



7º Congresso Brasileiro de Polímeros

9 a 13 de novembro de 2003
Centro de Convenções do Hotel Mercure
Belo Horizonte / MG

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

COMISSÃO ORGANIZADORA

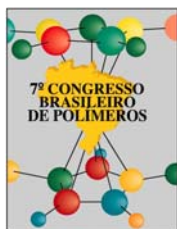
Roberto F. S. Freitas - Coordenador / Chairman (UFMG)	Laura Hecker de Carvalho (UFPB)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
David Tabak (FIOCRUZ)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Raquel S. Mauler (UFRGS)
Éder Domingos de Oliveira (UFMG)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UFJR)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)

COMISSÃO CIENTÍFICA

Raquel S. Mauler – presidente (UFRGS)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
Ariosvaldo A. Barbosa Sobrinho (UFCEG)	Márcia C. Delpech (UERJ)
Bluma G. Soares (IMA/UFJR)	Maria do Carmo Gonçalves (UNICAMP)
Cesar L. Petzhold (UFRGS)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Maria Isabel Felisberti (UNICAMP)
Cristiano P. Borges (COPPE/UFJR)	Nicole R. Demarquette (EPUSP)
David Tabak (FIOCRUZ)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Éder D. de Oliveira (UFMG)	Rinaldo Gregório Filho (UFSCar)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UFJR)	Roberto F. S. Freitas (UFMG)
Judith Feitosa (UFC)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Thais H. Sydenstricker (UFPR)
Laura Hecker de Carvalho (UFPB)	

Associação Brasileira de Polímeros

R. Geminiano Costa, 355 - Centro - CEP 13560-050 - São Carlos - SP
Telefax: (16) 274-3949 - abpol@linkway.com.br
www.abpol.com.br



ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS COM POLÍMEROS

Leticia S. da Silva^{1,2*}, Madalena de C. Forte^{1*}, Françoise Durrieu², Philippe Bartolomeo²

¹Laboratório de Materiais Poliméricos, Depto de Materiais, Escola de Engenharia da UFRGS, Av. Osvaldo Aranha 99/702, 90035-190 - Porto Alegre/RS (*letsocal@ufrgs.br; *mmcforte@ufrgs.br), ²Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris/Fr (durrieu@lcpc.fr; bartolomeo@lcpc.fr)

Aging Study of Polymers Modified Asphalts

The aim of this study is to investigate polymer modified bitumen oxidative aging by means of thermal analysis and FTIR spectroscopy. DSC experiments have been carried out under isothermal conditions and oxygen flow. The effects of the nature of the polymer on the aging process have been observed and compared to the pure reference bitumen. A different behavior is observed when using either SBS or EVA as a polymer additive. In a different way, a UV aging process has been investigated. FTIR tests have showed that the chemical mechanism is quite different from the thermal aging process.

Introdução

O processo de degradação do ligante asfáltico, também chamado de envelhecimento, provoca deterioração das estradas e é consequência das mudanças de comportamento reológico e de composição química do ligante asfáltico.

Conforme o mecanismo envolvido, o envelhecimento do ligante asfáltico pode ser físico ou químico. O envelhecimento físico é provocado pela reordenação de moléculas e cristalização de parafinas presentes na fração saturada do ligante (historia térmica) e, pela migração de componentes oleosos do ligante para o agregado pétreo durante a usinagem. Este é traduzido por um aumento na viscosidade do ligante sem modificar sua composição química [1]. O envelhecimento químico, mais complexo, é resultado das reações de oxidação, ciclização e aromatização das frações químicas asfálticas. Neste caso também ocorre aumento da viscosidade do ligante, porém devido a formação de compostos de alto peso molecular. Em termos de grupamentos funcionais, com o envelhecimento químico são formados grupamentos carbonilas e sulfoxidos, visualizados facilmente por Espectroscopia do Infravermelho (FTIR) [2, 3].

Em geral, os ligantes asfálticos possuem duas etapas de envelhecimento: durante a usinagem e *in situ*. Nas condições de usinagem (160-170°C/O₂) ocorre um rápido envelhecimento do ligante, devido as reações de oxidação a altas temperaturas. O envelhecimento *in situ* é mais lento e depende de vários fatores, como o tipo de ligante asfáltico utilizado, da porosidade do pavimento, da temperatura a que este esta submetido, da radiação ultravioleta do sol e da natureza dos agregados pétreos utilizados. O mecanismo de

oxidação neste caso é radicalar e catalisado por metais de transição presentes no asfalto [3,4].

Os ligantes asfálticos modificados com polímeros consistem em um novo material com propriedades mecânicas e resistência ao envelhecimento superior ao ligante convencional. Dentre os polímeros modificadores mais utilizados estão os elastômeros termoplásticos, como o SBS linear e o radial, o SEBS e também o SBR, EVA, PE e PP.

Este trabalho tem por objetivo monitorar e avaliar o envelhecimento de ligantes asfálticos modificados com polímeros (PMB's), tais como SBS linear e EVA. Para tanto, ligantes puros e PMB's foram envelhecidos em estufa e em uma câmara de radiação UV. A avaliação do comportamento térmico e estrutura química dos ligantes foi feita através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e FTIR.

Experimental

Materiais

- Ligante asfáltico classificado quanto a viscosidade como CAP-20, segundo regulamento técnico do Instituto Brasileiro de Petróleo (IBP) 01/92-REV-02-DNC, fabricante PETROBRAS/REFAP.
- Misturas de asfalto, classificado quanto a penetração como 70/100 conforme a norma europeia NF EN 12591, e polímero EVA e SBS na concentração de 6% de polímero. Os polímeros modificadores utilizados foram EVA com 24% de acetato de vinila e SBS linear da Shell com 31% de estireno (Kraton TR 1101).
- Ligante asfáltico classificado quanto a penetração como 35/50, conforme a norma europeia NF EN 12591.

Métodos

- Envelhecimento em câmara UV: pastilhas de CsI contendo uma fina camada de ligante asfáltico puro foram envelhecidas em uma câmara UV, à 60°C, durante diferentes tempos de exposição.
- Envelhecimento em estufa: capsulas de DSC contendo aproximadamente 25mg de ligante asfáltico puro e PMB's foram envelhecidas em estufa com circulação de ar, à 130, 150 e 170°C, durante diferentes tempos de exposição. O mesmo procedimento, a temperatura de 60 e 170°C, foi realizado com pastilhas de CsI contendo uma fina camada de ligante asfáltico, utilizadas para o FTIR.
- FTIR: as análises foram realizadas em um equipamento da marca Nicolet modelo Impact 410.
- DSC: as análises foram realizadas em um equipamento da marca Netzsh modelo 200 conforme o seguinte programa de temperatura: aquecimento à 10°C/min até 250°C sob N₂, isoterma à 250°C / 10 min sob N₂ e finalmente isoterma à 250°C / 4 horas sob O₂.

Resultados e Discussão

Os ligantes puro e modificados, envelhecidos em estufa com circulação de ar à 130, 150 e 170°C, foram analisados através de DSC. Através das isotermas, apresentadas na Fig. 1a, pode-se observar que a adição de polímero, devido as condições de mistura, provoca oxidação do material, e que a cinética de oxidação para os ligantes modificados é diferente conforme o polímero adicionado. Observa-se ainda, na Fig. 1b, que após 24h em estufa à 170°C, o ligante asfáltico modificado com EVA é menos oxidado (redução de 5% da área do pico) que aquele modificado com SBS (redução de 20% da área do pico). O ligante puro apresenta a maior oxidação, com 30% de redução da área do pico. O fato do ligante modificado com SBS oxidar-se mais que aquele modificado com EVA pode estar relacionado com a presença de duplas ligações no SBS, o que torna este polímero susceptível à oxidação. O mesmo comportamento foi verificado a 130 e 150°C.

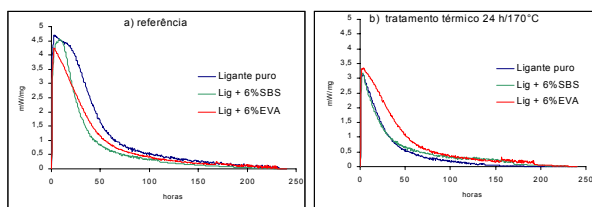


Figura 1 – Termogramas de DSC do ligante puro e modificado com SBS e EVA sem envelhecimento (a) e após 24 horas à 170°C (b).

Os espectros de FTIR do ligante puro envelhecido à 170°C, apresentados na Figura 2, mostram a evolução da banda referente a carbonila (C=O) em 1700 cm⁻¹ e do grupamento sulfoxido (S=O) em 1032 cm⁻¹, com o tempo de exposição. O monitoramento da banda de sulfoxido é prejudicada pela formação de uma banda larga em aproximadamente 1250 cm⁻¹, provavelmente

referente a ligação C-O de éster formado na oxidação. O ligante puro também foi envelhecido em estufa à 60°C, com e sem radiação UV, a fim de se comparar o processo de oxidação via UV e via calor. Observa-se na Figura 3 que, com a radiação UV, os produtos de oxidação são formados mais rapidamente que no processo apenas térmico. Com a incidência de raios UV o mecanismo de oxidação radicalar também está envolvido.

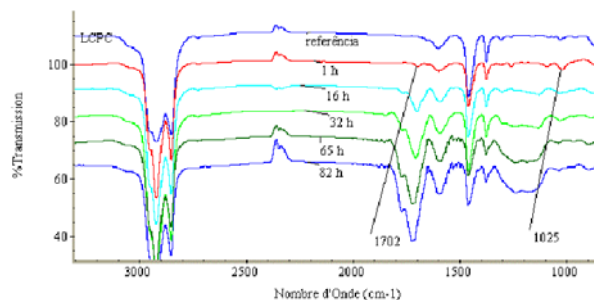


Figura 2 – Espectros de FTIR do ligante puro envelhecido em estufa a 170°C durante 0, 1, 16, 32, 65 e 82 horas.

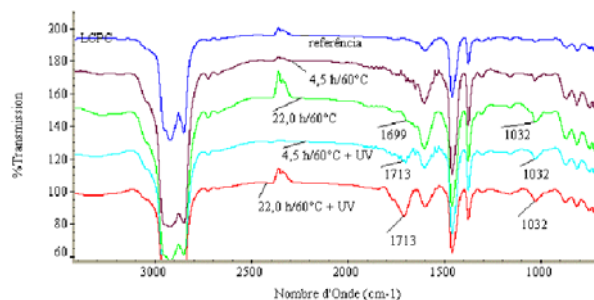


Figura 3 – Espectros de FTIR do ligante puro envelhecido em estufa a 60°C e a 60°C com incidência de radiação UV.

Conclusões

Conclui-se, com os resultados obtidos até o momento, que a técnica de DSC é apropriada para avaliar o envelhecimento de ligantes asfálticos e o efeito do polímero adicionado a este. Segundo estes resultados, pode-se concluir que o ligante asfáltico modificado com EVA é mais resistente ao envelhecimento térmico que aquele modificado com SBS. Através da técnica de FTIR pode-se monitorar as espécies formadas na oxidação e assim relacionar com o processo envolvido, UV e/ou calor.

Agradecimentos

Os autores agradecem a REFAP (Brasil), a Shell Chemical e a TotalFinaElf (França) pelo fornecimento de amostras, e a CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. D. Whiteoak *Shell Bitumen Handbook* 1990.
2. F. Farcas, Tese de Doutorado, Université Paris VI, 1996.
3. J. Lamontagne, Tese de Doutorado, Université d'Aix-Marseille III, 2002.
4. J. C. Petersen et al *Preprints of the American Chemical Society* 1983, 898.