

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA DO SBS NO DESEMPENHO MECÂNICO DE ASFALTO MODIFICADO COM SBS

BASHIR, Aminu Wali¹; FARIA, Natacha C. Nascimento²; RODRIGUES, Julia Amaral³.

¹Mestrando em Construção Civil e Urbana, Universidade de São Paulo; ²Mestranda em Construção Civil e Urbana, Universidade de São Paulo; ³Doutoranda em Engenharia de Transportes, Universidade de São Paulo;

RESUMO

A criação das estradas que permitiram à sociedade grandes deslocamentos e trocas comerciais entre cidades, entretanto, com o desenvolvimento exacerbado da população e das cidades essas estruturas vêm se deteriorando cada vez mais rápido. O resultado deste cenário é o surgimento de diversas patologias, isto é, deformações e trincas associados a diferentes fatores, sendo as principais condições climáticas e carregamento imposto. Com intuito de reduzir tais transtornos nos pavimentos rodoviários, tem sido cada vez mais comum, utilizar polímeros em união com os ligantes asfálticos. Este conjunto conduz para um melhor desempenho da estrutura, os quais são: aumento de resistência à tração, em altas temperaturas, e à fadiga, em baixas temperaturas, e um aumento de elasticidade, em altas temperaturas, e flexibilidade, em baixa temperaturas. Dessa forma neste artigo pode-se mostrar como a microestrutura do SBS (Estireno-butadieno-estireno) influencia no melhor desempenho citado. Para isto foram observadas as propriedades reológicas do material compósito estudadas por Zhao et al. (2016) e a composição química do asfalto e do SBS. Por fim, estabeleceu-se que a relação principal é a união entre a rede de solventes do asfalto com as moléculas de poliestireno (PS) e de polibutadieno (PB), vindos do SBS. **Palavras-chave: Ligantes asfálticos; SBS; materiais compósitos; microestrutura.**

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF SBS'S MICROSTRUCTURE ON THE MECHANICAL PERFORMANCE OF ASPHALT

ABSTRACT

The creation of roads allowed a large displacement and trade between cities. However, with the increase in population and rapid expansion of the cities, these structures have been deteriorating rapidly. The result of this scenario is the appearance of various distress such as deformations and cracks associated with different factors, the main ones being climatic conditions and imposed loading. In order to overcome these distresses in road pavements, it has been increasingly common to incorporate polymers with asphalt binders. This incorporation leads to a better performance of the structure, such as increased tensile strength and elasticity at higher temperatures and increased fatigue resistance and flexibility at lower temperatures. Thus, this article elaborates on how the microstructure of SBS (Styrene-butadiene-styrene) copolymers influences the performance of asphalt binders. For this, a critical study of the rheological properties and the chemical composition of asphalt and SBS studied by Zhao et al. (2016) was done. Based on that, it was established that the main relationship is the union between the solvent network of the asphalt with the polystyrene (PS) and polybutadiene (PB) molecules of the SBS.

Keywords: Asphaltic binders; SBS; composite materials; microstructure.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos surgiram com propósito de unir materiais com propriedades e comportamentos individuais, incorporando assim as características de cada um para formar materiais com melhores comportamentos. O ligante asfáltico modificado por polímero é um exemplo de material compósito muito usado na engenharia, que surge da necessidade de melhorar diversas patologias dos pavimentos. Os ligantes asfálticos são materiais com comportamento viscoelástico, altamente dependentes do tempo e da temperatura, sendo o principal componente de uma mistura asfáltica e que comanda grande parte do comportamento e desempenho dos pavimentos.

Os pavimentos, em bom funcionamento, devem ser capazes de suportar toda a carga de tráfego para a qual foi projetada em diferentes condições de temperatura e clima. Entretanto, no geral, muitas são as patologias que surgem nos pavimentos e que estão diretamente correlacionadas com o comportamento viscoelástico dos ligantes, sendo as principais: deformações permanentes em altas temperatura, trincas térmicas para baixas temperaturas, trincas por fadiga associadas à cargas cíclicas e envelhecimento e oxidação química (LEWANDOWSKI, 1994 apud M; MÜLLER; RODRIGUEZ, 2003).

Devido ao seu alto peso molecular, os polímeros alteram significativamente as propriedades reológicas dos materiais asfálticos, reduzindo assim o custo de manutenção e melhorando o desempenho do material (BECKER M. et al, 2003 & BAHIA H, 2006). Além disso, o aumento na resistência ao cisalhamento e ao trincamento por fadiga, aumento da rigidez, redução na viscosidade e na suscetibilidade térmica dos ligantes estão sendo alcançados através da adição de polímeros (BEHNOOD e OLEK, 2017).

Os copolímeros de estireno-estireno, como o estireno-butadieno-estireno (SBS), são modificadores típicos. Estes polímeros, nas misturas asfálticas, formam compósitos que tem apresentado excelente estabilidade térmica e boa durabilidade e são amplamente utilizados como material de pavimentação para rodovias (ZHAO et al., 2016). Além disso, mostraram melhoras nas propriedades viscoelásticas, identificadas por vários parâmetros obtidos usando análises mecânicas dinâmicas, tais como ângulo de fase e módulo de armazenamento (AIREY, 2003).

A condição essencial para este bom desempenho do compósito, muitas vezes não citada, está diretamente relacionado com a ciência dos materiais empregados, isto é, suas propriedades microestruturais.

Este artigo foi realizado com enfoque na avaliação das características microestruturais do SBS que direcionam a bons resultados no desempenho mecânico e térmico dos pavimentos asfálticos, revelados pelas análises reológicas.

2. PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO MATERIAL ASFÁLTICO

A primeira perspectiva para o conhecimento das propriedades reológicas de um material é sobre o comportamento apresentado por este em função de sua microestrutura. Os materiais que apresentam comportamento dependente do tempo são chamados de materiais viscoelásticos (viscoplásticos, viscoelastoplásticos, etc), isto é, apresentam comportamento dependente do tempo de aplicação da solicitação (carga ou deslocamento) e da taxa dessa solicitação, tornando mais complexa a análise do desempenho mecânico destes elementos (CHRISTENSEN, 1982 apud SOUZA, 2003).

O asfalto tem a propriedade de ser um adesivo termoviscoplastico, impermeável à água e pouco reativo, porém esta baixa reatividade química a muitos agentes não evita que esse material possa sofrer, no entanto, um processo de envelhecimento por oxidação lenta pelo contato com o ar e a água. Sendo semi-sólido a temperaturas baixas, viscoelástico à temperatura ambiente e líquido a altas temperaturas (BERNUCCI et al., 2008).

O comportamento de termoviscoelasticidade é que mais se aproxima do real desse material e manifesta-se no comportamento mecânico, sendo suscetível à velocidade, ao tempo e à intensidade de carregamento, e à temperatura de serviço. (BERNUCCI et al., 2008).

Com a definição do comportamento do material a ser avaliado pode-se citar três razões principais que evidenciam a importância de entender a reologia dos ligantes asfálticos, as quais são: a) Permite diferenciar ligantes asfálticos obtidos de diferentes petróleos e por diferentes processos de refino; b) Orienta a seleção das temperaturas para as operações de usinagem e construção das camadas asfálticas; c) Permite determinar como as propriedades reológicas se relacionam com os defeitos do pavimento (FAXINA, 2006).

2.1 Ensaios predominantes para determinar as propriedades reológicas

As propriedades reológicas fundamentais dos ligantes asfálticos são fornecidas por ensaios que medem viscosidade aparente e cinemática, módulo complexo, ângulo de fase, módulo de armazenamento, módulo de dissipação e viscosidade complexa, rigidez sob baixas temperaturas e taxa de relaxação sob baixas temperaturas (MOTHÉ, 2009).

Basicamente o novo sistema de especificação de ligante asfáltico, no Método Superpave, baseia-se em ensaios reológicos com requisitos relacionados ao desempenho em serviço. Diante disto são realizados ensaios reológicos com o emprego de reômetros de fluência em viga – BBR e reômetros de cisalhamento dinâmico – DSR. Sendo que os ensaios são realizados no ligante original, no ligante após envelhecimento em estufa de filme fino rotativo – RTFOT que simula o envelhecimento ocorrido durante a usinagem da mistura e após envelhecimento em estufa em vaso sob pressão de ar – PAV que simula o envelhecimento em dez anos de serviço (LEITE et al., 2002 apud MOTHÉ, 2009).

2.1.1 Ensaio de cisalhamento dinâmico

Mesmo que diante das diversas opções de ensaios de reometria dos ligantes asfálticos, os ensaios de cisalhamento dinâmico são considerados mais efetivos na caracterização do comportamento viscoelástico deste material e são mais comumente empregados. Dois fatores marcam esta alta utilização: (1) as deformações empregadas nesse tipo de ensaio são relativamente pequenas, tornando fácil a avaliação do material na região de viscoelasticidade linear; e (2) os ensaios dinâmicos simulam razoavelmente a ação das cargas do tráfego, que representam as principais solicitações que o ligante asfáltico está sujeito em campo (FAXINA, 2006).

Neste tipo de ensaio é feita a determinação de parâmetros como o módulo complexo (G^*), que representa a resistência total à deformação; e o ângulo de fase (δ), que representa a distribuição relativa desta resistência entre um componente em fase e outro defasado, para caracterização reológica dos ligantes asfálticos (MOTHÉ, 2009). De forma que o componente em fase é a parcela elástica e pode ser diretamente relacionado à energia armazenada em uma amostra a cada ciclo de carregamento e o componente defasado representa a parcela viscosa e pode ser diretamente relacionado à energia dissipada a cada ciclo de carregamento (MOTHÉ, 2009).

Para realização dos ensaios são utilizados reômetros de cisalhamento dinâmico (Dynamic Shear Rheometer – DSR). O reômetro pode ser de tensão controlada com aplicação de um torque fixo para obter uma dada deformação cisalhante, ou de deformação controlada com aplicação de um torque variável para obter uma deformação cisalhante fixa. A frequência de oscilação do DSR é 10rad/s ou 1,59Hz (BERNUCCI *et al.*, 2008).

2.1.2 *Análise de envelhecimento*

O envelhecimento do asfalto é um processo ao qual a rigidez do material aumenta com a oxidação, radiação solar, reações químicas na microestrutura do material, entre outras. Por isso, o envelhecimento tem sido objeto de estudos ao longo das últimas décadas, com o intuito de tentar incluir alguns critérios de controle nas especificações destes materiais (NASCIMENTO, 2015).

O envelhecimento é tradicionalmente dividido em duas fases: a) o envelhecimento a curto prazo, associado à exposição ao ar e ao calor durante a usinagem e a compactação da mistura asfáltica; b) o envelhecimento a longo prazo, que se desenvolve ao longo da vida útil da camada asfáltica (NASCIMENTO, 2015).

Atualmente, as especificações de ligantes asfálticos têm avançado na direção de classificar o material com base em seu comportamento reológico após o envelhecimento. Na especificação Superpave, o ligante asfáltico é classificado com base nas propriedades reológicas do material virgem e também envelhecido a curto e a longo prazos. A especificação brasileira de ligantes asfálticos exige o monitoramento da penetração, do ponto de amolecimento e da ductilidade, após o envelhecimento a curto prazo, além de controlar a perda percentual de massa provocada pelo envelhecimento (NASCIMENTO, 2015)

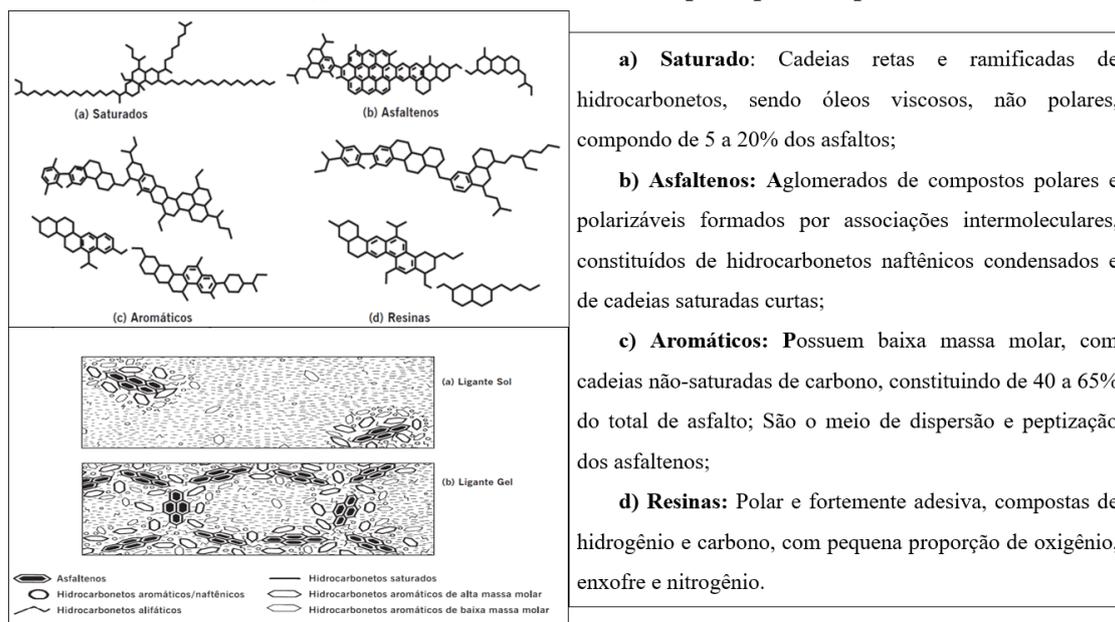
2.1.3 *Análises químicas*

A composição química dos ligantes asfálticos tem influência no desempenho físico e mecânico das misturas asfálticas, mas sua maior influência será nos processos de incorporação de agentes modificadores tais como os polímeros. As proporções de cada composto dependem da origem, processo de fracionamento e também do estado de oxidação e envelhecimento ao qual ligante se encontra.

Entretanto, em geral, os CAPs (Cimento Asfáltico de Petróleo) são constituídos de 90 a 95% de hidrocarbonetos e de 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais – vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio) unidos por ligações covalentes (BERNUCCI et al., 2008).

Os CAPs são sistemas coloidais constituídos por uma suspensão de micelas de asfaltenos, peptizadas pelas resinas num meio oleoso (óleos saturados e aromáticos) em equilíbrio, na Figura 1 é possível observa as quatro fases básicas em sua composição.

Figura 1: À esquerda: a) acima – representação esquemática da composição dos asfaltos (Fonte: Shell (2003) apud Bernucci et al. (2008)); b) abaixo – comportamento de Sol e Gel no asfalto (Fonte: Bernucci et al. (2008)). À direita: Características dos principais compostos do asfalto.



Fonte: Adaptado de Bernucci et al. (2008).

WHITEOAK (1991) apud LEITE (1999) afirma que os componentes do CAP têm as seguintes propriedades: a) saturados – têm influência negativa na suscetibilidade térmica (maior concentração amolecem o produto); b) aromáticos – agem como plastificantes, contribuindo para a melhoria de suas propriedades físicas; c) resinas – têm influência negativa na suscetibilidade térmica, mas contribuem na melhoria da ductilidade e dispersão dos asfaltenos; d) asfaltenos – contribuem para a melhoria da suscetibilidade térmica e aumento da viscosidade.

O asfalteno é o componente principal em termos do comportamento reológico do CAP, possuem maior peso molecular e maior teor de heteroátomos.

Devido à sua alta polaridade, os asfaltenos têm a tendência de se associarem, aumentando a viscosidade do CAP, isto é, quanto maior a quantidade do composto mais duro e mais viscoso será o ligante (BEHNOOD e MODIRI, 2019; MOTHE, 2009).

É necessário existir um equilíbrio intramolecular (presença de quantidade suficiente de resinas e aromáticos) para que os asfaltenos formem micelas com boa mobilidade, resultando em ligantes conhecidos como Sol. Porém, se as frações não estão devidamente balanceadas, há formação de estruturas de pacotes de micelas com vazios internos que resultam em ligantes conhecidos como Gel, que tendem a ser minimizados com o aumento da temperatura (BERNUCCI et al., 2008). A Figura 1 (à esquerda, b) mostra a representação esquemática do comportamento de Sol e gel.

Ramos et al. (1995) apud Bernucci et al. (2008) dizem que os asfaltos tipo Sol apresentam maior suscetibilidade térmica por terem óleos intermicelares muito aromáticos, o que os torna mais moles, menos resistentes à aplicação direta das cargas, porém mais suscetíveis a um pleno retorno à posição original após a aplicação da carga, mais elásticos. Enquanto que os asfaltos tipo Gel são mais resistentes à aplicação das cargas e menos suscetíveis ao retorno, conseqüentemente são mais propensos a trincas prematuras, maior rigidez e módulo de elasticidade.

Alguns ensaios são utilizados para identificação química dos constituintes do ligante, dentre eles o ensaio de cromatografia por permeação em gel (GPC). O ensaio consiste na separação dos constituintes dos CAPs diluídos em solvente, por tamanho (LEITE, 1999 apud BERNUCCI *et al.*, 2008). Com o GPC é possível determinar a distribuição do peso molecular dos ligantes e estabelecer uma correlação entre a distribuição do peso molecular do material com sua performance (ZHAO *et al.*, 2016).

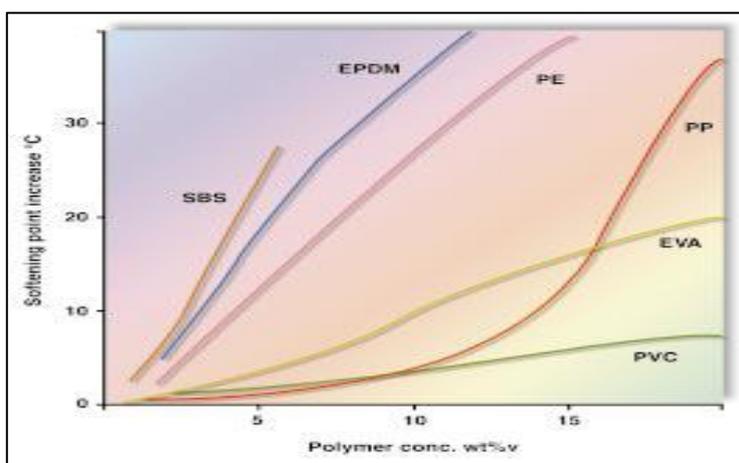
3. ASFALTO MODIFICADO COM POLÍMERO

Existe diferentes tipos de polímeros que podem ser utilizados em conjunto com asfalto, de certa forma podemos classifica-los em dois tipos: a) Elastômeros termoplásticos: Afetam a resistência à tração quando as cadeias são extensivamente alongadas e são capazes de recuperar sua forma (elásticos), uma vez que possui cadeias macromoleculares altamente enoveladas. São exemplos: Estireno-butadieno-estireno (SBS), borracha de estireno-butadieno (SBR), Estireno-Isopreno-Estireno (SIS) são os mais comuns; b) Plastômeros: Mostram maior rigidez com pouca ou nenhuma elasticidade reversível.

São exemplos: Etileno acetato de vinila (EVA), Etileno Butil Acrilato (EBA), Etileno Metacrilato (EMA), Polietileno (PE), Polipropileno (PP), Polivinil Cloreto (PVC) e Poliestireno (PS) são exemplos comuns (BEHNOOD e MODIRI, 2019).

O asfalto modificado com SBS é o objetivo de estudo desse artigo e, portanto, suas características serão detalhadas a seguir. Na Figura 2 é possível observar que o SBS em adições bem inferiores aos demais aumenta de forma expressiva o ponto de amolecimento da mistura asfáltica, o que indica uma melhora significativa na susceptibilidade térmica do material com incorporação do resíduo, mesmo em baixos teores.

Figura 2: Correlações entre o ponto de amolecimento de alguns polímeros utilizados como modificadores e sua concentração na mistura de asfalto.

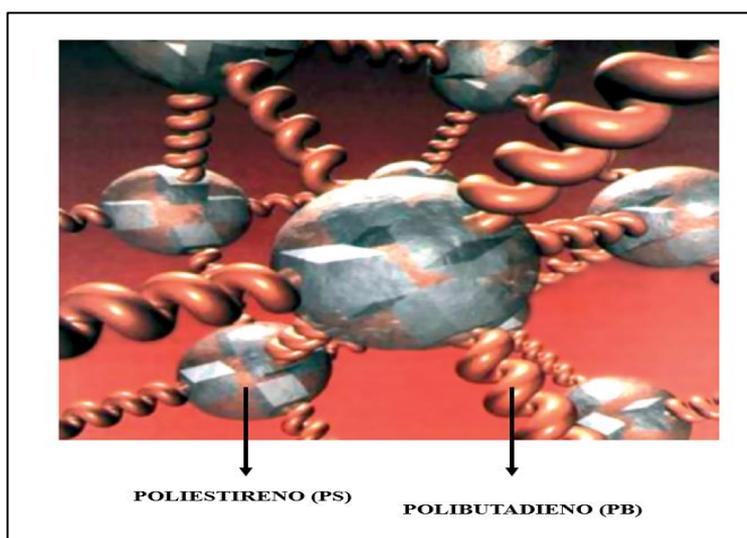


Fonte: (BECKER et al., 2001).

Copolímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS) são frequentemente usados para modificação de asfalto devido às suas excelentes propriedades (BEHNOOD e MODIRI, 2019). Os materiais SBS aparecem como uma rede reticulada, à temperatura ambiente. A morfologia do polímero SBS é formada por duas fases, conforme observado na Figura 3, as moléculas de poliestireno (PS) depositam-se em domínios rígidos, enquanto as moléculas de polibutadieno (PB) ou polisopreno (PI) funcionam como mistura elástica não estruturada entre eles (BECKER et al. 2001). Assim, será observado que na formação do composto (ligante asfáltico + SBS), a fase elastomérica do copolímero SBS ocupa a proporção oleosa do asfalto ganhando um aumento em seu tamanho.

Em temperaturas entre a temperatura de transição vítrea (T_g) do PB ($\sim -95^\circ\text{C}$) e PS ($\sim 100^\circ\text{C}$), a rede é estável. O PS amolece em temperaturas acima da T_g , reduzindo as ligações e ajudando o processo de amolecimento do copolímero SBS. As propriedades reológicas apresentadas pelos elementos PS e PB, quando em misturas de material asfáltico com SBS, PS e PB podem variar com base na composição molecular do SBS, a natureza e a transição vítrea do petróleo bruto, e as proporções entre os dois (CLASS, 2011).

Figura 3: Sistema de moléculas SBS incorporadas ao asfalto.

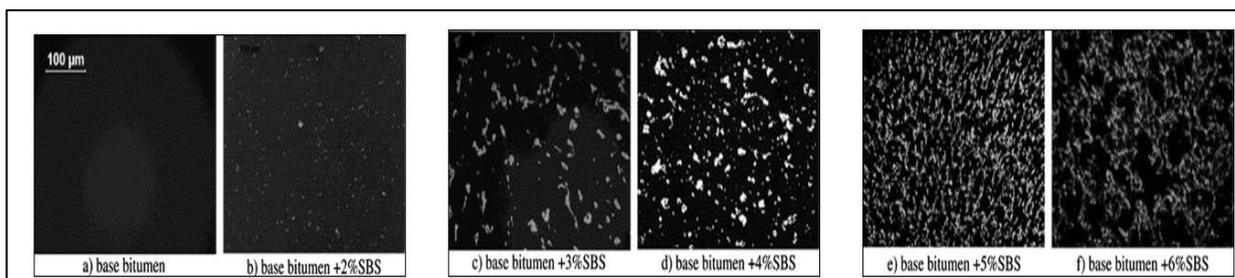


Fonte: Adaptado de Bernucci et al. (2008).

As interações de PS e PB com asfalto são diferentes porque a interação de PS's ocorre através de seus prótons aromáticos com grupos de elétrons abundantes no asfalto e a interação de PB's ocorre através de seus elétrons- π com grupos carregados positivamente do asfalto (MASSON et al, 2003).

Um sistema tridimensional (Figura 3) é formado posteriormente, onde a parte PS se mantém claramente com ligações interligadas, melhorando a energia da estrutura. A alta resistência à tração do SBS em altas temperaturas e a elasticidade, resistência à fadiga e flexibilidade em baixa temperatura são resultado das moléculas rígidas de PS e da textura elástica das moléculas médias do PB, respectivamente. Apesar das suas inúmeras vantagens, o custo elevado, quando comparado com outros polímeros, é uma das principais limitações do seu uso (BEHNOOD e MODIRI, 2019).

Figura 4: Imagens fluorescentes de asfalto modificado com SBS: (a) betume base, (b) betume base + 2% SBS, (c) betume base + 3% SBS, (d) betume base + 4% SBS, (e) betume base + 5% de SBS, (f) betume de base + 6% de SBS.



Fonte: A. Behnood and M. Modiri. (2019)

Observando as imagens microscópicas do asfalto modificado com SBS, com teores variáveis de SBS (Figura 4), a estrutura pode ter uma fase asfáltica constante com moléculas dispersas de SBS (Figura 4 (b) - (d)), duas fases conectadas e ininterruptas (Figura 4 (e)), ou uma fase de polímero constante com partículas de asfalto separadas (Figura 4 (f)).

Além disso, a SBS domina progressivamente o asfalto à medida que o seu teor de adição aumenta (geralmente em 5-6%), alterando as propriedades reológicas e de engenharia do sistema (BEHNOOD e MODIRI, 2019). Assim, o teor do modificados SBS deve ser corretamente avaliado e dosado, pois a adição de concentração mais baixa pode não produzir as propriedades de engenharia desejadas, enquanto concentrações mais altas podem levar a perturbações, como instabilidade de armazenamento (BEHNOOD e MODIRI, 2019).

4. PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS COM O POLÍMERO STYRENE BUTADIENE-STYRENE (SBS).

Com incorporação de um novo elemento, formando um material composto, é necessário desenvolver ensaios que informam as alterações nas propriedades dos materiais em função desta modificação. E neste artigo serão mostradas os procedimentos e resultados encontrados por Zhao et al. (2016).

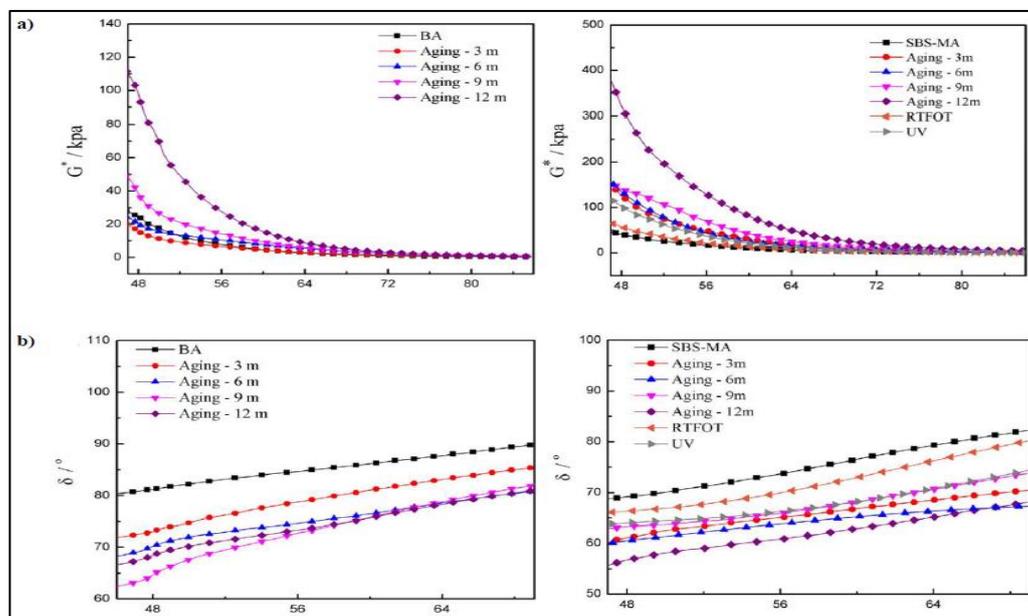
Zhao et al. (2016) investigaram os efeitos da adição de SBS, para diferentes estágios de envelhecimento do material. Para tanto os autores usaram os seguintes ensaios: Cromatografia por Permeação em Gel (GPC) de forma a estabelecer uma relação entre o peso molecular do material e sua performance; análises de composição químicas

por meio de ensaios de radiação infravermelho (IV); análise das propriedades reológicas do material através de ensaios no Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) e; avaliaram a influência do polímero SBS no mecanismo de envelhecimento do ligante simulando os processos de envelhecimento natural e artificial em laboratório pelos processos RTFOT (*short-term aging*) e UV (*long-term light-oxygen aging*).

A mistura modificada por polímero, usada pelos autores, foram produzidas com 4% de adição de SBS. O processo de envelhecimento natural foi realizado tanto para o asfalto base (BA) quanto para o modificado com SBS (SBSMA), a metodologia foi a exposição natural dos materiais por um período de 12 meses entre agosto de 2014 a julho de 2015. O procedimento de envelhecimento artificial realizado em laboratório foi executado utilizando dois métodos, RTFOT (ASTM D2872), usado para simular as mudanças nas propriedades do material durante as etapas de mistura e compactação. Em seguida o material envelhecido do RTFOT foi exposto ao envelhecimento a exposição a raios UV de comprimento de onda 340 nm e radiação média de 240 W/m² por 60h na temperatura de 60°C.

A Figura 5, mostra os resultados dos ensaios reológicos conduzidos nos materiais compósitos em diferentes estágios de envelhecimento, por meio dos parâmetros módulo complexo (G^*) e ângulo de fase (δ).

Figura 5 - Resultados dos ensaios DSR para os ligantes virgens e modificados com SBS em diferentes estágios de envelhecimento (a) Módulo Complexo (G^*); e (b) Ângulo de fase (δ).



Fonte: Zhao et al. (2016).

Para os ligantes ainda sem envelhecimento, observa-se que o polímero SBS aumentou o módulo complexo, mostrado na Figura 5 (a), do material para todas as temperaturas, sendo que em baixas temperaturas o aumento foi mais significativo. O aumento do módulo complexo do ligante significa uma maior rigidez do material. Além disso, como já era esperado, ligantes envelhecidos tendem a apresentar maiores valores de G^* , maior rigidez, devido à oxidação do asfalto e volatilização de alguns compostos mais leves, resinas, que quando presentes tendem a deixar o ligante com comportamento mais fluido, conforme citado no item 2.1.3. Na Figura 5 (b) observa-se que o SBS reduz o ângulo de fase dos ligantes modificados o que indica que o polímero SBS reduz a viscosidade do compósito betuminoso, aumentando assim a elasticidade do material.

Na Tabela 1 os autores sintetizaram os valores obtidos nos ensaios DSR para os diferentes estágios de envelhecimento na temperatura de 60°C. Um parâmetro importante de análise é o $G^*/\sin \delta$, de acordo com as especificações SHRP, cujos resultados desta razão na frequência de 10 rad/seg é utilizado para avaliar a deformação permanente a longo-prazo do material. Sendo que quanto maior o valor encontrado, maior a resistência do material, já que teremos maiores rigidez e comportamento mais elástico.

Observa-se pelos valores encontrados que o SBS aumenta consideravelmente a resistência do material a deformações permanentes. Os autores justificam esse comportamento pela presença de ligações C-C (carbono-carbono) e ligações ativas de CAH (hidrogênio alílico) em SBS que é mais propenso ao envelhecimento.

O polímero SBS é classificado como um elastômero, os elastômeros são amorfos cuja principal característica é sua elevada elasticidade, com habilidade de serem deformados segundo níveis de deformação muito grandes e em seguida retornarem elasticamente, como molas, às suas formas originais. Falando em microestrutura do material, os elastômeros são compostos por cadeias moleculares altamente torcidas, dobradas e espiraladas, ao serem submetidos a tensões de tração tende a ocorrer o processo de desenrolar dessas cadeias, que se enrolam novamente com a liberação da tensão e voltam ao estado original. Além disso, outra importante característica dos polímeros elastômeros, e que exerce grande influência no comportamento observado no material compósito de asfalto é que, ao ser aquecido o material tende a aumentar seu módulo de elasticidade, o que é um comportamento oposto ao encontrado em outros materiais (CALLISTER, 2002).

Nesse sentido é possível justificar o aumento da elasticidade do material, e o aumento da resistência a deformações permanentes impostas pelos polímeros SBS mesmo em altas temperaturas de trabalho.

Tabela 1: Parâmetros obtidos nos ensaios DSR para diferentes estágios de envelhecimento a 60°C: (G*); (δ) e Deformação Permanente (G*/sen δ).

Asphalt	Index	0	3 m	Ratio	6 m	Ratio	9 m	Ratio	12 m	Ratio
BA	G*/kpa	4.40	4.33	0.98	7.54	1.71	8.84	2.01	14.86	3.38
	δ /°	86.29	81.25	0.94	76.65	0.89	76.07	0.88	75.96	0.88
	G*/sin δ	4.41	4.48	1.02	7.75	1.76	9.11	2.07	15.32	3.47
SBSMA	G*/kpa	9.89	29.24	2.96	24.23	2.45	40.05	4.05	78.12	7.90
	δ /°	76.74	66.97	0.87	65.30	0.85	68.27	0.89	63.01	0.82
	G*/sin δ	10.16	31.77	3.13	26.67	2.63	43.11	4.24	87.67	8.63

Fonte: Zhao et al. (2016)

Nas análises químicas, realizadas pelos autores, com intuito de entender os mecanismos químicos de envelhecimento e da influência dos SBS nesse processo. Os valores encontrados no ensaio de espectrometria infravermelho (IV) foram convertidos em espectros de absorção para obtenção dos índices de carbonila (COI), que ajudam a avaliar o grau de envelhecimento do material.

Da Tabela 2 é possível observar que o COI, aumentou para ambos os materiais com o processo de envelhecimento, com aumento significativo nos três primeiros meses, que indica um envelhecimento mais rápido do material nos primeiros estágios de envelhecimento. Com relação ao comportamento do SBS, observa-se que a partir do sexto mês o incremento nos valores de COI do material com polímero SBS é menor que o material sem o polímero, o que indica que o material diminui ou retarda o envelhecimento do material em termos de oxidação. Ao que os resultados indicam a maior viscosidade do material sem SBS reduz o fluxo do material e ajuda a reduzir o processo de oxidação do mesmo. Estes resultados não coincidem com os valores encontrados nos ensaios reológicos.

Tabela 2: Índice de Carbonila (COI) para BA e SBSMA em diferentes estágios de envelhecimento.

Asphalt types	Unaged	3 m	6 m	9 m	12 m	RTFOT	UV
BA	0.0031	0.0066	0.0115	0.0133	0.0141	/	/
SBSMA	0.0041	0.0091	0.0109	0.0114	0.0121	0.0083	0.0100

Fonte: Zhao et al. (2016).

Com relação às análises de massa molar dos materiais pelo ensaio GPC, M_n representa a média simples do peso molecular de toda mistura e reflete o teor de moléculas pequenas e médias na mistura, M_w é uma média ponderada que reflete o teor de

moléculas grandes na mistura. O aumento do tamanho das moléculas na mistura irá afetar muito mais o valor de M_w do que de M_n o que faz aumentar o valor de M_w/M_n . Na Tabela 4 observa-se pelo aumento do valor de M_w/M_n que tanto na mistura BA quanto na SBS-MA as moléculas menores são convertidas em moléculas maiores com o processo de envelhecimento e oxidação do material, mas é possível observar também que essa mudança nos tamanhos das moléculas com o envelhecimento é mais sutil no caso do SBS-MA. Segundo (BRASKEN apud MESQUITA), em polímeros fundidos, as cadeiras moleculares adquirem formas irregulares quando se entrelaçam entre si. Quanto maior a massa molecular de uma molécula, maior é o número de moléculas vizinhas com que ela se entrelaça. Por isso, o aumento da massa molar eleva a viscosidade do estado fundido. Fazendo uma breve analogia com o comportamento dos ligantes, no caso do material com polímero observamos que as moléculas aumentam de forma mais sutil, o que ajuda a justificar o fato de o polímero ter reduzido a o comportamento viscoso do material asfáltico.

Tabela 4: Efeito do envelhecimento no peso molecular das misturas BA e SBSMA.

Asphalt	Aging/months	M_n	M_w	M_w/M_n	Asphalt	Aging/months	M_n	M_w	M_w/M_n
BA-GS	0	879	2094	2.38	SBSMA	0	887	2134	2.41
	3	898	2243	2.50		3	913	2246	2.46
	6	913	2289	2.51		6	898	2195	2.44
	9	910	2301	2.53		9	914	2241	2.45
	12	929	2375	2.56		12	913	2279	2.50

Fonte: Zhao et al. (2016).

5. CONCLUSÕES

Os estudos e prática, já difundidas, mostram que a junção dos dois materiais com características poliméricas, ligante asfáltico e SBS, formam um material compósito com propriedades reológicas melhoradas pra aplicação ao qual é destinada, a pavimentação. O estudo apresentado mostra a importância do equilíbrio intramolecular do pavimento asfáltico com adição do SBS, e da influência disto no comportamento global do pavimento. Conhecer as características individuais de cada material que compõem um compósito, e seus comportamentos microestruturais é essencial para que os materiais atuem em conjunto.

O asfalto apresenta uma estrutura coloidal com elementos em suspensão, micelas de asfaltenos, em um solvente composto de parafinas saturadas, cicloparafinas e estruturas aromáticas, cuja funcionalidade pode variar de polar a não-polar e de alifática a aromática. Entretanto os solventes são predominantes, de forma que se tornam

altamente propensos a se ligar aos componentes do SBS, ou seja, no material compósito grande parte destes solventes deixam de existir, reduzindo a viscosidade do material, porém aumentando sua resistência à tração, em altas temperaturas, e à fadiga, em baixas temperaturas, vindos da molécula do PS e um aumento de elasticidade, em altas temperaturas, e flexibilidade, em baixas temperaturas, vindos da molécula de PB. Pode-se então concluir que este fenômeno é o principal para que a união asfalto+SBS conduza para o melhor desempenho da estrutura citada.

Observa-se que o polímero SBS melhorou as propriedades reológicas do material, e desempenho com relação a resistência às deformações permanentes, comparados ao ligante virgem, nas altas temperaturas de trabalho, onde o material asfáltico tende a se comportar de forma menos rígida e conseqüentemente com maior propensão a este tipo de deformação. Além disso, o polímero atuou aumentando a elasticidade do ligante, permitindo que o compósito asfáltico suportasse carregamentos maiores, sem sofrer deformações plásticas.

Nas análises químicas e moleculares o SBS também se mostrou altamente benéfico reduzindo os processos de envelhecimento e oxidação do material, o que prolonga a vida útil dos pavimentos. Tudo isso traz enormes vantagens ao setor de infraestrutura rodoviária pelo menor custos com manutenção das vias, melhor qualidade de rolamento dos pavimentos e principalmente maior sustentabilidade como consequência da menor necessidade de restaurações e manutenções frequentes que tendem a reduzir a necessidade de recursos naturais a serem explorados.

Alguns pontos sobre o uso do SBS não foram abordados neste trabalho, como custos, métodos de aplicação, propriedades mecânicas, entre outros. Estudos mais profundos nestes aspectos são essenciais para complementar as conclusões sobre o uso do polímero SBS em ligantes asfálticos para formação de um material compósito de alto desempenho para pavimentação asfáltica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIREY, G. (2003) **Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road**. v.82, n.14, p. 1709-1719.
- ANDERSON, D. A. et al (1994) **Binder Characterization and Evaluation. Volume 3: Physical Characterization**. 475 f. v 3.
- BAHIA, H. **Modified Asphalt Binders for Paving Applications**. In: Asphalt Mix Design and Construction. Reston, VA: American Society of Civil Engineers, 2006. p. 84–154.
- BECKER, Y.; MÉNDEZ, M. P.; RODRÍGUEZ, Y. **Polymer modified asphalt**. [s.l: s.n.].
- BEHNOOD, A.; MODIRI GHAREHVERAN, M. **Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders**. European Polymer Journal, v. 112, p. 766–791, mar. 2019.
- BEHNOOD, A.; OLEK, J. **Rheological properties of asphalt binders modified with styrene-butadiene-styrene (SBS), ground tire rubber (GTR), or polyphosphoric acid (PPA)**. Construction and Building Materials, v. 151, p. 464–478, 2017.
- BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B. (2006) **Pavimentação Asfáltica: Formação Básica para Engenheiros**. 1. ed. Rio de Janeiro, RJ.
- CLASS, J. B. **The Effect of Modifying Resins on the Viscoelastic Properties of Styrenic Block Copolymers**. Rubber Chemistry and Technology, 2011.
- FAXINA, A.L. (2006) **Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha**. 311 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.
- LAMONTAGNE J, Dumas P, Mouillet V, Kister J. **Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens**. Fuel 2001;80(4):483–8.
- LEITE, L. F. M.; CONSTANTINO, R. S.; RIBEIRO, A. C. (2002) **Comparação das Características dos Cimentos Asfálticos Brasileiros com as Constantes do Banco de Dados MRL do Programa SHRP para Ligantes Asfálticos**. In: Anais da 11ª Reunião Anual de Pavimentação Urbana. Porto Alegre.
- LEITE, L.F.M. **Estudo de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímeros**. 1999. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- LEWANDOWSKI, L. H, Rubb Chem Tech 1994, 67, 447.
- M, Y. B.; MÜLLER, A. J.; RODRIGUEZ, Y. **Use of rheological compatibility criteria to study SBS modified asphalts**. Journal of Applied Polymer Science, v. 90, n. 7, p. 1772–1782, 14 nov. 2003.

MASSON, J. F. et al. **Thermodynamics, phase diagrams, and stability of bitumen-polymer blends.** Energy and Fuels, 2003.

MOTHÉ, M.G. (2009) **Estudo do comportamento de ligantes asfálticos por reologia e análise térmica.** 182 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

NASCIMENTO, T.C.B. (2015) **Efeito dos envelhecimentos termo-oxidativo e foto-oxidativo sobre propriedades reológicas de ligantes asfálticos modificados.** 274 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.

PAGLIOSA, C. (2004) **Determinação experimental de propriedades viscoelásticas de material polimérico.** 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Santa Catarina, Florianópolis.

ROBERTSON, R. E. **Chemical Properties of Asphalts and Their Relationship to Pavement Performance.**

SOUZA, F. V. (2005) **Modelo multi-escala para análise estrutural de compósitos viscoelásticos suscetíveis ao dano.** 198 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) – Programa de Mestrado em Engenharia de Transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

WHITEOAK, D. **The SHELL Bitumen Handbook.** 1^a ed. Reprinted, Inglaterra, SHELL, 1991.

ZHAO, X., WANG, S., WANG, Q., YAO, H. (2016) **Rheological and structural evolution of SBS modified asphalts under natural weathering.** Fuel 184, 242–247.