

## EFEITO DA ADIÇÃO DE SBS NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E REOLÓGICAS DE ASFALTO ORIUNDO DE PETRÓLEO BRASILEIRO

M. C. C. Lucena<sup>1</sup>, S. A. Soares<sup>2</sup>, J. B. Soares<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica,  
mccl@dqi.ufc.br

<sup>2</sup> Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica,  
sas@ufc.br

<sup>3</sup> Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia de Transportes,  
jsoares@det.ufc.br

**Resumo** – A caracterização química e reológica do cimento asfáltico (CAP) oriundo do petróleo Fazenda Alegre e os efeitos decorrentes da adição de 4,5% do copolímero de estireno e butadieno (SBS) foram investigados. As características estruturais foram analisadas através da espectroscopia no infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN) observando-se uma estrutura semelhante a dos CAP's oriundos de petróleo árabe e venezuelano. O envelhecimento simulado levou a modificações estruturais evidenciadas pelo aumento de grupamentos carbonilas e sulfóxidos. A termogravimetria (TGA) mostrou que o SBS não influenciou na decomposição térmica do CAP em atmosfera inerte e oxidativa, entretanto a calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostrou uma diminuição na transição vítrea do material quando se adicionou SBS. Efeitos do SBS na viscosidade absoluta revelaram que o SBS não é um aditivo inerte e provoca um aumento da viscosidade do asfalto, de forma não linear. O comportamento Newtoniano que os ligantes asfálticos geralmente possuem a temperaturas elevadas também foi verificado para o ligante modificado com SBS. Ensaio dinâmico mecânico demonstraram que o SBS elevou o grau de desempenho do ligante.

Palavras-Chave: SBS; cimento asfáltico; reologia; envelhecimento

**Abstract** – Chemical and rheological characterization of the asphalt cement (AC) from the Fazenda Alegre petroleum, and the effect of adding 4.5% of the styrene-butadiene-styrene (SBS) copolymer were investigated. Structural characteristics were analyzed by infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR). A structure similar to the Arabian and Venezuelan petroleum was observed. The simulated aging led to structural modification noticed by the increment in the carbonyl and sulphoxide groups. Thermogravimetry (TGA) showed that SBS did not affect the AC thermal decomposition at both inert and oxidative atmosphere. However, the differential scanning calorimetry (DSC) showed a decrease in the glass transition temperature of the material when SBS was added. The effect of SBS on the absolute viscosity revealed that SBS is not an inert additive and causes an increase in viscosity, in a nonlinear fashion. The commonly found Newtonian behavior of asphalt binders under high temperatures was also found on the SBS modified binder. Dynamic mechanical tests have shown that SBS increases the binder performance grade.

Keywords: SBS, asphalt cement, rheology, aging

## 1. Introdução

As descobertas de petróleo pesado no Brasil e o preço elevado do petróleo importado levaram as refinarias produtoras de asfalto a substituírem petróleos venezuelanos (Boscan, Bachaquero) por petróleos brasileiros. A Lubnor (unidade da Petrobras no Ceará) já está processando petróleo oriundo do Espírito Santo no campo de Fazenda Alegre e produzindo asfaltos especificados pela ANP (Agência Nacional do Petróleo). Essas especificações são baseadas em ensaios empíricos, contudo estudos mais recentes (Brûlé, 1999) mostram que as especificações baseadas em reologia permitem uma melhor previsão do desempenho do ligante. O cimento asfáltico do petróleo (CAP) apresenta algumas características físicas e químicas que são alteradas quando sujeitas a processos termo-oxidativos (Petersen, 1984), logo faz-se necessário o entendimento das alterações químicas que ocorrem com os asfaltos quando submetidos a variações de temperatura, como por exemplo no processo de usinagem e preparo da mistura asfáltica para a pavimentação que acontecem a altas temperaturas. Por outro lado, observa-se o surgimento de trincas térmicas quando o asfalto é submetido a baixas temperaturas. O endurecimento oxidativo do asfalto contribui significativamente para a deterioração de pavimentos asfálticos. Esse endurecimento é atribuído primariamente a introdução de grupamentos funcionais que aumentam as interações das moléculas no asfalto. Os parâmetros reológicos do CAP podem ser bastante alterados quando adiciona-se polímeros (Isacsson e Lu, 1998). O ligante asfáltico quando modificado com copolímero de estireno e butadieno (SBS) torna-se mais estável a temperaturas elevadas, mais flexível a baixas temperaturas, mais resistente ao envelhecimento e apresenta maior elasticidade do que o CAP convencional (Isacsson e Lu, 2001). O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades químicas e reológicas de um asfalto (CAP 50/60) produzido a partir de petróleo brasileiro (Fazenda Alegre) e verificar o efeito da adição de 4,5% de SBS nas propriedades desse asfalto.

## 2. Materiais e Métodos

O CAP em estudo foi produzido na Lubnor a partir de petróleo do campo Fazenda Alegre. O CAP foi modificado com 4,5% de SBS (pó), sendo denominado como CAPSBS4,5. As características do CAP e do polímero são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características do CAP processado na Lubnor e do polímero SBS (Leite, 1999).

CAP	Resultados	Polímero SBS	Resultados
Penetração a 25 °C, 100 g, 5 s, dmm	55	Estrutura	linear
Índice de susceptibilidade térmica	-0,8	Peso molecular numérico médio	99.080
Ponto de fulgor (°C)	264	Peso molecular ponderal médio	145.310
Viscosidade Saybolt Furol a 135 °C, s	222	Polidispersão	1,2

### 2.1. Preparo da Mistura

O CAP modificado foi preparado utilizando-se um agitador de baixo cisalhamento IKA modelo RW20 com agitação constante de 1086 rpm por um período de 3 horas a 175 °C. A compatibilização da mistura foi favorecida pela adição de 3% de um extrato aromático. Após a realização da mistura foi feito o ensaio de compatibilidade seguindo o ASTM D5892. A compatibilidade do polímero e do asfalto durante a estocagem a quente é avaliada pela comparação do ponto de amolecimento (PA), realizado conforme o ASTM D-36, de amostras do topo e do fundo retiradas de um tubo condicionado e selado. O condicionamento consiste na colocação de um tubo selado, com asfalto modificado na posição vertical, em um forno a 163 °C ± 5 °C por um período de 48 horas. A estabilidade à estocagem é determinada pela diferença entre o PA das amostras do topo e fundo de um mesmo tubo.

### 2.2. Determinação da Viscosidade

A viscosidade é determinada medindo-se a resistência ao escoamento (Barnes et al., 1989). A tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) é proporcional a taxa de cisalhamento ( $dy/dt$ ), ou seja,  $\tau = \eta dy/dt$ . A constante de proporcionalidade,  $\eta$ , é denominada coeficiente de viscosidade. Um fluido é dito Newtoniano se a viscosidade independe da taxa de cisalhamento, e considerado pseudoplástico ou dilatante, conforme a viscosidade decresce ou cresce com o aumento desta, respectivamente. Neste estudo a viscosidade foi determinada conforme a metodologia descrita na norma ASTM D4402 utilizando-se o viscosímetro Brookfield modelo DVII<sup>+</sup> acoplado a um controlador de temperatura THERMOSEL. Foram utilizadas as seguintes temperaturas: 135, 150 e 175 °C a diferentes taxas de cisalhamento.

### 2.3. Ensaio de Envelhecimento

O CAP modificado foi aquecido usando-se uma estufa de filme fino rotativo (RTFOT) conforme o ASTM D2872. Esse método de teste ajuda a detectar mudanças nas propriedades do asfalto que podem ocorrer durante a usinagem a 150 °C indicadas por variações nas medidas reológicas. Também pode ser usado para se determinar a variação de massa indicando assim a volatilidade do asfalto. Aproximadamente 35 g de amostra foram aquecidas a 163 °C durante 85 minutos e resfriadas a temperatura ambiente. A alteração das propriedades após o envelhecimento do

CAP modificado foi acompanhada por determinação de ensaios dinâmicos mecânicos e caracterização estrutural através da análise dos espectros de absorção no infravermelho (FTIR).

#### 2.4. Caracterização Estrutural (FTIR)

Após o envelhecimento os espectros FTIR foram obtidos em um espectrômetro FTIR da Shimadzu modelo FTIR-8300. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  em pastilhas de KBr.

#### 2.5. Ensaios Dinâmicos Mecânicos

O reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) foi usado para a observação do comportamento viscoso e elástico do ligante a temperaturas elevadas e intermediárias. O DSR mede o módulo de cisalhamento complexo  $G^*$  e o ângulo de fase  $\delta$  (defasagem entre a máxima deformação aplicada e a máxima tensão de cisalhamento).  $G^*$  é formado por dois componentes: o módulo elástico  $G'$  recuperável e o módulo viscoso  $G''$  não-recuperável. Os ensaios dinâmicos mecânicos foram estudados em CAP's modificados originais e envelhecidos utilizando-se um DSR da TA Instruments, modelo CSA100, nas temperaturas determinadas em especificação SHRP (faixa de 52 a 82 °C) a uma frequência de 10 rad/s. Em um molde de silicone foi preparado um corpo de prova de aproximadamente 1 mm de espessura e 25 mm de diâmetro e testado em "spindles" de placas paralelas com diâmetro de 25 mm. O método empregado foi o da AASHTO TP5.

#### 2.6. Análise Térmica

##### 2.6.1 DSC

O CAP e CAPSBS4,5 foram aquecidos em um sistema Shimadzu DSC-50 utilizando-se um fluxo de gás hélio de 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Foram aquecidos 10 mg de amostra a uma razão de 5°C. $\text{min}^{-1}$  na faixa de temperatura que variou de -80 a 100 °C. A transição vítrea foi medida na curva de aquecimento.

##### 2.6.2. TGA

Curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando-se de um sistema Shimadzu TGA-50, em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) e oxidativa. Foram aquecidos 10 mg de CAP e CAPSBS4,5 num intervalo de temperatura entre 25 e 600 °C, na taxa de aquecimento de 10 °C. $\text{min}^{-1}$ .

#### 2.7. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A amostra de CAP puro foi analisada por espectroscopia  $^{13}\text{C}$  RMN e  $^1\text{H}$  RMN em solução de clorofórmio deuterado. Os experimentos foram realizados em espectrômetro Bruker DRX-500 operando a 500 MHz no  $^1\text{H}$  e a 125 MHz no  $^{13}\text{C}$ . A medida do  $^{13}\text{C}$  foi realizada em solução de concentração 40% preparada por dissolução da amostra em clorofórmio deuterado contendo um reagente de relaxação. O tetrametilsilano foi usado como padrão interno. Soluções para medida do espectro de  $^1\text{H}$  foram preparadas como descritas para o espectro de  $^{13}\text{C}$  com exceção do reagente de relaxação. As condições experimentais usadas foram: número de transientes de 500 para o  $^{13}\text{C}$  e de 128 para o  $^1\text{H}$ ; sendo que o tempo de relaxação foi de 10 e 1 s para  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , respectivamente.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Ensaios de Compatibilidade

O resultado de compatibilidade da amostra CAPSBS4,5 foi de -26 °C (diferença de PA entre o topo e o fundo). A mistura foi considerada não estocável. A estabilidade foi superior a 5 °C devido ao modo de preparo dos mesmos em que se empregou agitação em baixo cisalhamento.

#### 3.2. Determinação da Viscosidade

O comportamento do CAP modificado foi examinado a partir do gráfico ilustrado na Figura 1. Observou-se que o SBS manteve o comportamento Newtoniano do CAP pois o gráfico tensão versus taxa de cisalhamento nas temperaturas estudadas (135, 150 e 175 °C) apresentou comportamento linear. Alguns trabalhos (Zanzotto, 1989; Leite, 1999; Bahia et al., 2000) relatam um comportamento não Newtoniano-pseudoplástico para CAP modificado por polímero a temperaturas superiores a 100 °C. Entretanto, não se observou esse comportamento no CAP Fazenda Alegre. Atribui-se a não alteração do comportamento Newtoniano do CAP à natureza altamente aromática do diluente utilizado como compatibilizante no preparo da mistura. Esta aromaticidade faz com que o parâmetro de solubilidade do SBS esteja muito próximo do ligante asfáltico, acarretando compatibilidade termodinâmica traduzida por ausência de formação de aglomerados e alinhamento das moléculas quando submetidas a forças cisalhantes. Em todas as temperaturas estudadas a viscosidade do CAP modificado é superior a do CAP puro, o que pode ser observado na Figura 1 pelo aumento do coeficiente angular quando se adicionou o polímero. O SBS não é um aditivo inerte, isto é, alguma interação parece existir entre as moléculas do polímero e o betume. Durante a mistura, o betume quente deve penetrar nas partículas do polímero, onde o poliestireno se torna solvatado e/ou inchado (Valkering et al., 1992), dependendo da composição do betume. Sobre a influência da ação de cisalhamento do agitador, o polímero inchado se torna móvel e disperso no betume. A morfologia de duas fases do asfalto modificado por SBS foi demonstrada em estudos de microscopia (Isacsson e Lu, 1997).

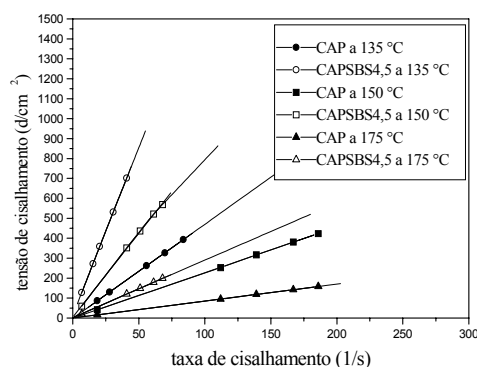


Figura 1. Gráfico de tensão versus taxa de cisalhamento a 135, 150 e 175 °C do CAP puro e modificado.

### 3.3. Ensaio Dinâmico Mecânico

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos no DSR para o CAP e o CAPSBS4,5 original e envelhecido. Baseado no ASTM D6373, que estabelece o grau de desempenho dos ligantes asfálticos, classificou-se o CAP como um PG 64 visto que atende a especificação Superpave (na temperatura de 64 °C,  $G^*/\text{sen}\delta$  superior a 1,0 kPa antes do RTFOT e superior a 2,2 kPa após o RTFOT). O CAPSBS4,5 foi classificado como PG 76. Os resultados mostraram que o teor de SBS influencia no desempenho do ligante a quente, melhorando as propriedades do asfalto no que diz respeito a deformação permanente.

Tabela 2. Parâmetros reológicos obtidos no DSR de CAP's modificados antes e após o RTFOT.

Amostra	ANTES DO RTFOT				APÓS O RTFOT			
	Temperatura (°C)	$G^*$ (Pa)	$\delta$ (°)	$G^*/\text{sen}\delta$ (kPa)	Temperatura (°C)	$G^*$ (Pa)	$\delta$ (°)	$G^*/\text{sen}\delta$ (kPa)
CAP	64	1189	86,40	1,191	64	4032	80,31	4,091
CAPSBS4,5	76	1692	73,62	1,764	76	3319	71,69	3,496

### 3.4. Infravermelho (FTIR)

A caracterização estrutural foi realizada antes e após o RTFOT, sendo os respectivos espectros de infravermelho ilustrados na Figura 2.

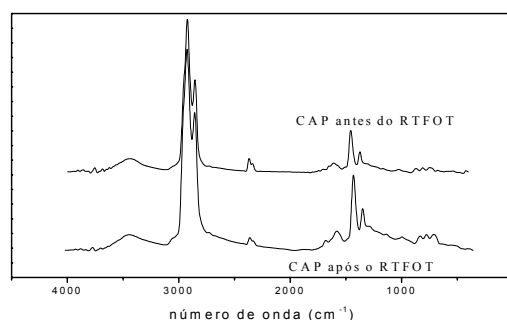
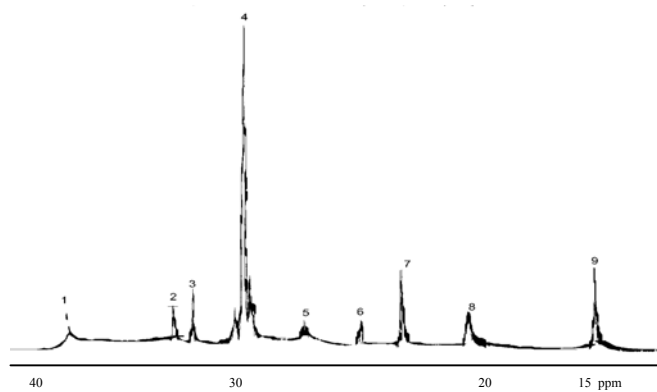
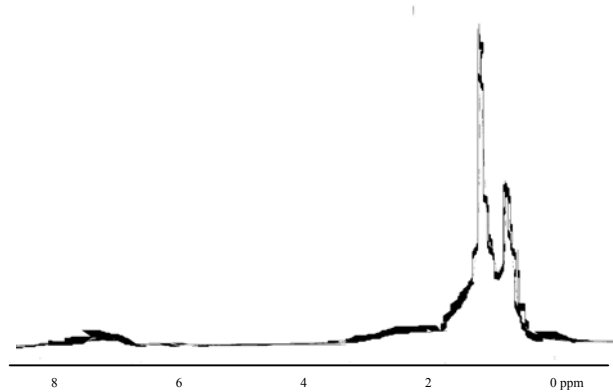


Figura 2. Espectros de infravermelho do CAP antes e após o RTFOT.

O ligante asfáltico apresentou mudanças nas suas características físicas e químicas quando submetido ao processo termo-oxidativo. Isto foi causado pela perda de voláteis ou espécies de baixo peso molecular e formação de ligações de hidrogênio (Masson et al., 2001). Evidenciou-se a formação de grupamentos carbonila devido ao aumento da absorção na frequência de  $1650\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$  proveniente da oxidação do CAP. O aparecimento de uma banda em  $1160\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído a grupamentos de anidridos que também são formados após a oxidação. Observou-se uma quantidade pequena de grupamentos sulfóxidos formados, o que é evidenciado pela banda em  $1030\text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{S}=\text{O}$ ). Os produtos da oxidação tendem a formar grupos polares de forte interação que aumentam a viscosidade e alteram as propriedades de fluxo.

### 3.5. Ressonância Magnética Nuclear

As Figuras 3 e 4 mostram os espectros de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  do CAP, respectivamente. As atribuições dos espectros estão mostradas nas Tabelas 3 e 4. Observou-se, a partir dos espectros, que o CAP apresenta uma estrutura complexa com compostos naftênicos, aromáticos, saturados, olefinas e heteroátomos como oxigênio e enxofre. A RMN quando aplicada a misturas complexas tais como o asfalto, não consegue definir totalmente compostos específicos, entretanto pode fornecer informações sobre a natureza química do material. Hagen publicou recentemente alguns resultados de  $^{13}\text{C}$  de asfaltos na tentativa de correlacionar esses ensaios com o desempenho do material.

Figura 3. Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  do CAP.Figura 4. Espectro RMN de  $^1\text{H}$  do CAP.Tabela 3. Atribuições dos picos do espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  do CAP.

Estrutura	pico
	1
	2
	3
	4
	4
	5
	6
	7
	8
	9

Tabela 4. Atribuições dos picos do espectro RMN de  $^1\text{H}$  do CAP.

Descrição	Faixa, ppm
$\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$ em substituintes naftênicos	0 - 1
$\text{CH}_2$ em cadeia longa	1,25
$\text{CH}_2$ , $\text{CH}$ e $\text{CH}_3$	1 - 2
$\text{CH}_2$ e de $\text{CH}$ em aromáticos	1,5 - 2,0
H aromático e outros H alifáticos	2
H $\alpha$ aromáticos	2 - 5
Olefinas	4,5 - 6
Aromáticos	5 - 10
$\text{SCH}_n$ , $(\text{CH})_n\text{COOH}$	1,8 - 3,0
$\text{OCH}_n$	3,5 - 4,2

### 3.6. Análise Térmica

#### 3.6.1. TGA

As curvas termogravimétricas do CAP e CAPSBS4,5 são apresentadas nas Figuras 5 e 6. Em atmosfera inerte verificou-se apenas um evento de decomposição (470 °C) e em atmosfera oxidativa foram observados quatro eventos. No primeiro evento a temperatura de decomposição ( $T_d$ ) foi de aproximadamente 336 °C. Os demais eventos ocorreram à temperatura de decomposição de 383, 453 e 547 °C, respectivamente.

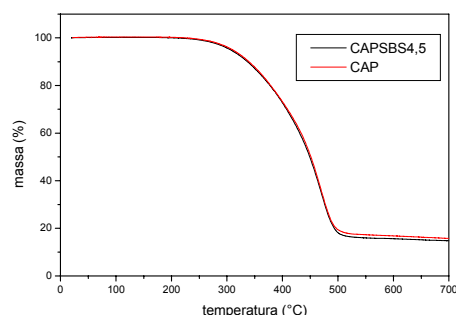
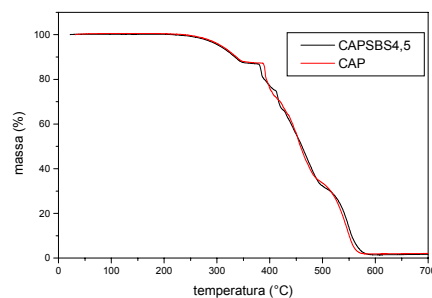
Figura 5. Curvas termogravimétricas do CAP e CAPSBS4,5 em  $\text{N}_2$ .

Figura 6. Curvas termogravimétricas do CAP e CAPSBS4,5 em ar.

Nas temperaturas acima da decomposição do CAP e CAP modificado, há uma grande reatividade dos produtos de decomposição com o oxigênio. Observou-se uma diminuição do teor de resíduos no processo quando o CAP e o CAPSBS4,5 foram submetidos à atmosfera oxidativa. A temperatura inicial de decomposição ( $T_d$ ) não foi alterada. A estrutura complexa do betume (Lewandowski, 1994) é composta de estruturas de caráter insaturado que apresentam alta reatividade frente ao oxigênio. Em ambas as atmosferas, não foi observada uma alteração na decomposição térmica do CAP quando se adicionou o SBS.

### 3.6.2. DSC

A Figura 7 mostra as transições de fases ocorridas no CAP e CAPSBS4,5 observadas no ensaio de DSC. A temperatura de transição vítrea foi de 0 °C para o CAP e -5°C para o CAPSBS4,5, evidenciando-se uma melhoria nas propriedades a frio desse asfalto quando se adiciona o polímero. Não foi observado nenhum evento característico de cristalização de parafinas para este asfalto.

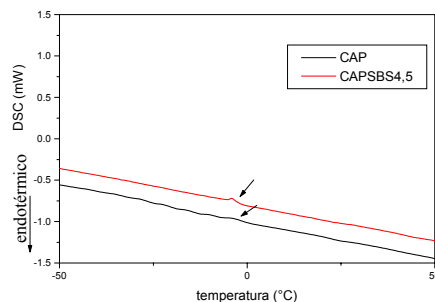


Figura 7. DSC do CAP e do CAPSBS4,5 em atmosfera inerte.

## 4. Conclusões

A caracterização química do CAP Fazenda Alegre mostrou uma estrutura típica de uma macromolécula complexa. No infravermelho foram detectadas algumas variações estruturais quando o asfalto foi submetido a um envelhecimento simulado, como aumento de grupamento carbonila e sulfóxido em virtude da oxidação do CAP. A análise térmica mostrou que a altas temperaturas o SBS não influenciou o comportamento do CAP, contudo a baixas temperaturas houve uma melhoria revelada pela diminuição da temperatura de transição vítrea. Os ensaios reológicos mostraram que o SBS atuou como um aditivo não inerte. O comportamento Newtoniano característico de CAP's a altas temperaturas não foi alterado quando se adicionou SBS ao ligante. As características reológicas observadas a partir dos ensaios dinâmicos mecânicos foram alteradas quando o ligante modificado foi submetido a um processo de envelhecimento, evidenciado pelos valores do módulo de cisalhamento complexo ( $G^*$ ) e do ângulo de fase ( $\delta$ ). O envelhecimento oxidativo aumentou a rigidez do ligante, elevando assim a resistência à deformação permanente. O grau de desempenho foi alterado quando o SBS foi adicionado, melhorando o parâmetro de deformação permanente avaliado pela especificação Superpave.

## 5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Cenpes/Petrobras, pela doação das amostras e apoio técnico. Ao CENAUREM pela obtenção dos espectros de RMN. Maria da Conceição Lucena agradece a ANP pela bolsa concedida.

## 6. Referências

- BAHIA, H. U., HANSON, D. I. Project NCHRP 9 – 10, *Asphalt Institute*, 2000.
- BARNES, H. A., HUTTON, J. F., WALTERS, K. An Introduction to Rheology, *Elsevier, Amsterdam*, 1989.
- BRÛLÉ, B. Bitumes Polymères: Propositions pour des Spécifications Performantielles, *RGRA*, v. 761, p. 57 – 60, 1999.
- HAGEN, A. P. et al.  $^{13}\text{C}$  NMR Studies on Roadway Asphalts, *Fuel Science and Technology Int'l.*, v. 7, p. 1289 – 1292, 1989.
- ISACSSON, U., LU, X. Influence of Styrene-butadiene-styrene Polymer Modification on Bitumen Viscosity, *Fuel*, v. 76, p. 1353 – 1359, 1997.
- LEITE L. M., Tese de Doutorado, *Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, UFRJ*, 1999.
- LEWANDOWSKI, L. H. Polymer Modification of Paving Asphalt Binders, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 67, p. 448 – 480, 1994.
- MASSON, J. F., PELLETIER, L., COLLINS, P. Rapid FTIR Method for Quantification of Styrene-butadiene Type Copolymers in Bitumen, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 79, p. 1034 – 1041, 2001.
- PETERSEN, J. C. Chemical Composition of Asphalt as Related to Asphalt Durability – State of the Art, *Transportation Research Record*, v. 999, p. 13 – 30, 1984.
- SUPERPAVE Superior Performing Asphalt Pavements: The Product of SHRP Asphalt Research Program. Strategic Highway Research Program A-410, National Research Council, Washington, DC, 1994.
- VALKERING, C. P., VONK, W. C., WHITEOAK, C. D. Improved Asphalt Properties Using SBS Modified Bitumens, *Shell Bitumen Review*, v. 66, p. 9 – 11, 1992.
- ZANZOTTO, L., FOLEY, D.P., WATSON, R.D., JUERGENS, C. On Some Practical Aspects of Using Polymers Asphalts in hot mixes, *Proceedings of Canadian Technical Asphalt Association*, v. 34, p. 20-40, 1989.