

# Avaliação do comportamento fluência-recuperação de ligantes asfálticos modificados com SBS e ácido polifosfórico

Matheus David Inocente Domingos<sup>1</sup> e Adalberto Leandro Faxina<sup>2</sup>

**Resumo:** Este trabalho tem por objetivo avaliar os efeitos da adição do copolímero SBS nas propriedades reológicas de ligantes asfálticos submetidos ao ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR), com e sem a adição de PPA. As formulações CAP+PPA, CAP+SBS e CAP+SBS+PPA possuem a mesma classificação PG (PG 76-XX), sendo dois graus acima do PG do CAP puro. Comparado ao CAP+SBS, o CAP+SBS+PPA proporciona resultados melhores no ensaio MSCR por conta das menores compliâncias não-recuperáveis, maiores percentuais de recuperação e menores diferenças percentuais entre as compliâncias não-recuperáveis ( $J_{nr,diff}$ ). O CAP+PPA apresenta menores compliâncias não-recuperáveis e maiores percentuais de recuperação do que o CAP+SBS, o CAP+SBS+PPA e o CAP puro, o que é favorável à resistência à deformação permanente da mistura asfáltica. Embora os modificadores incorporados tenham aumentado as diferenças percentuais entre compliâncias não-recuperáveis ( $J_{nr,diff}$ ), nenhuma das formulações apresentou  $J_{nr,diff}$  superior ao limite máximo recomendado por norma de 75%.

DOI:10.4237/transportes.v21i1.677.

*Palavras-chave:* ligantes asfálticos modificados, grau de desempenho, copolímero SBS, ácido polifosfórico, percentual de recuperação, compliância não-recuperável.

**Abstract:** The aim of this paper was to evaluate the effects of the addition of SBS copolymer on the rheological properties of asphalt binders assessed by the multiple stress creep and recovery (MSCR) test, with and without the addition of PPA. The AC+PPA, the AC+SBS and the AC+SBS+PPA have the same performance grade (PG 76-XX), which is two grades above the one of the neat AC. The AC+SBS+PPA shows better results in the MSCR tests due to higher percent recoveries, lower non-recoverable compliances and lower percent differences in non-recoverable compliances ( $J_{nr,diff}$ ) than the AC+SBS. The AC+PPA has lower non-recoverable compliances and higher percent recoveries than the AC+SBS, the AC+SBS+PPA and the base material, which is favorable to the resistance of the asphalt mixture to rutting. Although the addition of modifiers resulted in an increase in the  $J_{nr,diff}$  values, none of the formulations exceeded the maximum limit of 75% set by the Superpave specification.

*Keywords:* modified asphalt binders, performance grade, SBS copolymer, polyphosphoric acid, percent recovery, non-recoverable compliance.

## 1. INTRODUÇÃO

Os ligantes asfálticos são materiais de natureza complexa e versatilidade elevada, podendo ser utilizados em diversos setores como a construção civil, a agricultura, a indústria e a pavimentação. No caso das aplicações em pavimentação, os constantes incrementos das cargas por eixo, das pressões dos pneus e dos volumes de veículos nas rodovias têm levado à adoção de estratégias para melhorar as propriedades originais dos ligantes asfálticos. Dentre estas estratégias, a mais utilizada para superar as deficiências do CAP puro é a modificação com um ou mais tipos de modificadores, especialmente os polímeros como o copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS), o copolímero de etileno acetato de vinila (EVA), o terpolímero de etileno-butilacrilato-glicidilmetacrilato (mais conhecido como Elvaloy®) e a borracha de estireno-butadieno (SBR). Outros modificadores como a borracha moída de pneus e o ácido polifosfórico (PPA) também podem ser empregados na modificação dos ligantes asfálticos.

O SBS é descrito como um copolímero em bloco, cuja

composição química é formada por um bloco central de polibutadieno quimicamente combinado com dois blocos de poliestireno em suas extremidades (King *et al.*, 1999). Quando em concentrações ideais, geralmente de 5 a 7% em peso, há a formação de uma rede polimérica contínua em todo o ligante asfáltico modificado, o que altera significativamente as propriedades do material (Airey, 2003). Uma vez que as cadeias poliméricas possuem massas moleculares iguais ou superiores às dos asfaltos, ambos competem pelo poder solvente da fase maltênica do ligante asfáltico e, caso não haja uma quantidade suficiente de maltenos, existe a possibilidade de uma separação de fases. Esta separação indica uma incompatibilidade entre o polímero e o CAP e pode ser evitada pela adição de óleos aromáticos. Entretanto, quantidades excessivas destes óleos devem ser evitadas por conta dos riscos de dissolução dos blocos de poliestireno e da consequente perda dos benefícios da adição do SBS ao ligante asfáltico (Airey, 2003; Fernandes *et al.*, 2008).

Estudos como os de Airey (2003), Silva *et al.* (2004) e Fernandes *et al.* (2008) avaliaram os efeitos da adição do SBS nas propriedades do ligante asfáltico. No caso das propriedades tradicionais, estes pesquisadores destacaram uma redução da penetração e um aumento do ponto de amolecimento do CAP após o processo de modificação, o que indica um aumento da rigidez do material. Efeitos inversos foram observados após a adição de óleos ao ligante asfáltico modificado (Fernandes *et al.*, 2008), ou seja, houve um aumento da penetração e uma redução do ponto de amolecimento da formulação CAP+SBS. No caso das propriedades

<sup>1</sup> Matheus David Inocente Domingos, Departamento de Engenharia de Transportes, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil. (e-mail: matheusdavid@sc.usp).

<sup>2</sup> Adalberto Leandro Faxina, Departamento de Engenharia de Transportes, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil. (e-mail: alfaxina@sc.usp.br).

reológicas, os estudos apontaram uma redução do ângulo de fase ( $\delta$ ) e um aumento do módulo complexo ( $G^*$ ) com a adição do SBS, sendo que a adição de óleos proporcionou efeitos contrários em ambas as propriedades (Fernandes *et al.*, 2008). Aumentos nos valores de  $G^*$  indicam uma maior resistência total do CAP à deformação, ao passo que reduções nos valores de  $\delta$  sinalizam uma melhoria na resposta elástica do material. As magnitudes das alterações variaram de acordo com o tipo de CAP, o tipo de modificador e a compatibilidade do sistema CAP+SBS.

Ainda sobre as alterações nas propriedades reológicas, uma característica interessante oriunda do processo de modificação do ligante asfáltico com SBS está na formação de regiões planas (ou platôs) nas curvas de  $\delta$  para faixas específicas de temperatura ou de frequência, como observado nos estudos de Airey (2003), Silva *et al.* (2004) e Fernandes *et al.* (2008). Estes platôs indicam a existência de redes poliméricas no material modificado e, no caso das modificações com SBS, são formadas pelo entrelaçamento físico dos blocos de poliestireno (Airey, 2003). De acordo com Silva *et al.* (2004), a presença de tais platôs indica uma redução na suscetibilidade térmica do ligante asfáltico após a adição do polímero e uma contribuição mais efetiva do modificador na resposta mecânica do CAP, acarretando uma melhor interação entre ambos os materiais e uma mudança nos mecanismos de relaxação do ligante asfáltico.

Além das propriedades reológicas obtidas nos ensaios em regime oscilatório ( $G^*$  e  $\delta$ ), os ligantes asfálticos modificados com SBS também podem ser avaliados quanto às propriedades em regime transiente de carregamento. Este regime foi sugerido nos estudos de Bahia *et al.* (2001) como uma maneira mais adequada de caracterizar a resistência dos ligantes asfálticos modificados à deformação permanente, sendo proposto na forma de um ensaio chamado de ensaio de fluência repetida e recuperação ou, na terminologia inglesa, RCRT. Posteriormente, a Agência Rodoviária Federal dos Estados Unidos (FHWA) aperfeiçoou o RCRT por meio da inserção de níveis crescentes de tensão e do estabelecimento de um total de 10 ciclos de carregamento em cada nível, renomeando-o como ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla ou, na terminologia inglesa, MSCR (D'Angelo *et al.*, 2007).

No ensaio MSCR, utiliza-se o reômetro de cisalhamento dinâmico para determinar o percentual de recuperação (R) e a compliância não-recuperável do ligante asfáltico ( $J_{nr}$ ) em todos os 10 ciclos de fluência e recuperação e níveis de tensão, para cada temperatura de ensaio. O percentual de recuperação é obtido pela relação entre a deformação chamada de recuperável ( $\epsilon_{rec}$ ) e a deformação total do ligante asfáltico, expresso em porcentagem. A compliância não-recuperável é obtida pela relação entre a deformação chamada de não-recuperável ( $\epsilon_{10}$ ) pela tensão aplicada, expressa como o inverso da unidade de tensão, normalmente  $\text{Pa}^{-1}$  ou  $\text{kPa}^{-1}$ . O valor de  $J_{nr}$  tem apresentado uma melhor correlação com as deformações permanentes de misturas asfálticas ensaiadas em campo ou em laboratório, como mostrado nas pesquisas de D'Angelo *et al.* (2007), D'Angelo (2008) e Dreessen *et al.* (2009).

Estudos envolvendo a aplicação do ensaio MSCR em ligantes asfálticos modificados com SBS foram realizados por pesquisadores como D'Angelo e Dongré (2009), os quais estudaram os efeitos das variações de fatores como a temperatura, o tempo de processamento e a presença ou au-

sência de PPA nos percentuais de recuperação e nas compliâncias não-recuperáveis de formulações CAP+SBS. Os autores compararam os resultados do MSCR com os de outros ensaios como a recuperação elástica e o ensaio oscilatório (parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$ ) e, desta forma, avaliaram a capacidade de cada um deles em realizar as distinções entre as formulações. Os resultados da pesquisa mostraram que as propriedades medidas no MSCR (R e  $J_{nr}$ ) são mais sensíveis às condições ótimas de processamento do que o parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$  e possuem correlação com as análises de micrografias de fluorescência, além de distinguirem as formulações CAP+SBS com maior clareza do que o ensaio de recuperação elástica. Trabalhos nacionais (Martins *et al.*, 2009; Domingos, 2011; Martins *et al.*, 2011) também destacaram a maior sensibilidade das propriedades do MSCR em avaliar a incorporação dos modificadores ao ligante asfáltico, em comparação aos ensaios tradicionais do Superpave.

No caso da modificação do ligante asfáltico com PPA, cabe destacar que este modificador pode ser utilizado de maneira isolada ou em combinação com outro modificador como, por exemplo, polímeros e borracha moída de pneus. Quando em combinação com estes modificadores, a presença do PPA na formulação faz com que o teor necessário destes modificadores seja reduzido. Tendo em vista as considerações sobre a modificação do ligante asfáltico com polímeros e as possibilidades de utilização do PPA, o objetivo deste trabalho é avaliar os efeitos da adição do copolímero SBS – com e sem a adição de PPA – nas propriedades reológicas de ligantes asfálticos submetidos ao ensaio MSCR. Os resultados destas duas formulações foram comparados com os valores obtidos para o CAP 50/70 e a formulação somente com PPA.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados na preparação do CAP+PPA, do CAP+SBS+PPA e do CAP+SBS foram os seguintes: (a) o CAP de base 50/70, fornecido pela Replan-Petrobras e de classificação PG 64-xx; (b) o copolímero SBS do tipo TR-1101, adquirido da Kraton e fornecido pela Betunel; e (c) o PPA de designação comercial Innoval<sup>®</sup> E200, fornecido pela Innophos Inc. dos Estados Unidos. Os teores de modificadores foram escolhidos com o intuito de obter ligantes asfálticos modificados de classificação PG 76-XX, correspondente a dois graus acima do PG do CAP. Interessante observar que a adição de um teor baixo de PPA (0,5%) ao CAP+SBS possibilitou a diminuição do teor de SBS de 4,5 para 3,0%, preservando o seu PG mesmo com uma redução significativa do consumo de SBS. O efeito do PPA também é considerável quando utilizado de maneira isolada, já que a adição de um teor relativamente baixo (1,2%) foi suficiente para elevar o PG do CAP de 64 para 76. As formulações foram preparadas em um misturador de alto cisalhamento da marca Silverson, modelo L4RT, e em um misturador de baixo cisalhamento da marca Fisatom, modelo 722D. A Tabela 1 apresenta as variáveis de processamento dos ligantes asfálticos e os respectivos teores de modificadores adicionados às formulações.

A classificação PG dos ligantes asfálticos foi obtida de acordo com o critério original (ASTM D6373, 2007) e o revisado da especificação Superpave (Tabela 3 da norma AASHTO M320, 2009). Segundo o critério original, a temperatura alta é aquela em que o parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$  possui

**Tabela 1.** Formulações dos ligantes asfálticos e variáveis de processamento

Ligante asfáltico	PG	Formulações (% massa)			Variáveis de processamento das formulações			
		CAP	SBS	PPA	cisalhamento	rotação (rpm)	temperatura (°C)	tempo (min)
50/70	64-XX	100,0	–	–	–	–	–	–
PPA	76-XX	98,8	–	1,2	baixo	300	130	30
SBS	76-XX	95,5	4,5	–	alto	4.000	180	120
SBS+PPA	76-XX	96,5	3,0	0,5	alto	4.000	180	120*

\* O ácido polissulfônico foi adicionado à formulação CAP+SBS após 60 min de mistura.

os valores mínimos de 1,0 kPa para o CAP virgem e 2,2 kPa para o CAP envelhecido a curto prazo. No caso do critério revisado, a temperatura alta é baseada somente na limitação do valor mínimo de 1,0 kPa para o parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$  e ligantes asfálticos na condição virgem. Esta temperatura alta do PG se manteve a mesma (76 °C) nos dois critérios de classificação e para todos os ligantes asfálticos modificados.

Os ensaios MSCR foram realizados em um reômetro de cisalhamento dinâmico da marca TA Instruments, modelo AR-2000ex, seguindo os procedimentos da ASTM D7405 (2010). Réplicas das amostras foram ensaiadas com o propósito de controlar a variabilidade dos resultados dentro dos limites estabelecidos em norma. As compliâncias não-recuperáveis e os percentuais de recuperação foram obtidos em todos os ciclos de fluência e recuperação e, ao final de cada conjunto de 10 ciclos, obtiveram-se seus valores médios para cada uma das cinco temperaturas de ensaio (52, 58, 64, 70 e 76 °C). As amostras possuíam distância entre placas de 1,0 mm e diâmetro de 25 mm. O envelhecimento a curto prazo dos ligantes asfálticos foi realizado de acordo com os procedimentos da norma ASTM D2872 (2004). Os resultados do CAP+SBS e CAP+SBS+PPA foram comparados com os do CAP+PPA a fim de analisar as variações de comportamento fluência-recuperação de formulações preparadas com e sem a adição de polímeros.

A sensibilidade dos ligantes asfálticos ao aumento do nível de tensão foi avaliada por meio da diferença percentual entre as compliâncias não-recuperáveis ( $J_{nr, \text{diff}}$ ), calculada segundo a Equação 1 (ASTM D7405, 2010). Do ponto de vista de resistência à deformação permanente, valores elevados para este parâmetro não são desejados porque tais ligantes asfálticos apresentam uma maior suscetibilidade à deformação permanente em situações como, por exemplo, elevações bruscas de temperatura e passagens de carregamentos muito elevados não previstos em projeto (Asphalt Institute, 2010). Com o propósito de controlar a sensibilidade do ligante asfáltico à tensão, a Tabela 3 da norma AASHTO M320 (2009) limita em 75% o valor máximo recomendado para este parâmetro.

$$J_{nr, \text{diff}} = \left[ \frac{(J_{nr3200} - J_{nr100})}{J_{nr100}} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

em que:

$J_{nr, \text{diff}}$ : diferença percentual entre as compliâncias não-recuperáveis [%];

$J_{nr100}$ : compliância não-recuperável a 100 Pa [ $\text{Pa}^{-1}$  ou  $\text{kPa}^{-1}$ ]; e

$J_{nr3200}$ : compliância não-recuperável a 3.200 Pa [ $\text{Pa}^{-1}$  ou  $\text{kPa}^{-1}$ ].

Além do MSCR, os ligantes asfálticos também foram avaliados quanto aos seguintes ensaios tradicionais: penetração à temperatura de 25 °C (ASTM D5, 2006) e ponto de amolecimento (ASTM D36, 2009). Os ensaios de penetração foram realizados em um penetrômetro universal fornecido pela Solotest e os resultados finais foram calculados com base nas médias de quatro medições individuais. Os ensaios de ponto de amolecimento foram realizados em um equipamento automático modelo RB 36-5G fornecido pela *Instrumentation Scientifique de Laboratoire* da França e, para o cálculo do resultado final, foram realizados dois ensaios em cada tipo de ligante asfáltico, em um total de quatro réplicas. Os efeitos do envelhecimento foram avaliados por meio da penetração retida ( $\text{PEN}_{\text{RET}}$ ), calculada pela razão entre a penetração do material envelhecido a curto prazo e do material virgem, expressa em porcentagem, e do incremento do ponto de amolecimento ( $I_{\text{PA}}$ ), calculado pela diferença entre o ponto de amolecimento do material envelhecido a curto prazo e do material virgem. Valores mais baixos de  $\text{PEN}_{\text{RET}}$  e mais elevados de  $I_{\text{PA}}$  indicam uma sensibilidade maior do ligante asfáltico ao envelhecimento a curto prazo, à luz das variações destas propriedades.

### 3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

#### 3.1. Resultados dos ensaios tradicionais

A Tabela 2 mostra os resultados dos ensaios de penetração e de ponto de amolecimento para o CAP 50/70, o CAP+PPA, o CAP+SBS e o CAP+SBS+PPA nas condições virgem e envelhecida a curto prazo, bem como os valores de penetração retida e do incremento do ponto de amolecimento. A adição dos modificadores ao CAP proporciona uma redução da penetração e um aumento do ponto de amolecimento tanto na condição virgem quanto na envelhecida a curto prazo, o que pode ser interpretado como um enrijecimento do material após as modificações. Estes efeitos são intensificados com o envelhecimento, ou seja, há uma redução da penetração e um aumento do ponto de amolecimento do ligante asfáltico envelhecido a curto prazo em relação ao material virgem. O CAP+PPA possui a menor penetração (23,8 dmm) e o maior ponto de amolecimento (67,2 °C) após o envelhecimento, sendo o ligante asfáltico mais rígido nestas condições. Esta situação, entretanto, não ocorre na condição virgem, em que a menor penetração é encontrada no CAP+SBS+PPA (36,3 dmm) e o maior ponto de amolecimento é encontrado no CAP+SBS (60,8 °C).

Ainda sobre os resultados da Tabela 2, cabe destacar que o CAP+PPA e o CAP+SBS+PPA possuem resultados praticamente iguais quanto à penetração virgem (36,5 e 36,3 dmm) e valores próximos entre si quanto ao ponto de amolecimento virgem (56,8 e 58,9 °C), o mesmo sendo obser-

**Tabela 2.** Resultados dos ensaios tradicionais dos ligantes asfálticos

<i>Propriedade ou parâmetro</i>	<i>Ligantes asfálticos</i>			
	<i>50/70</i>	<i>PPA</i>	<i>SBS</i>	<i>SBS+PPA</i>
penetração a 25 °C virgem (dmm)	58,0	36,5	44,5	36,3
penetração a 25 °C envelhecido a curto prazo (dmm)	30,8	23,8	26,0	26,0
ponto de amolecimento virgem (°C)	49,4	56,8	60,8	58,9
ponto de amolecimento envelhecido a curto prazo (°C)	56,1	67,2	64,8	65,7
penetração retida (%)	53,1	65,2	58,4	71,6
incremento do ponto de amolecimento (°C)	6,7	10,4	4,0	6,8

vado para o CAP+SBS e o CAP+SBS+PPA na condição envelhecida: penetrações iguais a 26 dmm e pontos de amolecimento de 64,8 e 65,7 °C para os dois materiais. Do ponto de vista destes resultados, pode-se dizer que as formulações do CAP+PPA e do CAP+SBS+PPA são equivalentes na condição virgem e que as formulações do CAP+SBS e do CAP+SBS+PPA são equivalentes na condição envelhecida. O CAP 50/70 apresenta valores entre 30 e 58 dmm para a penetração e entre 49 e 56 °C para o ponto de amolecimento, em ambas as condições.

Uma avaliação dos resultados de penetração retida e do incremento do ponto de amolecimento permite observar que a formulação com SBS+PPA possui a maior penetração retida (71,6%), seguida pela formulação com PPA (65,2%), depois pela formulação com SBS (58,4%) e finalmente pelo CAP puro (53,1%). No caso do incremento do ponto de amolecimento, observa-se que os maiores resultados são encontrados no CAP+PPA (10,4 °C) e no CAP+SBS+PPA (6,8 °C), seguidos pelo CAP puro (6,7 °C) e pelo CAP+SBS (4,0 °C). Em linhas gerais, as análises indicam que a adição do SBS reduz a sensibilidade do CAP ao envelhecimento a curto prazo quanto à penetração retida (aumento dos valores de  $PEN_{RET}$  para as duas formulações), com e sem a presença do PPA, o mesmo podendo ser aplicado ao incremento do ponto de amolecimento (ligeiro aumento do valor de  $I_{PA}$  para o CAP+SBS+PPA e redução deste valor para o CAP+SBS). Situação diferente, entretanto, é observada quando o CAP puro é modificado somente com PPA: há uma redução da sensibilidade ao envelhecimento quanto à penetração e um aumento desta sensibilidade quanto ao ponto de amolecimento.

Na extensão em que é válida a aplicação do Regulamento Técnico 03/2005 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) aos ligantes asfálticos modificados, dois valores limites de  $PEN_{RET}$  devem ser consideradas nesta avaliação: (a) o valor mínimo de 55% para os ligantes asfálticos com penetração entre 50 e 70 dmm, faixa na qual se enquadra apenas o CAP puro; e (b) o valor mínimo de 60% para os ligantes asfálticos com penetração entre 30 e 45 dmm, faixa na qual se enquadram o CAP+PPA, o CAP+SBS e o CAP+SBS+PPA. No caso do incremento do ponto de amolecimento, o valor máximo permitido é de 8 °C para qualquer faixa de valores de penetração. Os resul-

tados de penetração retida mostram que o CAP puro (53,1%) e o CAP+SBS (58,4%) não seriam enquadrados no Regulamento Técnico da ANP, pois os valores são inferiores aos mínimos recomendados de 55 e 60%, respectivamente. Os resultados do incremento do ponto de amolecimento mostram que o CAP+PPA (10,4 °C) não se enquadra no Regulamento Técnico da ANP porque o valor é superior ao máximo permitido de 8 °C. Desta forma, o CAP+SBS+PPA é o único material a atender às duas condições especificadas pela ANP: penetração retida superior a 60% (71,6%) e incremento do ponto de amolecimento inferior a 8 °C (6,8 °C).

### 3.2. Resultados dos ensaios de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR)

A Tabela 3 apresenta os resultados do percentual de recuperação dos ligantes asfálticos envelhecidos a curto prazo, considerando os níveis de tensão de 100 e 3.200 Pa estabelecidos pela ASTM D7405 (2010). Em linhas gerais, a adição dos modificadores proporciona um aumento dos valores de R, o que indica uma parcela elástica maior da deformação total sofrida pelos ligantes asfálticos. O CAP+PPA apresenta os percentuais mais elevados (entre 24 e 64% a 100 Pa e de até 50% a 3.200 Pa) em praticamente todo o espectro de temperaturas a 100 e a 3.200 Pa, sendo o material que recupera mais nestas condições. O CAP 50/70 apresenta percentuais nulos ou baixos (inferiores a 13%) em todas as temperaturas a 100 e a 3.200 Pa, sendo o material que recupera menos nestas condições. Os percentuais de recuperação são ligeiramente maiores para o CAP+SBS+PPA em comparação ao CAP+SBS nas temperaturas inferiores a 64 °C, tanto a 100 quanto a 3.200 Pa, sendo que a ordem é invertida nas demais temperaturas. Estas análises permitem dizer que a redução do percentual de recuperação com a temperatura é mais acentuada para o CAP+SBS+PPA do que para o CAP+SBS, o que indica uma maior sensibilidade da propriedade ao aumento da temperatura no caso da formulação com PPA. Os percentuais de recuperação estão entre 12 e 46% (100 Pa) e entre 1 e 44% (3.200 Pa) para o CAP+SBS e estão entre 8 e 49% (100 Pa) e 0 e 47% (3.200 Pa) para o CAP+SBS+PPA.

A Figura 1 ilustra os gráficos do percentual de recuperação com a temperatura para o CAP puro, o CAP+PPA, o CAP+SBS e o CAP+SBS+PPA, considerando materiais na

**Tabela 3.** Percentuais de recuperação dos ligantes asfálticos envelhecidos a curto prazo

<i>Ligante asfáltico</i>	<i>Tensão de 100 Pa (R100), em %</i>					<i>Tensão de 3.200 Pa (R3200), em %</i>				
	<i>52 °C</i>	<i>58 °C</i>	<i>64 °C</i>	<i>70 °C</i>	<i>76 °C</i>	<i>52 °C</i>	<i>58 °C</i>	<i>64 °C</i>	<i>70 °C</i>	<i>76 °C</i>
50/70	12,4	5,8	1,0	0,0	0,0	8,9	0,5	0,0	0,0	0,0
PPA	63,7	55,2	44,6	34,1	24,0	62,4	49,8	31,3	12,1	0,8
SBS	45,4	36,1	28,7	18,3	12,1	43,3	29,1	15,8	6,7	1,0
SBS+PPA	49,1	37,5	26,7	16,8	8,9	46,9	31,4	15,1	3,3	0,0

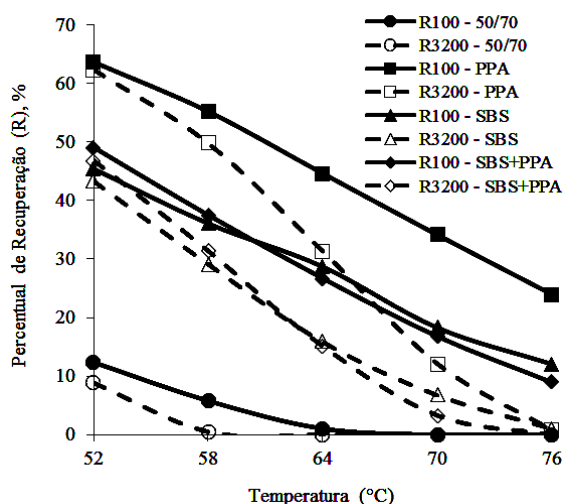


Figura 1. Percentuais de recuperação dos ligantes asfálticos envelhecidos a curto prazo

condição envelhecida a curto prazo. Os percentuais de recuperação das duas formulações com SBS são próximos entre si ao longo de todo o espectro de temperaturas a 100 e a 3.200 Pa, de modo que, à luz destes resultados, ambas as formulações podem ser consideradas equivalentes. As reduções dos valores de R com a temperatura seguem tendências aproximadamente lineares para o CAP+PPA, o CAP+SBS e o CAP+SBS+PPA, especialmente a 100 Pa. Interessante observar que, na situação mais crítica de ensaio (temperatura de 76 °C e tensão de 3.200 Pa), os percentuais são nulos ou muito pequenos para o CAP puro e os ligantes asfálticos modificados com PPA, SBS e SBS+PPA. Estes resultados indicam que, do ponto de vista do percentual de recuperação, os ligantes asfálticos modificados não apresentam melhorias significativas em relação ao material puro, o que indica a necessidade de teores mais elevados de modificador – ou a escolha de outros modificadores – para a obtenção de recuperações maiores nas condições avaliadas.

A Tabela 4 mostra as compliâncias não-recuperáveis do CAP puro, do CAP+PPA, do CAP+SBS e do CAP+SBS+PPA, para materiais na condição envelhecida a curto prazo e os níveis de tensão de 100 e 3.200 Pa estabelecidos pela ASTM D7405 (2010). O valor de  $J_{nr}$  está relacionado com a suscetibilidade do ligante asfáltico à deformação permanente, de modo que valores mais elevados para esta propriedade indicam uma suscetibilidade maior à deformação permanente. O CAP 50/70 apresenta as maiores compliâncias não-recuperáveis em todas as temperaturas a 100 e a 3.200 Pa, com resultados entre 0,3 e 13,6  $kPa^{-1}$  no menor nível de tensão e entre 0,3 e 15,3  $kPa^{-1}$  no maior nível de tensão. O CAP+PPA apresenta os menores valores de  $J_{nr}$  ao longo de todo o espectro de temperaturas a 100 e a 3.200 Pa, com resultados entre 0,03 e 1,48  $kPa^{-1}$  no menor nível de tensão e entre 0,03 e 2,38  $kPa^{-1}$  no maior nível de tensão. Estes resultados indicam que o CAP 50/70 possui a

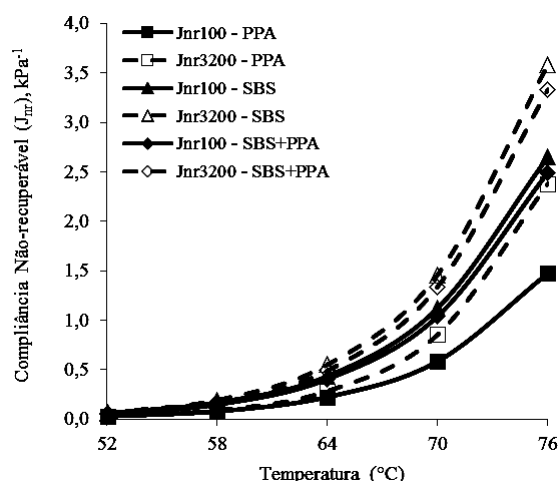


Figura 2. Compliâncias não-recuperáveis dos ligantes asfálticos envelhecidos a curto prazo

maior suscetibilidade à deformação permanente e o CAP+PPA, a menor suscetibilidade dentre os materiais estudados. As compliâncias não-recuperáveis do CAP+SBS+PPA são ligeiramente inferiores às do CAP+SBS em todas as temperaturas a 100 e a 3.200 Pa, sendo que as diferenças entre os resultados de ambos os materiais são maiores nas temperaturas de 70 e 76 °C. De maneira similar à análise realizada com o CAP 50/70 e o CAP+PPA, os resultados de  $J_{nr}$  apontam que o CAP+SBS+PPA possui uma suscetibilidade ligeiramente menor à deformação permanente do que o CAP+SBS nas temperaturas e níveis de tensão considerados.

A Figura 2 ilustra os gráficos da compliância não-recuperável do CAP+PPA, do CAP+SBS e do CAP+SBS+PPA, considerando a condição envelhecida. Os resultados do CAP 50/70 não foram incluídos por conta das diferenças significativas entre as compliâncias não-recuperáveis do material puro e dos materiais modificados (Tabela 4), o que, até certo ponto, dificulta a análise visual dos comportamentos dos ligantes asfálticos modificados. A distinção entre as formulações é difícil de ser realizada nas temperaturas mais baixas de ensaio (52 e 58 °C), tanto a 100 quanto a 3.200 Pa, pois os resultados de  $J_{nr}$  são parecidos para todos os materiais. Esta proximidade de resultados também é observada nas demais temperaturas para o CAP+SBS e o CAP+SBS+PPA, tanto no menor (100 Pa) quanto no maior nível de tensão (3.200 Pa). Um destaque especial pode ser dado ao CAP+PPA, o qual apresenta, no nível de tensão de 3.200 Pa, valores de  $J_{nr}$  comparáveis aos do CAP+SBS+PPA e do CAP+SBS a 100 Pa para todas as temperaturas de ensaio.

A Tabela 5 apresenta as diferenças percentuais entre as compliâncias não-recuperáveis do CAP puro, do CAP+PPA, do CAP+SBS e do CAP+SBS+PPA. Os ligantes asfálticos não possuem, na temperatura do PG, valores de  $J_{nr,diff}$  superiores ao limite de 75% da Tabela 3 da norma

Tabela 4. Compliâncias não-recuperáveis dos ligantes asfálticos envelhecidos a curto prazo

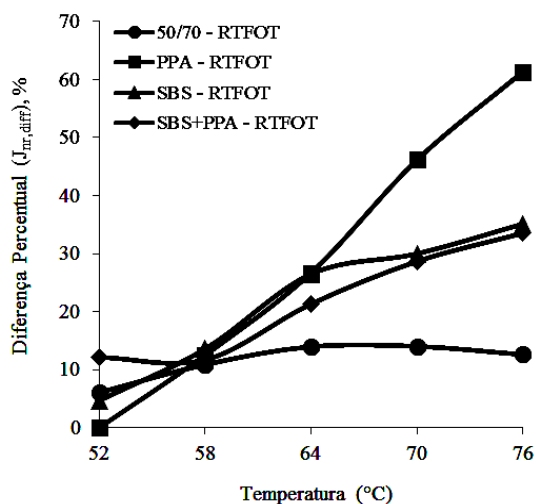
Ligante asfáltico	tensão de 100 Pa ( $J_{nr100}$ ), em $kPa^{-1}$					tensão de 3.200 Pa ( $J_{nr3200}$ ), em $kPa^{-1}$				
	52 °C	58 °C	64 °C	70 °C	76 °C	52 °C	58 °C	64 °C	70 °C	76 °C
50/70	0,33	0,92	2,44	5,96	13,53	0,35	1,02	2,78	6,79	15,23
PPA	0,03	0,08	0,23	0,59	1,48	0,03	0,09	0,29	0,86	2,38
SBS	0,06	0,17	0,44	1,12	2,65	0,07	0,19	0,55	1,46	3,58
SBS+PPA	0,05	0,15	0,41	1,04	2,49	0,06	0,17	0,49	1,34	3,33

**Tabela 5.** Diferenças percentuais entre as compliâncias não-recuperáveis dos ligantes asfálticos

Ligante asfáltico	Diferenças percentuais ( $J_{nr, diff}$ ), em %				
	52 °C	58 °C	64 °C	70 °C	76 °C
50/70	6,1	10,9	14,0	14,0	12,6
PPA	0,0	12,5	26,7	46,2	61,4
SBS	4,7	13,6	26,5	30,0	35,1
SBS+PPA	12,1	11,7	21,3	28,7	33,5

AASHTO M320 (2009), sendo que o CAP+PPA é a formulação com resultado mais próximo deste limite (61,4%). O ligante asfáltico de base possui as menores diferenças percentuais nas temperaturas superiores a 52 °C e o CAP+PPA, as maiores nas temperaturas superiores a 64 °C. Estes resultados permitem dizer que, em linhas gerais, o CAP 50/70 possui a menor sensibilidade ao incremento do nível de tensão de 100 para 3.200 Pa e o CAP+PPA possui a maior sensibilidade. Uma análise comparativa dos resultados das duas formulações com SBS permite observar que o CAP+SBS possui valores ligeiramente superiores de  $J_{nr, diff}$  nas temperaturas acima de 52 °C e, portanto, sensibilidades ligeiramente maiores ao aumento da tensão do que o CAP+SBS+PPA nestas mesmas temperaturas. As diferenças percentuais do CAP puro estão entre 6 e 14% ao longo de todo o espectro de temperaturas e as do CAP+PPA atingem um valor máximo de 61,4% na temperatura de 76 °C. No caso das duas formulações com SBS, os valores de  $J_{nr, diff}$  estão entre 4 e 30% para o CAP+SBS e entre 11 e 34% para o CAP+SBS+PPA.

A Figura 3 ilustra as variações do parâmetro  $J_{nr, diff}$  com a temperatura para o CAP puro, o CAP+PPA, o CAP+SBS e o CAP+SBS+PPA. É possível observar que os valores de  $J_{nr, diff}$  são aproximadamente iguais para dois ou mais ligantes asfálticos nas seguintes condições: (a) o CAP 50/70, o CAP+PPA, o CAP+SBS e o CAP+SBS+PPA na temperatura



**Figura 3.** Diferenças percentuais entre as compliâncias não-recuperáveis dos ligantes asfálticos

ra de 58 °C; (b) o CAP+PPA e o CAP+SBS na temperatura de 64 °C; (c) o CAP+SBS e o CAP+SBS+PPA nas temperaturas de 70 e 76 °C; e (d) o CAP 50/70 e o CAP+SBS na temperatura de 52 °C. O crescimento das diferenças percentuais é contínuo e gradativo ao longo de todo o espectro de temperaturas para o CAP+PPA, podendo ser considerado aproximadamente linear. Situação parecida ocorre com o CAP+SBS, em que as diferenças percentuais apresentam um crescimento mais acentuado nas temperaturas de até 64 °C e um crescimento menos acentuado nas temperaturas de 70 e 76 °C. No caso do CAP 50/70, os valores de  $J_{nr, diff}$  atingem um valor máximo a 64 e a 70 °C e sofrem uma pequena redução a 76 °C. Já para o CAP+SBS+PPA, as diferenças percentuais não sofrem variações significativas nas temperaturas de 52 e 58 °C e aumentam continuamente nas demais temperaturas.

A Tabela 6 destaca o tipo de tráfego adequado a cada um dos ligantes asfálticos estudados, admitindo-se que o critério da escolha deste tráfego seja válido para outras temperaturas do pavimento que não apenas a temperatura do PG do CAP. Alguns níveis não puderam ser obtidos para o CAP puro porque o valor de  $J_{nr}$  é superior ao máximo estabelecido pelos critérios da especificação Superpave (4,0 kPa<sup>-1</sup>). Todos os ligantes asfálticos atendem a um nível de tráfego extremamente pesado a 52 °C, porém, à medida que a temperatura aumenta, passa a haver maior necessidade de modificação. Na temperatura de 70 °C, apenas os ligantes asfálticos modificados suportam tráfegos do tipo pesado e muito pesado. Interessante observar que os resultados do CAP+SBS e do CAP+SBS+PPA são muito parecidos ao longo de todo o espectro de temperaturas, com ligeira vantagem da formulação com SBS+PPA na temperatura de 64 °C. Ainda, os resultados do CAP+PPA não estão significativamente distantes dos obtidos para o CAP+SBS e o CAP+SBS+PPA, sendo inclusive melhores em algumas temperaturas. Estas conclusões são importantes tendo em vista que a modificação dos ligantes asfálticos com polímeros é razoavelmente cara se comparada a outros modificadores como, por exemplo, a borracha moída de pneus e o próprio PPA. Assim, os bons resultados obtidos para o CAP+PPA e o CAP+SBS+PPA reforçam a ideia de que é possível obter ligantes asfálticos modificados com custos menores de modificação e, ao mesmo tempo, alcançar melhorias significativas nas propriedades reológicas do material de base.

**Tabela 6.** Níveis de tráfego adequados aos ligantes asfálticos

Ligante asfáltico	Níveis de tráfego (S, H, V ou E)* por temperatura (em °C)				
	52	58	64	70	76
50/70	E	H	S	-	-
PPA	E	E	E	V	S
SBS	E	E	V	H	S
SBS+PPA	E	E	E	H	S

\* S = tráfego padrão; H = tráfego pesado; V = tráfego muito pesado; E = tráfego extremamente pesado

#### 4. CONCLUSÕES

A adição dos modificadores proporciona, de uma maneira geral, um aumento dos percentuais de recuperação (R) e uma redução das compliâncias não-recuperáveis ( $J_{nr}$ ) do CAP puro, além de aumentos dos níveis de tráfego que o pavimento é capaz de suportar. Tais benefícios podem ser transferidos para a mistura asfáltica na forma de uma maior recuperação elástica e uma menor suscetibilidade à deformação permanente, tendo em vista a parcela de contribuição do ligante asfáltico na deformação permanente da mistura asfáltica. O CAP 50/70 possui os valores mais elevados de  $J_{nr}$  e valores nulos ou muito pequenos de R ao longo de todo o espectro de temperaturas a 100 e a 3.200 Pa, sendo o que recupera menos e o que possui a maior suscetibilidade à deformação permanente. Por outro lado, o CAP+PPA possui os maiores valores de R e os menores de  $J_{nr}$  em todo o espectro de temperaturas a 100 e a 3.200 Pa, sendo o que recupera mais e o que possui a menor suscetibilidade à deformação permanente.

O limite de 75%, recomendado pela Tabela 3 da norma AASHTO M320 (2009) como a máxima diferença percentual entre as compliâncias não-recuperáveis ( $J_{nr,diff}$ ), não foi superado nas temperaturas do PG dos ligantes asfálticos. Isto indica que estes materiais não possuem uma sensibilidade excessiva a variações grandes no nível de tensão aplicada. O CAP puro possui a menor sensibilidade à tensão e o CAP+PPA possui a maior. Uma ordenação dos maiores para os menores valores de  $J_{nr,diff}$  permite obter a seguinte classificação dos ligantes asfálticos: CAP+PPA, CAP+SBS+PPA, CAP+SBS e CAP 50/70.

O CAP+SBS+PPA possui valores ligeiramente menores de  $J_{nr}$  do que o CAP+SBS em todas as temperaturas a 100 e a 3.200 Pa, bem como valores ligeiramente superiores de R nas temperaturas de até 64 °C a 100 e a 3.200 Pa. O CAP+SBS+PPA possui um desempenho superior ao CAP+SBS em termos de deformação permanente, pois os valores de  $J_{nr}$  são menores e os de R são maiores para a formulação com SBS+PPA na maioria das temperaturas. A este melhor desempenho do CAP+SBS+PPA se soma sua menor sensibilidade ao incremento do nível de tensão ( $J_{nr,diff}$ ) em comparação ao CAP+SBS.

A modificação do ligante asfáltico com SBS+PPA proporciona melhores propriedades nos ensaios MSCR do que a modificação somente com SBS. Os valores mais baixos de  $J_{nr}$ , mais baixos de  $J_{nr,diff}$  e mais elevados de R na maioria das condições de ensaio fazem com que o CAP+SBS+PPA possua melhor desempenho à deformação permanente que o CAP+SBS, mesmo apresentando 1,5% a menos de teor de SBS. Ainda que o desempenho destas formulações seja superior ao do CAP puro, o CAP+PPA é o que apresenta os melhores resultados de R e  $J_{nr}$ , destacando-se como o mais indicado dentre os materiais analisados. A única desvantagem do CAP+PPA, em relação ao CAP+SBS e ao CAP+SBS+PPA, se deve aos valores maiores de  $J_{nr,diff}$ , o que indica uma sensibilidade maior à tensão. Tal desvantagem, no entanto, não representa nenhum impedimento à aplicação da formulação CAP+PPA, uma vez que o valor de  $J_{nr,diff}$  obtido para esta formulação é inferior ao valor máximo de 75% recomendado por norma.

#### AGRADECIMENTOS

O primeiro autor agradece à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos de mestrado. O segundo autor agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão do Auxílio à Pesquisa Jovem Pesquisador (processo FAPESP n.º. 2006/55835-6).

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AASHTO (2009) *AASHTO M320 – Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder*. American Association of State Highway and Transportation Officials, Washington.
- Airey, G. D (2003) Rheological Properties of Styrene Butadiene Styrene Polymer Modified Road Bitumens. *Fuel*, v. 82, issue 14, p. 1709–1719. DOI: 10.1016/S0016-2361(03)00146-7.
- ANP (2005) *Regulamento Técnico ANP No. 03/2005 – Cimento Asfáltico de Petróleo*. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Brasília.
- Asphalt Institute (2010) *Guidance on the Use of the MSCR Test with the AASHTO M320 Specification*. Asphalt Institute Guidance Document, Lexington.
- ASTM (2004) *ASTM D2872 – Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test)*. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken. DOI: 10.1520/D2872-04.
- ASTM (2006) *ASTM D5 – Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials*. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken. DOI: 10.1520/D0005-06.
- ASTM (2007) *ASTM D6373 – Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder*. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken. DOI: 10.1520/D6373-07.
- ASTM (2009) *ASTM D36 – Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)*. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken. DOI: 10.1520/D0036\_D0036M-09.
- ASTM (2010) *ASTM D7405 – Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer*. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken. DOI: 10.1520/D7405-10A.
- Bahia, H. U.; D. I. Hanson; M. Zeng; M. Zhai; M. A. Khatri e R. M. Anderson (2001) *NCHRP Report 459: Characterization of Modified Asphalt Binders in Superpave Mix Design*. Transportation Research Board, National Research Council, Washington.
- Becker, Y.; M. P. Méndez e Y. Rodríguez (2001) Polymer Modified Asphalt. *Vision Tecnológica*, v. 9, n. 1, p. 39–50.
- D'Angelo, J (2008) Multi-Stress Creep and Recovery Test Method a New Specification. *Association of Modified Asphalt Producers Annual Conference*, Austin. Apresentação em PowerPoint.
- D'Angelo J. e R. Dongré (2009) Practical Use of Multiple Stress Creep and Recovery Test: Characterization of Styrene-Butadiene-Styrene Dispersion and Other Additives in Polymer-Modified Asphalt Binders. *Transportation Research Record*, n. 2126, p. 73–82. DOI: 10.3141/2126-09.
- D'Angelo, J.; R. Kluttz; R. Dongré; K. Stephens e L. Zanzotto (2007) Revision of the Superpave High Temperature Binder Specification: The Multiple Stress Creep Recovery Test. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, v. 76, p. 123–162.
- Domingos, M. D. I (2011) *Caracterização do Comportamento Fluência-Recuperação de Ligantes Asfálticos Modificados Virgens e Envelhecidos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Dreessen, S.; J. P. Planche e V. Gardel (2009) A New Performance Related Test Method for Rutting Prediction: MSCRT. In: Loizos, A.; M. L. Partl; P. Scarpas e I. L. Al-Qadi (eds.) *Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials*. London, United Kingdom. DOI: 10.1201/9780203092989.ch93.
- Fernandes, M. R. S.; M. M. C. Forte e L. F. M. Leite (2008) Rheological Evaluation of Polymer-Modified Asphalt Binders. *Materials Research*, v. 11, n. 3, p. 381–386. DOI: 10.1590/S1516-1439200800300024.
- King, G.; H. King; R. D. Pavlovich; A. L. Epps e P. Kandhal (1999) Additives in Asphalt. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, v. 68, p. 32–69.
- Martins, A. T.; L. F. M. Leite; M. C. Cravo e L. A. H. Nascimento (2009) Fluência e Relaxação sob Múltipla Tensão: Novo Teste para Avaliar Resistência à Deformação Permanente. *Anais da 16ª RPU –*

*Reunião de Pavimentação Urbana*, ABPv, Belo Horizonte. Versão Eletrônica, CD-ROM.

- Martins, A. T.; L. F. M. Leite; M. C. C. Cravo; M. Chacur; P. A. Pinto e D. F. Assumpção (2011) Fluência e Relaxação sob Múltiplas Tensões (MSCR): Avaliação do Desempenho de Ligantes Asfálticos. *Anais do XVI CILA – Congresso Ibero-Latinoamericano do Asfalto*, Clube de Ideias, Rio de Janeiro, v. 1, p. 711–721.
- Silva, L. S.; M. M. C. Forte; L. A. Vignol e N. S. M. Cardozo (2004) Study of Rheological Properties of Pure and Polymer-Modified Brazilian Asphalt Binders. *Journal of Materials Science*, v. 39, n. 2, p. 539–546. DOI: [10.1023/B:JMSE.0000011509.84156.3b](https://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000011509.84156.3b).