

ARTIGO

POLÍMEROS COMO MODIFICADORES ASFÁLTICOS

Letícia Socal da Silva

Maria Madalena de Camargo Forte

Departamento de Materiais

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Luciano Pivoto Specht

Jorge Augusto Ceratti

Departamento de Engenharia Civil

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

Neste trabalho foram preparadas diferentes misturas de ligante asfáltico modificado com polímeros. Foram utilizadas quatro amostras de polímeros, sendo duas de SBS, uma de SEBS e uma de Polietileno Modificado, as quais foram caracterizadas quanto a sua estrutura e propriedades térmicas através de técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Cromatografia por Permeação a Gel (GPC), Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). O ligante modificado foi avaliado quanto a sua viscosidade, retorno elástico, comportamento reológico e estabilidade à estocagem. Foram correlacionadas a estrutura química e as transições térmicas dos polímeros com as características do ligante modificado. Os polímeros do tipo SBS foram os melhores modificadores de asfalto, quando comparado com os demais polímeros avaliados.

ABSTRACT

In this work were prepared different mixtures of polymer modified asphalt binder. Four samples of polymers were used, two of SBS, one of SEBS and one of Modified Polyethylene, which were characterized in regard its structure and thermal properties through techniques of Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Chromatography Gel Permeation (GPC), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). It was evaluated the viscosity, elastic recovery, rheological behavior and storage stability of the modified asphalt binder. The chemical structure and thermal transitions of the polymers were correlated with the characteristics of the modified binder. The SBS polymers were the best asphalt modifiers when compared with the others polymers used.

1. INTRODUÇÃO

O desempenho de um pavimento flexível está condicionado às características gerais de seus componentes. Essas características dependem do tipo de material utilizado (solo, agregados e ligantes), da dosagem da mistura betuminosa, das condições de compactação, do processo construtivo, do tráfego e de fatores climáticos. A adição de polímeros ao ligante asfáltico, a fim de melhorar suas propriedades, tem sido feita desde o início da década de 70 na Europa e nos Estados Unidos. Nas últimas décadas a utilização de ligantes asfálticos modificados com polímeros tornou-se expressiva, devido a necessidade de rodovias que melhor suportassem o elevado volume de tráfego e que atendessem as exigências de conforto e segurança dos usuários.

A razão de se adicionar determinados polímeros ao asfalto é de prevenir a ruptura prematura do pavimento e, desta forma, estender a sua vida útil, reduzindo custos de conservação e restauração. As melhorias nas propriedades do ligante asfáltico modificado são a redução da suscetibilidade térmica e o aumento da ductilidade, o que leva a uma maior resistência à deformações plásticas em altas temperaturas e maior resistência ao surgimento de fissuras devido a retração térmica e fadiga. Os polímeros também podem contribuir

para uma maior resistência ao envelhecimento e uma melhor adesão ligante/agregado. Vários trabalhos sobre asfalto-polímero têm sido publicados nos últimos anos, dentre estes se destacam Brulé e Druon (1975), Dony (1991), Bonemazzi *et al.* (1996), Shin *et al.* (1996) e Hesp (1997). No Brasil destacam-se as pesquisas de Ceratti *et al.* (1996), DNER (1998), Leite (1999), Gonçalves *et al.* (2000) e Socal (2000).

O fato das misturas modificadas com polímeros serem mais estáveis a temperaturas elevadas e mais flexíveis a baixas temperaturas, em relação às misturas asfálticas convencionais, torna este tipo de material especialmente atrativo para regiões onde se têm grandes variações de temperatura diária e sazonal, como no Rio Grande do Sul.

Vários tipos de polímeros, naturais ou sintéticos, têm sido utilizados como modificadores de asfalto, tais como: borracha de estireno-butadieno (SBR), copolímero tribloco de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímero tribloco de estireno-etileno/buteno-estireno (SEBS), copolímero (etileno-acetato de polivinila) (EVA), copolímero (etileno-propileno-dieno) (EPDM), Resina Epóxi, Poliolefinas, Poliuretanas, Borracha de Pneu Moída, etc. A escolha do tipo de polímero modificador normalmente é feita em relação ao binômio custo *versus* desempenho e, nem sempre, o polímero de menor custo é o que apresenta melhor desempenho.

Alguns polímeros, conforme suas características estruturais, apresentam boas propriedades a altas temperaturas, enquanto outros apresentam boas propriedades a baixas temperaturas. Os elastômeros termoplásticos são os que exibem bom desempenho tanto a altas quanto a baixas temperaturas; seu arranjo morfológico promove no sistema asfalto modificado por SBS, o comportamento similar ao da borracha vulcanizada em óleo extensor com filler; sua resposta elástica é muito melhor que a do cimento asfáltico original, particularmente, nas temperaturas de serviço (-20 a 90°C) e as características adequadas de usinagem e aplicação são mantidas a alta temperatura (acima de 100°C) devido a sua natureza termoplástica. O copolímero tribloco de estireno e butadieno, SBS, é um exemplo de elastômero termoplástico, cuja morfologia apresenta

domínios rígidos de poliestireno (PS) dispersos em uma matriz flexível elastomérica de polibutadieno (PB) numa ampla faixa de temperatura. Os domínios de PS funcionam como pontos de ligação das extremidades das cadeias de PB, atuando como reticulações das cadeias deste último, conferindo ao material propriedades de resistência e elasticidade semelhantes as da borracha vulcanizada.

Existe uma relação complexa entre a composição química do ligante asfáltico e suas propriedades físicas e reológicas. Assim, a modificação da composição química do ligante asfáltico, pela adição de um polímero, implica na modificação de suas propriedades. A correlação entre a estrutura do polímero e a composição química do asfalto permite prever se haverá ou não compatibilidade e estabilidade da mistura asfalto-polímero, sendo estes fatores muito importantes na preparação, na estocagem e nas propriedades do ligante modificado.

O asfalto é um material formado basicamente de quatro frações químicas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA), sendo que as três primeiras frações constituem a porção maltênica e a última denomina-se porção asfaltênica. Os saturados e aromáticos funcionam como plastificantes das frações de resinas e asfaltenos, que por sua vez são sólidos amorfos e de alto peso molecular (Corbett, 1969; Rostler e White, 1959). A variação na proporção entre estas frações origina asfaltos com diferentes composições químicas. O equilíbrio entre os teores de cada fração é extremamente importante na estabilidade coloidal do betume. O índice de instabilidade coloidal, I_c , de um asfalto é calculado a partir do teor de suas frações químicas SARA e permite que se tenha uma idéia sobre a compatibilidade deste com o polímero SBS (Gooswilligen e Vonk, 1994).

A adição de polímeros com peso molecular igual ou superior a dos asfaltenos perturba o equilíbrio das fases, devido ao fato de que asfalto e polímero competem na solvatação pelos maltenos. Dependendo do poder de solvência dos maltenos, pode ou não ocorrer separação de fases. As interações entre as moléculas de polímero e as frações asfálticas são extremamente importantes na

definição da estabilidade da mistura (Kamiya *et al*, 2001). A compatibilidade da mistura asfalto-polímero depende, de um lado, da aromaticidade, do teor de asfaltenos e de óleos naftênicos do asfalto, e de outro, do peso molecular, da estrutura química, do teor de butadieno/estireno (no caso do SBS) e da morfologia do polímero. As condições de mistura, como o tempo e a temperatura, também influenciam na compatibilidade da mistura asfalto-polímero.

Os ensaios utilizados na análise do ligante asfáltico puro não são satisfatórios para a análise do ligante modificado. Na análise do ligante modificado deve-se considerar a presença do polímero no asfalto, o qual possui estrutura complexa, e avaliar outras propriedades importantes na mistura, como por exemplo a compatibilidade e estabilidade das fases asfalto e polímero.

Em 1993, foi criada uma nova sistemática para especificação e análise de asfalto polímero, denominada norma SUPERPAVE (*Superior Performing Asphalt Pavements*) (Asphalt Institute, 1994, 1995). Estas normas sugerem métodos que avaliam o desempenho de ligantes modificados e dentre estes se destaca a Reometria de Cisalhamento Dinâmico (DSR). Esta técnica consiste em submeter a amostra a uma tensão oscilatória de cisalhamento, com frequência fixa e temperatura variável, durante todo o intervalo viscoelástico do material. Neste trabalho não se utilizou o reômetro especificado pela norma SUPERPAVE, mas empregou-se um reômetro onde se pode variar a frequência em temperaturas constantes. Os resultados, no entanto, são válidos, tendo em vista a equivalência temperatura-tempo-frequência. A frequência aplicada sobre o corpo de prova asfáltico durante o ensaio, pode ser relacionada com as condições de velocidade de tráfego a que o asfalto será submetido. Com os resultados obtidos pode-se avaliar, com precisão, a elasticidade do ligante, a compatibilidade das fases e a susceptibilidade térmica do ligante asfáltico puro ou modificado.

Neste trabalho foram preparadas e caracterizadas diferentes misturas de ligantes asfálticos modificados com polímeros, tendo-se como objetivo relacionar as propriedades dos polímeros modificadores com as características do ligante modificado. Para tanto, os ligantes modificados foram avaliados comparativamente quanto a sua viscosidade, retorno elástico, comportamento reológico e estabilidade à estocagem e os polímeros foram caracterizados quanto a seu peso molecular, estrutura química e propriedades térmicas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Matérias primas

Foram utilizadas duas amostras de SBS, de diferentes fabricantes, sendo uma com estrutura linear (Shell) e outra com estrutura radial (Negromex), uma amostra de SEBS (Shell) e uma amostra de polietileno modificado com anidrido maleico - PEAM (Eastman Company). As amostras de polímeros foram doadas pela Ipiranga Asfaltos S.A. (IASA).

O ligante asfáltico utilizado é procedente da Refinaria Duque de Caxias – REDUC (RJ), e também foi doado pela IASA. Este ligante teve sua composição química SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) determinada e possui Índice de Instabilidade Coloidal, I_c , igual a 0,18, considerado compatível com polímeros.

2.2. Preparação do ligante modificado

As misturas asfalto-polímero foram preparadas em reator de 4 L acoplado a um moinho de cisalhamento a 200°C, durante aproximadamente 2h, conforme o esquema mostrado na Figura 1. O ligante asfáltico foi modificado com 4,5% (em massa) de polímero.

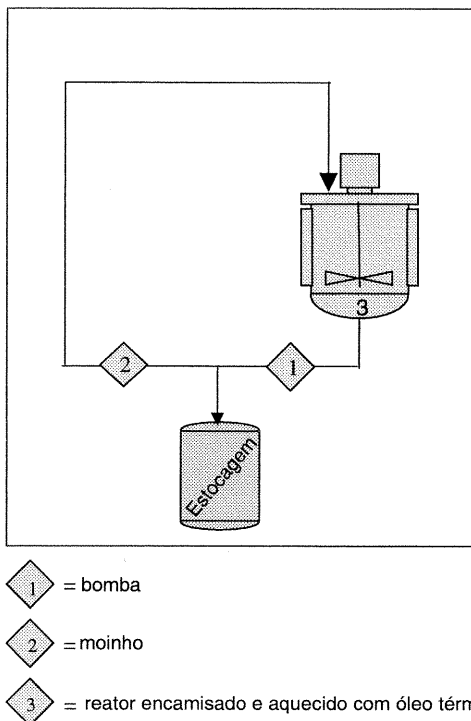


Figura 1: Esquema da unidade piloto de preparação de asfalto modificado com polímero

2.3. Caracterização dos Polímeros

A avaliação térmica dos polímeros foi feita através de Termogravimetria (TGA 2050 – TA Instruments) sob atmosfera de O_2 e com taxa de aquecimento de $20^\circ C/min$, e através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC 2010 – TA Instruments) com taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$.

A identificação da estrutura química dos polímeros foi feita através de Ressonância Magnética Nuclear (NMR H^1 e C^{13} – Varian Inova VXL-300 MHz) à temperatura ambiente em $CDCl_3$. A análise foi realizada com tempo de aquisição de 1,5 s, tempo de relaxação de 4 s e ângulo de pulso de 74° . Pelos espectros de H^1 NMR determinou-se o percentual de PS e de PB com configuração 1,2 e 1,4 e, pelos

espectros de C^{13} determinou-se o percentual de PB com configuração 1,4 *cis* e 1,4 *trans* nas amostras de SBS e SEBS.

Os pesos moleculares numéricos médios - \bar{M}_n e pesos moleculares ponderais médios - \bar{M}_w , dos polímeros foram determinados por Cromatografia por Permeação de Gel (GPC – Waters 2410) com detector de índice de refração e três colunas do tipo styragel, calibradas com padrão de estireno. As análises das amostras de SBS e SEBS foram realizadas a 35°C em tetrahidrofurano (THF) e a amostra de PEAM foi analisada a 140°C em 1,2,4-triclorobenzeno (TCB).

2.4. Caracterização do Ligante Asfáltico

A viscosidade do ligante asfáltico, puro e após modificação, foi determinada conforme a Norma ASTM D 4402-91 – Método Padrão para Determinação de Viscosidade de Asfalto sem Filler utilizando-se viscosímetro do tipo Brookfield e Aparato Thermosel. A viscosidade Brookfield é a resistência relativa à rotação de um “spindle” imerso em uma amostra do ligante asfáltico, contida em uma cubeta, à uma dada temperatura. Foram determinadas as viscosidades dos ligantes puro e modificados a 135°C.

O retorno elástico do ligante asfáltico, puro e após modificação, foi avaliado através do método do ductilômetro (ASTM D 6084). Neste método a amostra, colocada em um molde, é introduzida em banho a 25°C durante 1 hora, e então submetida a uma tração até atingir 20 cm de alongamento. Após 5 min, corta-se o corpo de prova no centro, anotando-se seu comprimento. Após 1 hora unem-se as duas extremidades do corpo de prova e anota-se novamente seu comprimento. O retorno elástico é a diferença da medida do comprimento do corpo de prova antes do corte e após 1 hora, dividida pela distância do alongamento.

O comportamento reológico do ligante asfáltico, puro e após modificação, foi avaliado através do reômetro com deformação controlada ARES (*Advanced Rheometrics Expansion System*). Usando-se o princípio da superposição tempo-temperatura, os dados obtidos a diferentes temperaturas foram convertidos à temperatura de

referência de 40°C, obtendo-se uma curva mestra na faixa de frequência de 10^{-3} a 10^7 Hz.

A estabilidade à armazenagem dos ligantes asfálticos modificados foi determinada através do método da “proveta de estabilização”, desenvolvido pela SHELL. Este método consiste em manter uma amostra do ligante asfáltico à 160°C durante 4 dias em uma proveta especial, a qual possui uma válvula de retirada de amostra no topo e outra no fundo. A diferença do ponto de amolecimento, em °C, entre aquele determinado no topo e no fundo da proveta fornece o grau de estabilidade à estocagem da amostra. Quanto maior for esta diferença, menor é a estabilidade do ligante modificado. A estabilidade a estocagem também pode ser determinada conforme a norma ASTM D 5976.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A modificação do ligante asfáltico com polímero é feita pela adição deste último ao asfalto em temperatura em torno de 200°C. Assim, nesta temperatura não deverá haver degradação do polímero. A faixa de temperatura na qual ocorre degradação dos polímeros ($T_{inicial}$ e T_{final}) e a temperatura na qual sua decomposição é máxima ($T_{máx}$) foram determinadas por TGA. As transições térmicas destes, como temperatura de transição vítrea (T_g), de fusão (T_m), de cristalização (T_c) e a temperatura inicial de oxidação (T_{OXI}) foram determinadas por DSC. A Tabela 1 mostra as temperaturas de decomposição e transições térmicas dos SBS, SEBS e PEAM utilizados neste trabalho.

Tabela 1: Temperaturas de decomposição e transições térmicas dos polímeros modificadores de asfalto

Polímeros	Temperatura de Decomposição (°C)			Transição Térmica (°C)			
	$T_{inicial}$	T_{final}	$T_{máxima}$	T_g (PB)	T_g (PS)	T_{OXI}	
SBS linear	350	500	470	-94	100	376	
SBS radial	300	500	470	-91	100	375	
SEBS	300	500	455	-68	100	-	
				T_g	T_c	T_m	T_{OXI}
PEAM	300	500	478	-120	97	107	-

Todos os polímeros decompõem-se dentro da faixa de 300 a 500°C, com taxa de decomposição máxima em torno de 470°C, ocorrendo em um único evento. Verificou-se, para todas as amostras, um resíduo equivalente a aproximadamente 0,25% da massa inicial. Como todos os polímeros analisados decompõem-se em temperaturas superiores à 300°C, na temperatura de preparação das misturas asfalto-polímero, ou seja à 200°C, estes não sofrem degradação. A decomposição do polímero, no entanto, é susceptível ao tempo em que fica exposto ao calor, ou seja, pode ocorrer degradação em tempos de preparação de mistura longos. Foi verificado por TGA que em 2h à 200°C os polímeros estudados não apresentam perda de massa. No entanto, durante a preparação da mistura ligante asfáltico-polímero pode ocorrer quebra de cadeia do polímero, a qual pode ser seguida ou não pela oxidação, sem volatilização de componentes. Para minimizar a ocorrência dessas reações, que podem ser avaliadas através da análise de GPC do polímero antes e após este ser submetido as condições da mistura, um processo de alto cisalhamento tem sido o mais usado na preparação de misturas asfalto-polímero, pois este reduz o tempo da mesma.

Os tipos de transições térmicas observadas nos polímeros foram: temperatura de transição vítrea (T_g) para todas as amostras; fusão (T_m) e cristalização (T_c) para a amostra de PEAM e oxidação (T_{oxid}) para as amostras de SBS devido à presença de duplas ligações. Essas temperaturas são extremamente importantes na determinação da flexibilidade e elasticidade do polímero e, conseqüentemente, do pavimento em relação à temperatura de uso.

As transições térmicas observadas para os polímeros do tipo SBS foram T_{gPB} à -95°C, T_{gPS} à 100°C e T_{OXI} à 375°C. Este tipo de polímero, devido a sua estrutura em blocos, apresenta duas T_g . A primeira, referente aos blocos de polibutadieno, em torno de -90°C, temperatura acima da qual o polibutadieno apresenta flexibilidade, mesmo em temperaturas extremamente baixas se comparado com aquelas de utilização do asfalto. A segunda T_g é referente ao poliestireno, abaixo da qual o polímero é rígido e capaz de atuar como pontos de ligação das cadeias de polibutadieno, impedindo o escoamento destas e conferindo elasticidade ao polímero. Na preparação da mistura, a 200°C, os domínios de PS desfazem-se e o

polímero encontra-se totalmente flexível e o SBS mistura-se homogeneamente ao ligante asfáltico. Sob resfriamento, os segmentos ou blocos de PS reassociam-se promovendo a formação de uma rede tridimensional dispersa na matriz elastomérica e estendida no ligante asfáltico.

Para as amostras de SBS observou-se ainda uma transição exotérmica em torno de 375°C, devido à oxidação das ligações duplas dos blocos de polibutadieno, o que favorece o processo de degradação do polímero.

O SEBS, copolímero tribloco de estireno-etileno/buteno-estireno, possui o bloco central de polibutadieno hidrogenado, i. e., sem ligações duplas, somente com unidades repetitivas de etileno e buteno. Esse apresenta estabilidade térmica levemente superior aos demais polímeros, sendo mais resistente à degradação e à radiação UV quando comparado ao SBS segundo Holden (1996). O SEBS apresentou temperatura de transição vítrea do bloco hidrogenado em torno de -68°C e dos blocos de PS em 100°C, não se observando temperatura de oxidação como para o SBS.

As transições térmicas do PEAM modificado, foram T_g à -120°C, T_c à 97,5°C e T_m à 107°C, transições características de polímero semi-cristalino, cujos domínios cristalinos estão fundidos na temperatura de preparação da mistura, 200°C, o que facilita sua dispersão no ligante asfáltico. Com o resfriamento estes domínios podem se refazer na temperatura de cristalização. Assim como o SEBS, o PEAM não apresenta T_{oxi} .

Correlacionando-se as temperaturas de transição vítrea do copolímero SBS com as temperaturas de trabalho do pavimento, conforme a Figura 2, verifica-se que a faixa de temperatura de trabalho do asfalto situa-se entre as temperaturas de transição vítrea do bloco de PB e do bloco de PS, ou seja, na faixa em que o polímero apresenta características elastoméricas. As misturas asfalto-polímero apresentam maior resistência e elasticidade que o asfalto convencional devido portanto, as características elastoméricas do SBS, proveniente da dispersão dos domínios rígidos de PS dispersos na matriz borrachosa de PB.

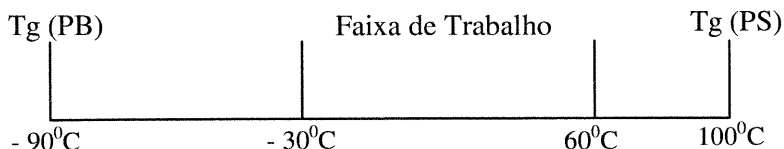


Figura 2: Faixa de temperatura de trabalho de um pavimento asfáltico e temperaturas de transição vítrea do polímero modificador SBS

O SEBS na faixa de temperatura de trabalho do asfalto também apresenta elasticidade, porém é menos flexível que o SBS. O PEAM não apresenta elasticidade por ser um polímero semi-cristalino e não apresentar morfologia adequada como o SBS.

A Tabela 2 mostra o percentual de PS e de PB com configuração 1,2, 1,4 *cis* e 1,4 *trans*, das amostras de SBS e SEBS, e os pesos moleculares médios \bar{M}_n e \bar{M}_w dos polímeros utilizados. Todos os copolímeros de estireno utilizados contêm em torno de 30% de estireno. O bloco central de PB é mais rico na estrutura 1,4 do que na estrutura 1,2 para ambos polímeros SBS. A estrutura 1,4 é a responsável pela elasticidade dos polímeros SBS. Esta característica elástica no SEBS é perdida pela hidrogenação do seu bloco central, que passa a ser uma poliolefina.

Tabela 2: Composição percentual de poliestireno e de polibutadieno com configuração 1,2, 1,4 *cis* e 1,4 *trans* e peso molecular dos polímeros

Polímeros	Composição (% massa)				Peso molecular (g/mol)	
	Estireno	Bloco central		\bar{M}_n	\bar{M}_w	
		Butadieno 1,2	Butadieno 1,4			
		<i>cis</i>	<i>trans</i>			
SBS linear	31,4	12,0	37,1	50,9	129.194	148.924
SBS radial	30,0	14,0	37,0	49,0	330.917	413.436
		1-Buteno				
		Etileno				
SEBS	28,6	38,9	60,5		90.475	94.103
PEAM	-	-	-		1.880	6.297

O polímero SBS linear utilizado apresenta peso molecular ponderal médio da ordem de 150.000 g/mol, enquanto que o radial possui

peso molecular mais elevado, da ordem de 400.000 g/mol. Tal variação no peso molecular destes dois polímeros é função de diferenças em suas estruturas. O polímero linear é formado por blocos lineares seqüenciais de PS-PB-PS, enquanto o polímero radial possui estrutura do tipo estrela de quatro pontas (*star-shaped*), onde se tem quatro blocos de PS, um em cada ponta da estrela, estando estes nas extremidades das cadeias de PB em estrutura estrela. O polímero SEBS, assim como o SBS, apresenta estrutura linear formada por blocos de PS-PEB-PS e peso molecular ponderal médio da ordem de 95.000 g/mol. O polímero PEAM apresenta estrutura ramificada, característica de PE de baixa densidade, e peso molecular ponderal médio da ordem de 6.000 g/mol. Apesar deste polímero apresentar grupos polares derivados do anidrido maleico em sua estrutura, o que aumenta sua afinidade com o asfalto, a ordem de grandeza do peso molecular não favorece a resposta elástica do material.

A Figura 3 apresenta comparativamente a viscosidade Brookfield à 135°C do ligante puro e dos ligantes modificados com 4,5% de SBS linear, SBS radial, SEBS e PEAM. Os ligantes modificados com SBS linear e SBS radial apresentaram viscosidade 2,7 e 3,5 vezes superior a do ligante puro, respectivamente. O ligante modificado com SEBS apresentou viscosidade ainda superior, em torno de 5 vezes a viscosidade do ligante puro e o ligante modificado com PEAM apresentou viscosidade próxima a do ligante puro.

Pelos valores das viscosidades dos ligantes modificados com SBS verifica-se que o aumento desta não se deve somente ao peso molecular dos polímeros, mas também a estrutura dos mesmos. O polímero SBS de estrutura radial possui peso molecular 3 vezes superior ao linear e, no entanto, a diferença na viscosidade à 135°C dos ligantes modificados com estes polímeros foi muito pequena. Portanto, a viscosidade dos ligantes modificados pode ser atribuída muito mais ao tipo de estrutura do polímero do que ao peso molecular dos mesmos. O polímero SEBS, de peso molecular inferior a ambos SBS, da ordem de 95.000 g/mol, conferiu ao ligante uma viscosidade superior, devido a sua estrutura química ser menos compatível com as frações químicas asfálticas. O bloco central hidrogenado deste polímero tem menor compatibilidade com o

asfalto, não havendo uma boa dispersão do mesmo. Desse modo o SEBS atuaria mais como uma carga na mistura, interferindo significativamente na sua viscosidade e elevando este valor. O ligante modificado com PEAM apresentou viscosidade próxima a do ligante puro devido principalmente ao seu baixo peso molecular. Assim, o peso molecular do polímero tem influência no aumento da viscosidade do ligante modificado, mas não é determinante na sua ordem de grandeza, pois depende ainda da estrutura e da interação química entre asfalto e polímero.

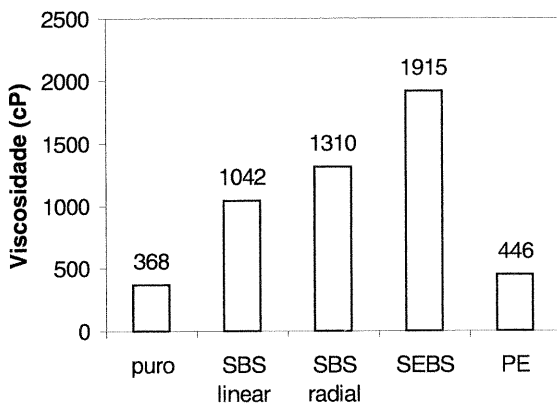


Figura 3: Viscosidade Brookfield à 135°C do ligante asfáltico puro e modificado com polímeros

Em geral o acréscimo da viscosidade do ligante asfáltico modificado pode ser atribuído a incorporação de moléculas de alto peso molecular ou macromoléculas. Um ligante asfáltico modificado ideal é aquele que apresenta simultaneamente boa resposta elástica e estabilidade a estocagem, sem que haja grande acréscimo da viscosidade em relação ao ligante puro.

A Figura 4 apresenta comparativamente o retorno elástico dos ligantes modificados com polímeros. Os ligantes modificados com SBS linear e radial apresentaram igual retorno elástico, em torno de 75% superior ao do ligante puro, identificado como zero. Como o retorno elástico dos ligantes modificados com SBS linear e radial foi

igual, verifica-se que a diferença entre estes, a nível de peso molecular e estrutura, não tem influência nesta propriedade, quando avaliada pelo método do ductilômetro. O ligante modificado com SEBS apresentou retorno elástico igual a 81,5%, sendo superior a dos ligantes com SBS. O maior retorno elástico do ligante modificado com SEBS pode ser atribuído ao fato deste estar menos disperso e atuar como carga, possuindo domínios mais definidos e com maior retração. O retorno elástico inexpressivo do ligante modificado com PEAM, da ordem de 5%, se deve ao baixo peso molecular deste polímero, bem como ao fato do mesmo não possuir características elastoméricas, e sim plastoméricas.

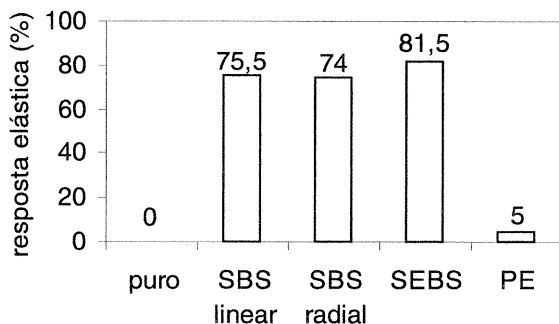
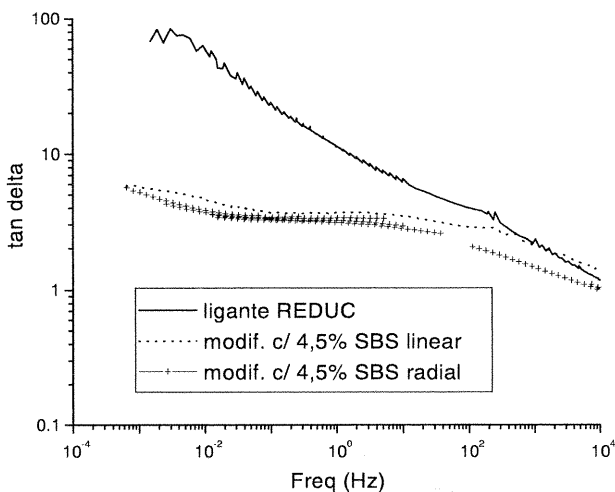


Figura 4: Retorno elástico dos ligantes asfálticos modificados com polímeros

A análise do comportamento reológico dos ligantes, por reometria de cisalhamento dinâmico, permite determinar parâmetros que podem ser relacionados com a elasticidade, susceptibilidade térmica e compatibilidade do ligante asfáltico. O módulo cisalhante de armazenamento G' , determinado por DSR, pode ser comparado com o retorno elástico determinado pelo método do ductilômetro. Quanto maior for o valor de G' a uma dada frequência, maior a elasticidade do ligante asfáltico nesta frequência. Considera-se que frequências de 10^{-2} a 10^2 Hz simulam o tráfego normal e frequências mais elevadas que 10^2 Hz simulam o tráfego de maior velocidade (Bull e Vonk, 1994) (frequências de 10 rad/s equivale a velocidade de 90 Km/h e de 1 rad/s equivale a velocidade de 8 Km/h). Vale lembrar que temperatura é inversamente proporcional a frequência, ou seja, maior

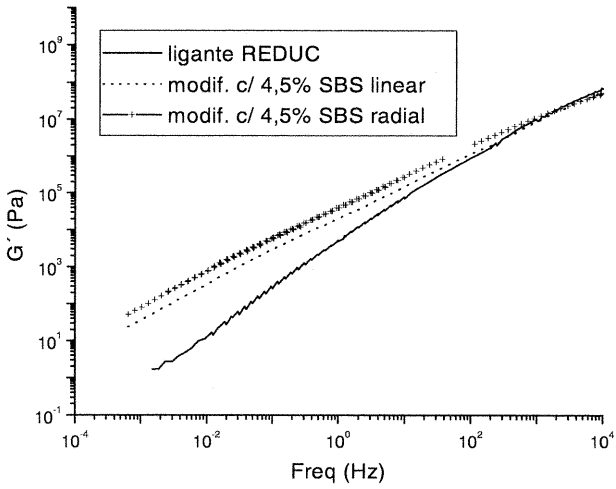
temperatura eqüivale a baixa freqüência e vice-versa. A $\tan \delta$, que representa a razão dos módulos viscoso G'' e elástico G' em uma determinada freqüência, permite avaliar a susceptibilidade térmica do ligante asfáltico. A variação relativa dos módulos G' e G'' em baixas freqüências fornece informações sobre a compatibilidade das fases.

Os reogramas da Figura 5 mostram o comportamento reológico do ligante puro comparado àqueles modificados com SBS linear e radial (a e b) e àquele modificado com SEBS (c e d). A Tabela 3 apresenta os valores do módulo elástico G' e da $\tan \delta$ determinados para o ligante puro e modificado com 4,5% de SBS linear, SBS radial, SEBS e PEAM na freqüência de 10^{-2} Hz.

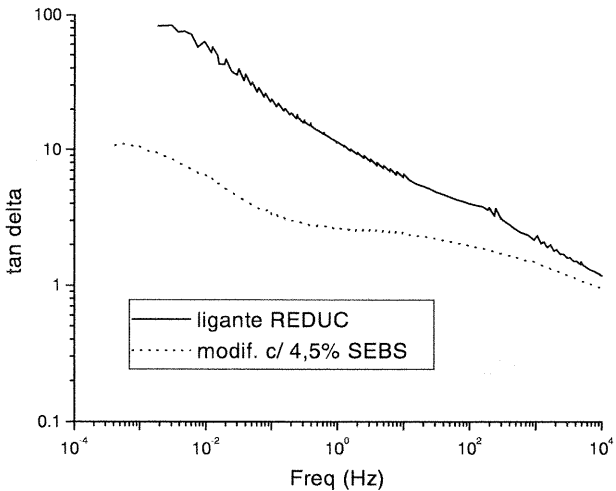


(5a)

Figura 5: Variação de G' e $\tan \delta$ vs freqüência do ligante puro e modificado com 4,5% de SBS linear e radial (5a e 5b) e com 4,5% de SEBS (5c e 5d)

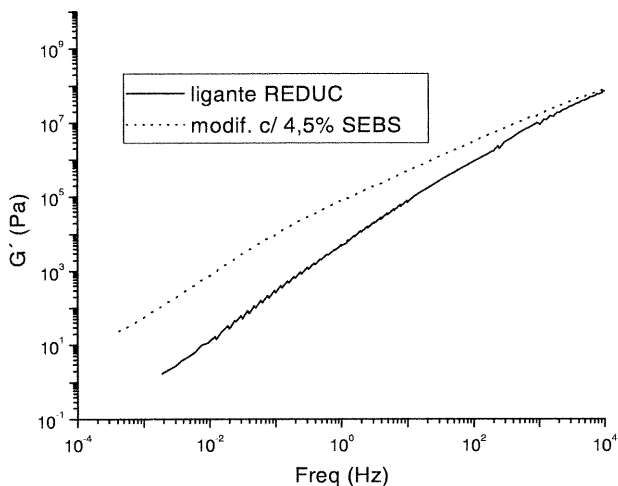


(5b)



(5c)

Figura 5: Variação de G' e $\tan \delta$ vs frequência do ligante puro e modificado com 4,5% de SBS linear e radial (5a e 5b) e com 4,5% de SEBS (5c e 5d) (cont.)



(5d)

Figura 5: Variação de G' e $\tan \delta$ vs frequência do ligante puro e modificado com 4,5% de SBS linear e radial (5a e 5b) e com 4,5% de SEBS (5c e 5d) (cont.)

Tabela 3: Módulo cisalhante de armazenamento G' e $\tan \delta$ à 10^{-2} Hz dos ligantes puro e modificados

Ligante asfáltico	G' (Pa)	$\tan \delta$
puro	16,82	38,6
c/ 4,5% SBS linear	$3,29 \times 10^2$	4,8
c/ 4,5% SBS radial	$7,67 \times 10^2$	3,8
c/ 4,5% SEBS	$7,47 \times 10^2$	6,5
c/ 4,5% PEAM	$2,45 \times 10^2$	8,1

Observa-se através dos reogramas da Figura 5b e 5d e dos valores de G' da Tabela 3 que, à uma mesma frequência, os valores do módulo G' são significativamente maiores e os de $\tan \delta$ são menores, para os ligantes modificados do que para o ligante puro. Esta análise mostra que a adição de polímeros ao asfalto aumenta o módulo G' e reduz o ângulo de fase δ , o que melhora suas propriedades elásticas. Os ligantes modificados com SBS radial e SEBS apresentam valores semelhantes e mais elevados de G' que os demais ligantes modificados à 10^{-2} Hz. Comparando-se os valores de G' dos ligantes modificados com SBS linear e radial, observa-se, por este método,

que o SBS radial confere ao ligante asfáltico maior elasticidade que o SBS linear (Figura 5b), o que não foi observado através do método do ductilômetro.

Grande variação no valor de $\tan \delta$ representa alta susceptibilidade térmica do material, ou seja, o material é susceptível a variações de temperatura. Para o ligante puro foi observada uma variação significativa na curva de $\tan \delta$ e para os ligantes modificados foi observado um patamar nesta curva, ou seja, o valor de $\tan \delta$ permanece constante dentro de uma ampla faixa de frequência (Figura 5a e 5c). Nesta faixa o ligante modificado apresenta baixa susceptibilidade térmica, ou seja, as propriedades deste têm pouca variação, indicando que são pouco susceptíveis à variações de frequência ou de temperatura. A extensão do patamar varia conforme o tipo de polímero modificador. Para os ligantes modificados com SBS o patamar se estendeu de 10^2 até aproximadamente 10^2 Hz, região esta de frequência que simula o tráfego normal. O ligante modificado com SEBS além de apresentar menor extensão de patamar, teve um aumento considerável na $\tan \delta$ em baixas frequências, conforme observado na Figura 5c. Este aumento de $\tan \delta$ em baixas frequências é consequência da variação dos módulos G' e G'' do ligante modificado e indica separação de fases ou incompatibilidade. Este resultado confirma o que foi proposto para o SEBS, o qual possui pouca afinidade pelas frações químicas asfálticas, funcionando como carga na mistura.

Quanto a estabilidade a estocagem dos ligantes modificados (4 dias/160°C), avaliada pelo teste da proveta de estabilização, observou-se que o ligante modificado com SEBS apresentou diferença no ponto de amolecimento de 6°C enquanto os ligantes modificados com SBS e PEAM apresentaram diferenças em torno de 1°C. O polímero SEBS, devido a seu bloco central hidrogenado, apresenta menor afinidade com as frações asfálticas do que os demais polímeros de SBS, produzindo uma mistura heterogênea, menos compatível e, portanto, instável. Este teste está de acordo com o resultado observado por DSR. O polímero SBS apresenta boa dispersão no asfalto devido ao fato de ter maior afinidade química com o mesmo, sendo melhor solvatado pelas frações aromáticas do

asfalto, formando uma mistura estável. O PEAM utilizado possui em sua estrutura grupamentos polares de anidrido maleico, o qual tem afinidade com as resinas do asfalto, formando também uma mistura estável. A melhor ou pior dispersão deste tipo de polietileno no ligante asfáltico depende do teor de resinas polares na composição química do asfalto. O retorno elástico a 25°C é uma característica que só deve ser determinada em asfaltos modificados por polímeros elastoméricos. No caso do PEAM, que é um polímero plastomérico, esta característica não auxilia na avaliação do seu comportamento. Os resultados de módulo de cisalhamento e $\tan \delta$ à 10^{-2} Hz de asfaltos modificados por 4,5% de PEAM apresentaram valores ligeiramente mais baixos que os observados para os asfaltos modificados por SBS, mas bem mais altos que os de ligante asfáltico puro, mostrando que a frequências baixas ou temperaturas altas o PEAM enrijece o ligante, podendo melhorar sua resistência à deformação permanente.

4. CONCLUSÕES

Os polímeros SBS linear e radial foram os melhores polímeros modificadores para o ligante asfáltico utilizado, pois ambos incorporaram-se ao ligante asfáltico de maneira estável, aumentando sua elasticidade sem aumentar excessivamente sua viscosidade. Dentre esses ligantes, aquele modificado com SBS radial apresentou maior elasticidade.

O ligante modificado com o polímero SEBS, apesar de apresentar melhor retorno elástico pelo método do ductilômetro e por DSR, mostrou-se instável a estocagem e, portanto, inadequado ao armazenamento e transporte, o que descarta sua utilização na modificação de asfalto.

O ligante modificado com o polímero PEAM apresentou boa dispersão e baixa viscosidade, o que representa uma vantagem em termos de processo e aplicação do pavimento, entretanto apresentou baixo retorno elástico a 25°C, significando baixa elasticidade a temperaturas intermediárias, mas suas características reológicas a baixas frequências ou altas temperaturas são bastante superiores às dos ligantes puros o que deve representar uma melhoria nas

características das misturas quando sujeitas a altas temperaturas de serviço.

A estabilidade do ligante asfáltico modificado pode ser avaliada preferencialmente por DSR, uma vez que é um método rápido, de alta sensibilidade e cujos resultados obtidos estão de acordo com aqueles do ensaio da proveta de estabilização.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem a CAPES e Ipiranga Asfaltos S/A (IASA) pelo apoio financeiro e ao Prof. Dr. Nilo Cardozo pelas análises de DSR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Asphalt Institute (1995) Superpave level 1 mix design. Lexington, Superpave Series N°2 (SP-2), 141p.
- Asphalt Institute (1994) Superpave - performance grade asphalt - binder specification and testing. Lexington, Superpave Series N°2 (SP-1), 69p.
- ASTM (1991) D 4402 - *Método Padrão para Determinação de Viscosidade de Asfalto sem Filler usando o Brookfield e o Aparato Thermosel*. American Society for Test and Materials, Philadelphia.
- Bonemazzi F.; V. Braga; C. Corrieri; C. Giavarini e F. Sartori (1996) Characteristics of polymer and polymer-modified binders. *Transportation Research Record*, n.1535, p.36-47, Washington.
- Brulé B. e M. Druom (1975) La microscopie de fluorescence appliquée à l'observation de bitumes thermoplastiques. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, v. 79, p.11-14.
- Bull A.L. e W.C. Vonk (1994) Thermoplastics elastomer and bitumen blends for roof and road. *Shell Chemicals Paper TPE 6.3.1*.
- Ceratti, J.A.; P.M. RuWer e J.A. Oliveira (1996) Estudo do comportamento mecânico de concreto asfáltico com ligante modificado com polímeros. Anais do 13º Encontro do Asfalto, Rio de Janeiro, p. 290-303.
- Corbett, L.W. (1969) Relationship Between Composition and Physical Properties of Asphalt. *An. Chem.*, v. 41, p.576.

- Davies, J. (1997) Materials for Repairing and Redressing Road and Footpath Surface. Patent Number: WO 97/47688.
- DNER (1998) Pesquisa de asfaltos modificados por polímeros: Tomos I, II e III. Rio de Janeiro.
- Dony, A. (1991) Liants bitumes-polymères. Tese de Doutorado da Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, France.
- Gonçalves, F.P.; J.A. Ceratti e L. Somacal (2000) Investigação do desempenho de misturas asfálticas convencionais e modificadas com polímeros: proposição de um estudo envolvendo ensaios acelerados de pavimentos com um simulador linear de tráfego. *Anais do Simpósio Internacional de Manutenção e Restauração de Pavimentos e Controle Tecnológico*, São Paulo.
- Gooswilligen, G. e W.C Vonk (1994) The role of bitumen in blends with thermoplastics elastomers for roofing applications. *Shell Chemicals papers*, TPE 6.3.2.
- Hesp, S.A.M. (1997) Process for preparing Rubber - Modified Asphalt Compositions. Patent Number: US 5683498.
- Holden G.; N.R. Legge; R.E. Quirk e H.E. Schroeder (1996) *Thermoplastic Elastomers*. Ed. Hanser Publishers, 2ª Edição, Cincinnati.
- Kamiya S.; S. Tasaka; X.M. Zhang; D.W. Dong e N. Inagaki (2001) Compatibilizer role of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer in asphalt. *Polymer Journal* 33: (3) 209-213.
- Leite, L.F.M. (1999) Estudo de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímeros. Tese de Doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Rostler F.S. e R.M. White (1959) Fraction Components of Asphalts. American Society for Testing and Materials: Third Pacific Area Meeting. Philadelphia.
- Shin, E.E.; E.S. Bhurke; S. Rosveld e T.D. Lawrence (1996) Microstructure, morphology, and failure modes of polymer-modified asphalts. *Transportation Research Record*, n.1535, p.61-73, Washington.
- Socal, L. (2000) Preparação e caracterização de ligantes asfálticos modificados com polímeros. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Endereço dos Autores:

Leticia Socal da Silva

Maria Madalena de Camargo Forte

Laboratório de Materiais Poliméricos - LAPOL

Departamento de Materiais

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Av. Osvaldo Aranha, 99 – 7o Andar

Prédio da Engenharia Nova

90035-190 – Porto Alegre - RS

E-mail: letsocal@ufrgs.br

mmcforte@ufrgs.br

Luciano Pivoto Specht

Jorge Augusto Ceratti

Laboratório de Pavimentação – LAPAV

Departamento de Engenharia Civil

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Av. Osvaldo Aranha, 99 – 3o Andar

Prédio da Engenharia Nova

90035-190 – Porto Alegre - RS

E-mail: specht@cpovo.net

lapav@cpgec.ufrgs.br