dos CAPs. Os ensaios realizados visam a obtenção de parâmetros aplicados em situações nas quais o asfalto é submetido quando utilizado na pavimentação. A viscosidade dinâmica foi utilizada para calcular a temperatura de compactação e usinagem dos asfaltos e um estudo de envelhecimento simulado em estufa de filme fino rotativo (RTFOT), seguido da caracterização estrutural por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), foi utilizado para um melhor entendimento das reações que ocorrem neste processo oxidativo.

4. MATERIAS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. CAPs

CAPs 50/60 processados na Lubnor por destilação a vácuo e oriundos de petróleo da Fazenda Alegre e Fazenda Belém. As amostras foram denominadas FA e FB, respectivamente.

4.1.2. Terpolímero de Elvaloy

O terpolímero de Elvaloy foi fornecido pela Dupont na forma sólida.

4.1.3. Ácido Polifosfórico

Alguns modificadores ácidos, em especial o ácido polifosfórico, melhoram a susceptibilidade térmica dos CAPs (Leite *et al.*, 2004). Esse catalisador foi usado na mistura do CAP modificado a 0,22% de porcentagem em peso de CAP e tem fórmula química $(\text{HPO}_3)_n$.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação de Misturas Asfálticas

As misturas foram realizadas no Laboratório de Mecânica dos Pavimentos (LMP) da Universidade Federal do Ceará (UFC) utilizando-se um agitador mecânico de marca

Fisaton acoplado a um termômetro de controle de temperatura e a uma manta aquecedora da mesma marca. O CAP puro foi aquecido até uma temperatura de 190°C e agitado com rotação de 500 rpm (rotações por minuto) por cerca de 10 minutos para ser homogeneizado. Em seguida, adicionou-se o terpolímero a uma rotação de 1500 rpm durante 1,5 horas, finalizando com a adição do catalisador (ácido fosfórico) na proporção de 0,22% (percentagem em peso de CAP), mantendo essa rotação por 60 minutos. As misturas dos CAPs Fazenda Alegre e Fazenda Belém com 3% do polímero Elvaloy foram denominadas de FAELV e FBELV, respectivamente.

4.2.2. Viscosidade Brookfield

A viscosidade Brookfield foi determinada conforme a ASTM D4402 (1987) nas seguintes temperaturas: 135, 150 e 175°C a diferentes taxas de cisalhamento. Utilizou-se o viscosímetro Brookfield modelo DVII+ acoplado a um controlador de temperatura Thermosel.

4.2.3. Temperatura de Compactação e Usinagem

As temperaturas de compactação e usinagem foram determinadas utilizando a viscosidade Brookfield conforme ASTM D2493 (1985), nas temperaturas de 135, 150 e 175°C. Foram utilizadas as rotações de 20rpm com suas respectivas taxas de cisalhamento e tensão de cisalhamento para as temperaturas estudadas.

4.2.4. Estudo do Envelhecimento dos Asfaltos

O condicionamento das misturas foi efetuado por meio dos ensaios de envelhecimento de *Rolling Thin Film Oven* (RTFOT) em conformidade com a norma ASTM D 2872 (1997). Os condicionamentos se dão pela exposição de uma película fina de ligante, com massa total de $35 \pm 0,5$ g, em frasco padronizado, a um jato de ar com vazão de 4000 ± 200 mL/s, durante 85, 105 e 135 minutos à temperatura de $163 \pm 0,5$ °C.

A análise da composição química do CAP foi realizada através de espectroscopia de infravermelho a partir da análise *Fourier transform infrared* (FTIR). A partir dessa análise foram monitoradas as bandas referentes aos produtos formados na simulação do envelhecimento oxidativo durante o processo de usinagem, e também o desaparecimento ou aumento de algumas bandas referentes a grupamentos envolvidos nestas reações (Silva *et al.*, 2004). Dos espectros de infravermelho foram calculados índices funcionais como índices de carbonila e sulfóxidos. A partir dos espectros de infravermelho, obtidos no módulo ATR, de amostras provenientes da estufa RTFOT em diferentes tempos de envelhecimento (0, 85, 105 e 135 minutos) foram calculadas as áreas corrigidas de algumas bandas de absorção utilizando-se o programa IR Solution, versão 1.04 (2002) do fabricante Shimadzu. Os índices foram calculados pela razão da área da absorção do índice procurado e área total das absorções. Foi considerada a absorção em 1030 cm^{-1} para os sulfóxidos e as absorções na faixa de $1635\text{ a }1700\text{ cm}^{-1}$ (representada por 1700 cm^{-1}) para as carbonilas. A área total foi calculada conforme mostra a equação (2).

$$\Sigma A = A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1376} + A_{1030} + A_{864} + A_{814} + A_{748} + A_{720} + A_{(2920, 2860)} \quad (2)$$

5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

5.1. Viscosidade Brookfield

A viscosidade, conceituada como resistência ao escoamento, é usada para avaliar a trabalhabilidade dos CAPs sob temperaturas elevadas. O comportamento dos CAPs modificados a temperatura de 135°C está demonstrado na Figura 1. Observou-se que o terpolímero de Elvaloy aumentou a viscosidade absoluta dos CAPs alterando as suas propriedades reológicas, sendo que este aumento foi consideravelmente mais acentuado no CAPFB modificado com 3% de Elvaloy.

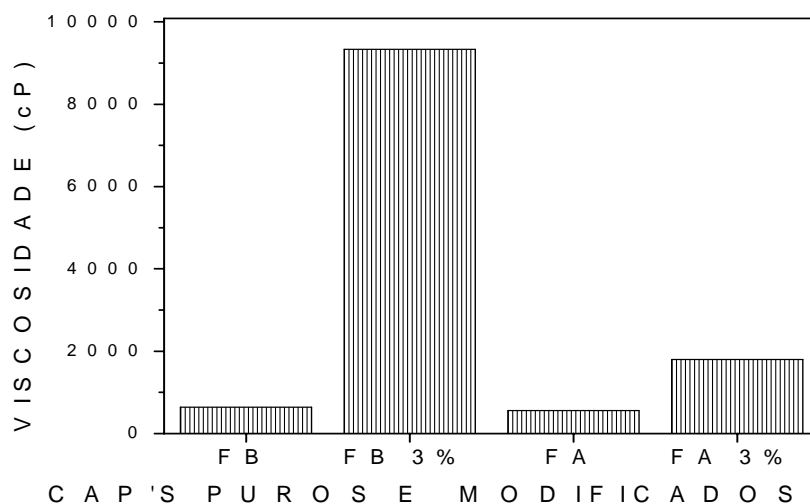


Figura 1: Viscosidade dos CAPs FA, FB, FBELV e FAELV a 135°C.

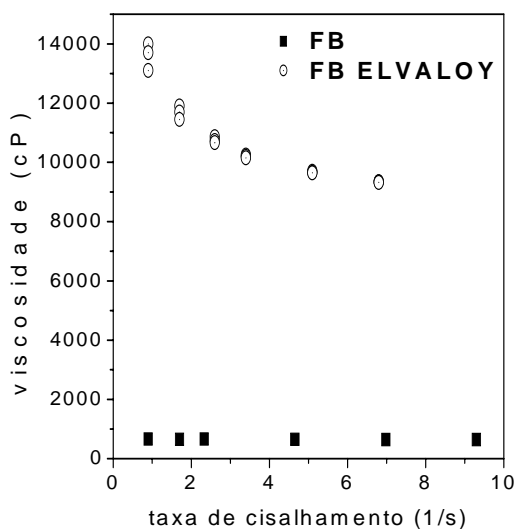


Figura 2a: Gráfico Viscosidade *versus* Taxa de Cisalhamento para o CAP FBELV.

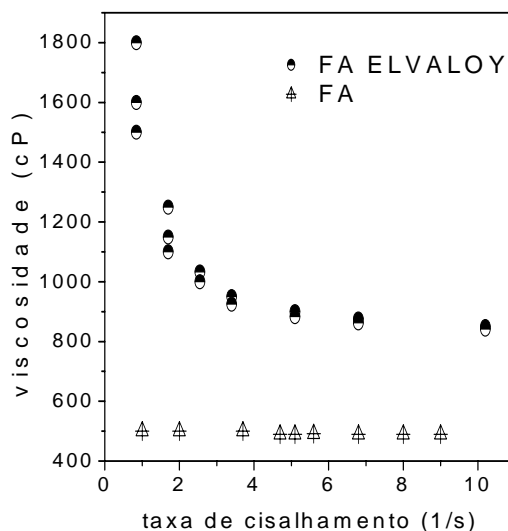


Figura 2b: Gráfico Viscosidade *versus* Taxa de Cisalhamento para o FAELV.

O comportamento Newtoniano que os CAPs apresentam a altas temperaturas (>100°C) foi modificado quando se adicionou o Elvaloy, pois a viscosidade variou com a taxa de cisalhamento para as amostras de asfalto modificado pelo terpolímero (Figuras 2a e 2b).

5.2. Temperatura de Compactação e Usinagem

Os dados calculados de TCUs baseados no método ASTM D2493 podem ser observados nas Figuras 3a, 3b, 4a e 4b. Para o FAELV foram observados valores de temperatura de compactação e usinagem um pouco maiores em relação ao CAP puro (Figuras 3a e 3b).

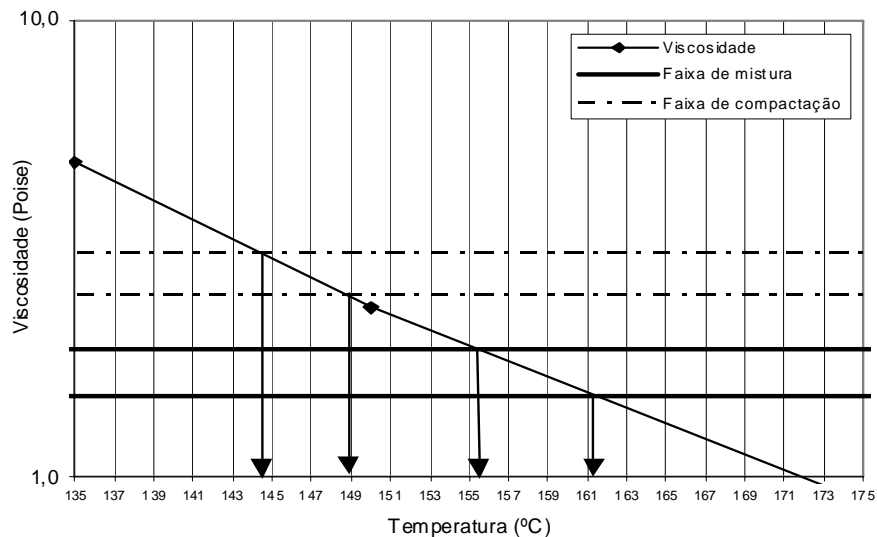


Figura 3a: Temperatura de Compactação e Usinagem do FA.

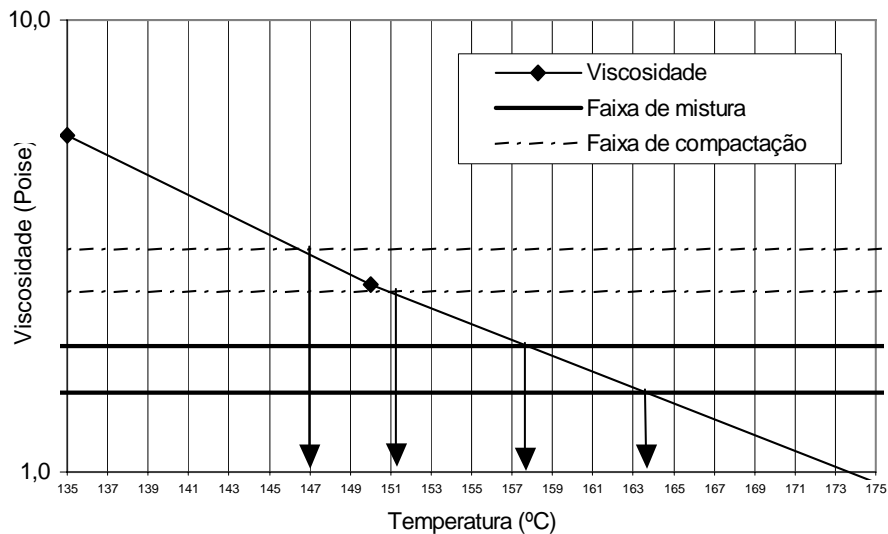


Figura 3b: Temperatura de Compactação e Usinagem do FAELV

Para o CAP FB (Figuras 4a e 4b) foram observados resultados bastante elevados. Os asfaltos modificados apresentaram valores muito elevados de TCU, o que era esperado. O cálculo da TCU de asfaltos modificados pela curva logarítmica de viscosidade em função da temperatura não é recomendável visto que os asfaltos modificados não são newtonianos que é a condição necessária para que possa ser aplicado a equação matemática destes

gráficos. Valores acima do recomendado para as TCUs pode apresentar riscos operacionais bem como degradação química do CAP.

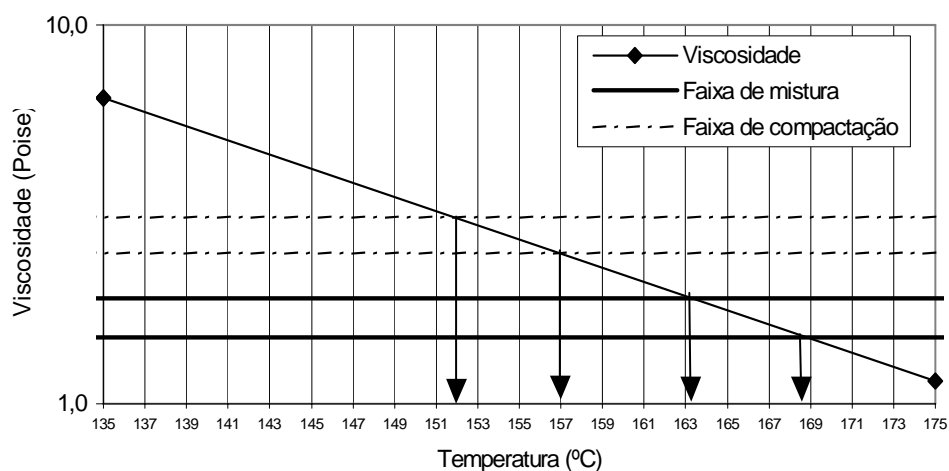


Figura 4a: Temperatura de Compactação e Usinagem do CAP FB.

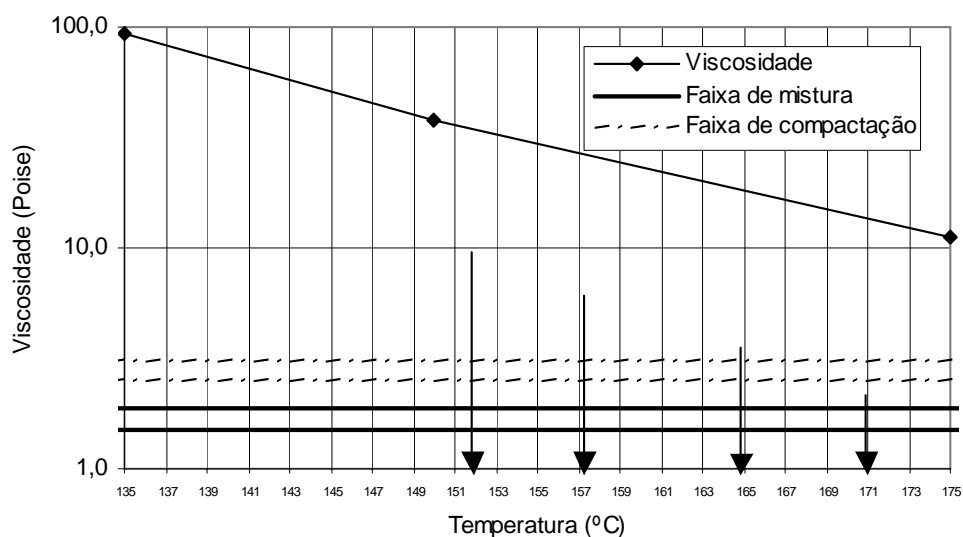


Figura 4b: Temperatura de Compactação e Usinagem do FBELV.

5.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Nas Figuras 5a, 5b, 5c e 5d estão representados os infravermelhos dos CAPs FB e FA puros e modificados, antes e após simulação do envelhecimento oxidativo durante a usinagem.

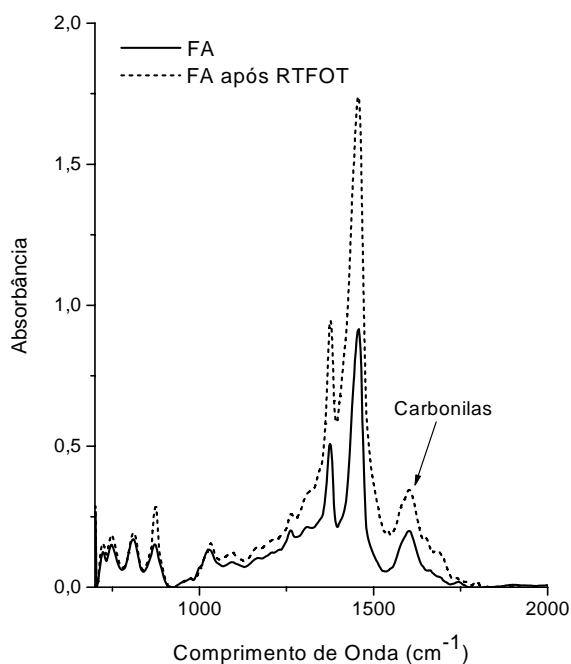


Figura 5a: Infravermelho do FA puro antes e após RTFOT (85 minutos).

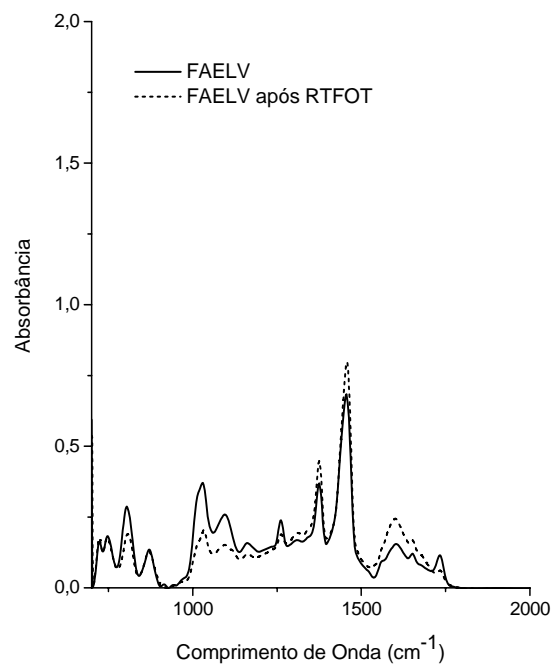


Figura 5b: Infravermelho do FAELV antes e após RTFOT (85 minutos).

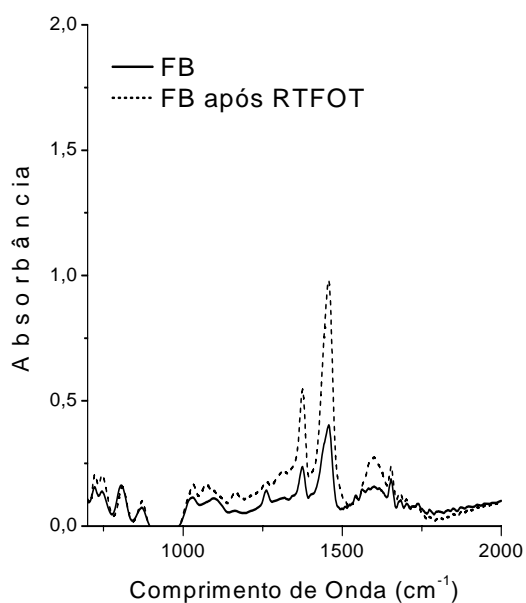


Figura 5c : Infravermelho do FB puro antes e após RTFOT (85 minutos).

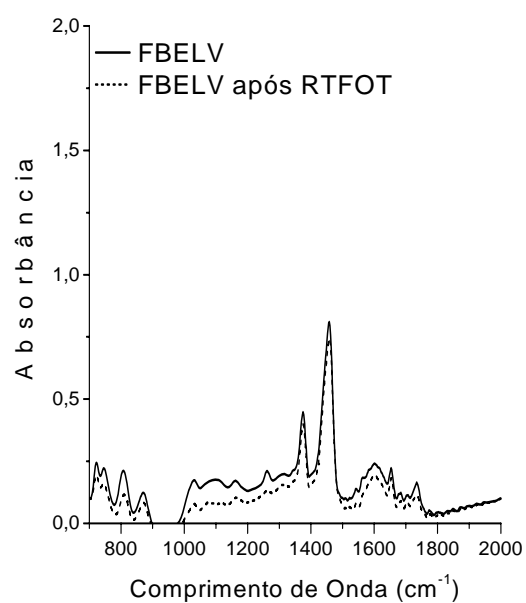


Figura 5d: Infravermelho FBELV antes e após RTFOT (85 minutos).

Evidenciou-se pelos espectros na região do infravermelho uma reação química do Elvaloy com os CAPs FA e FB (Figuras 5b e 5d) pela diminuição da banda em 1600cm^{-1} e o aparecimento de uma banda em 1732cm^{-1} atribuída a $\text{C}=\text{O}$ de éster do terpolímero. Após o envelhecimento oxidativo, verificou-se que o terpolímero de Elvaloy diminui a formação

de carbonilas (C=O) na região de 1650cm^{-1} a 1700cm^{-1} (região de bandas características do envelhecimento dos CAPs associadas a cetonas e ácidos carboxílicos). Observou-se também uma quantidade pequena de grupamentos sulfóxidos formados, o que é evidenciado pela banda em 1030cm^{-1} (estiramento S=O). Índices de carbonilas calculados a partir dos dados do infravermelho estão mostrados na Tabela 1 e apresentaram valores diferentes para os CAP FA e CAP FB. Como os valores obtidos para os índices estudados foram diferentes, considerou-se então que CAP's de diferentes fontes de petróleo oxidam-se, como esperado, de formas diferenciadas.

Tabela 1: Índice de carbonilas calculados a partir do infravermelho a vários tempos de oxidação dos asfaltos FA e FB.

Tempo (minutos)	FA	FAELV	FB	FBELV
0	0	0	0	0
85	0	0	0,01	0,01
105	0,01	0,01	0,01	0,01
135	0,02	0,01	0,01	0,01

6. CONCLUSÕES

A adição do terpolímero aos CAPs brasileiros alterou as propriedades reológicas desses asfaltos, evidenciadas por um aumento da viscosidade Brookfield, sendo que esse aumento foi mais acentuado no CAP FB. O comportamento de fluido Newtoniano dos CAPs FA e FB foi alterado quando se adicionou o terpolímero Elvaloy. No cálculo das TCUs, usando o método tradicional, observou-se que o FA e FB quando modificado pelo polímero apresentou resultados muito elevados e fora da faixa de temperatura de compactação e usinagem normalmente utilizadas quando se leva em consideração a segurança e a não degradação do asfalto usinado e compactado, verificando-se então que não se pode utilizar os mesmos parâmetros do CAP puro para asfaltos modificados por polímeros. A espectroscopia na região do infravermelho mostrou que os asfaltos modificados tornaram-se mais resistentes ao envelhecimento oxidativo durante o processo de usinagem.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobras/Lubnor pela doação do CAP, a DuPont pela doação do terpolímero e Luisa Gardênia Alves Tomé agradece ao Cnpq pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM D2493 (2001), Standard Viscosity-Temperature Chart for Asphalts. American Society for Testing and Materials.
- ASTM D2872 (2004) Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test). American Society for Testing and Materials.
- ASTM D4402 (2002) Standard Test Method for Viscosity Determinations of Unfilled Asphalts Using the Brookfield Thermosel Apparatus. American Society for Testing and Materials.
- CORTIZO, M. S.; LARSEN, D. O.; BIANCHETTO, H.; ALESSANDRINI, J. L. (2004) Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of modified asphalts, *Polymer Degradation and Stability*, p. 275-272.
- FAXINA, A. L.; SÓRIA, M. H. A.; LEITE, L. F. M.; TAHARA, C. S. (2004) 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.
- GONZALEZ, O.; MUÑOZ, M. E.; SANTAMARÍA, A.; GARCÍA-MORALES, M.; NAVARRO, F. J.; PARTAL, P. (2004) Rheology and stability of bitumen/EVA blends, *European Polymer Journal*, p.

2365-2372.

- LAMONTAGNE, J.; DURRIEU, F.; PLANCHE, J. P.; MOUILLET, V.; KISTER, J. (2001) Direct and continuous methodological approach to study the ageing of fossil organic material by infrared microspectrometry imaging: application to polymer modified bitumen, *Analytica Chimica Acta*, p. 241-250.
- LAMONTAGNE, J.; DUNAS, P.; MOUILLET, V.; KISTER, J. (2000) Comparison by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Different Ageing Techniques: Application to Road Bitumens. *Fuel*, p. 483-488.
- LEITE, L. F. M. (1999) Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímero, Tese de Doutorado.
- LEITE L. F. M. (2004) Logística de Produção dos Ligantes Asfálticos e Nova Especificação Brasileira para o CAP. *XVIII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes*, Florianópolis.
- LUCENA, M. C. C.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B.; LEITE, L. F. M. (2004a) Reologia de asfaltos brasileiros modificados por SBS, *Anais do 28º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET*, Florianópolis, Brasil, p. 15-27.
- LUCENA, M. C. C.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B.; LEITE, L. F. M. (2004b) Uso da viscosidade “Zero Shear” na obtenção da temperatura de compactação e usinagem de asfaltos modificados por polímeros, *Anais do 17º Encontro de Asfalto do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás-IBP*, Rio de Janeiro, Brasil, p. 191-197.
- LUCENA, M. C. C. (2005) *Caracterização Química e Reológica de Asfaltos Modificados por Polímeros*. Tese de Doutorado.
- POLACCO, G.; STASTNA, J.; BIONDI, D.; ANTONELLE, F.; VLACHOVICOVA, Z.; ZANZOTTO, L.; (2004) Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers, *Journal of Colloid and Interface Science*, p. 1-8.
- SIDCLEI, T. M. (2004) Misturas asfálticas de módulo elevado para pavimentos de alto desempenho, Tese de Doutorado.
- SILVA, L. S.; FORTE, M. M. C.; DURRIEU, F.; FARCAS, F.; BARTOLOMEO, P. (2004) Simulação de Envelhecimento UV em Ligantes Asfálticos. *Anais do 17º Encontro de Asfalto do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás-IBP*, Rio de Janeiro, Brasil, p. 227-232.