



**9º CONGRESSO**  
Brasileiro de **P&D** em  
**PETRÓLEO E GÁS**

**Maceió, AL**  
de 09 a 11 de novembro  
**2017**

*Realização:*



**ABPG**  
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM  
PETRÓLEO E GÁS



**TÍTULO DO TRABALHO:**

EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO POLIFOSFÓRICO 116% EM LIGANTE ASFÁLTICO  
MODIFICADO COM POLÍMERO REATIVO

**AUTORES:**

Ana Letícia Nóbrega Rabello Tavares

Conrado Cesar Vitorino Pereira da Silva

Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

**INSTITUIÇÃO:**

Universidade Federal de Campina Grande - UFCG

*Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9º PDPETRO.*

## **EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO POLIFOSFÓRICO 116% EM LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO COM POLÍMERO REATIVO**

### **Abstract**

The petroleum asphalt cements have been used in paving since ancient times, having satisfactorily met most of the solicitations they had been subject to. However, as a result of the increase in traffic that happened in the 20<sup>th</sup> century and due to the high temperatures applied during production and application of the asphalt, the asphalt binder tends to deform. Permanent deformation is yet one of the main mechanisms which define the service life of a pavement. In the interest of avoiding these common types of defects in asphalt mixtures, the asphalt binder is modified to improve its qualities, such as resistance and elasticity. Researches were conducted on the effects of incorporating polyphosphoric acid into asphalt mixtures. It was concluded that the acid promotes a gain on resistance to compression, increasing the capability of pavement to resist to traffic loads. Thus, the present work aims to evaluate the use of polyphosphoric acid as a catalyst to the modification of asphalt binder with a reactive polymer. The production process of the modified binder occurred from the addition of the polymers to the PAC in a mechanical mixer (FISATOM, Model 722), using a rotation of 500 rpm and a temperature between 160 °C and 175°C. The contents of each component were: 98.05% per weight of PAC 50/70, 1.8% per weight of Polimul S-74 and 0.15% per weight of polyphosphoric acid 116%. The Polimul S-74 was first added and mixed during 1 hour. After that, the polyphosphoric acid was added and mixed for more 30 minutes. The modified binder was then heated in an oven at a temperature of 160°C, over a 12 hours period, for stabilization. Afterwards, the penetration test and the Rolling Thin Film Oven Test – RTFOT were performed on the PAC and on the asphalt binder modified by the polymers. It was found that the polyphosphoric acid increases the stiffness and, consequently, the viscosity of the asphalt binder in 28% compared to the binder without additions and about 14% in relation to the asphalt modified only with the polymer Polimul S-74. With regard to the Rolling Thin Film Oven Test, the mass losses due the short-term aging were 2% to the non-modified binder, 0.8% to the asphalt modified by the polymer Polimul S-74 and 0.3% to the binder modified by polyphosphoric acid and Polimul S-74.

### **Introdução**

Os cimentos asfáltico de petróleo (CAP) são utilizados na pavimentação desde a antiguidade e ao longo do tempo satisfizeram grande parte das solicitações aos quais são requisitados sem maiores problemas. Porém, com o aumento do tráfego que aconteceu no século XX e também quando estes são submetidos a altas temperaturas de serviço, o ligante asfáltico tende a se deformar, e a deformação permanente é um dos principais mecanismos que determinam a vida útil de um pavimento. Para sanar estes problemas que eventualmente aparecem na mistura asfáltica é feita a modificação do ligante asfáltico com os mais variados materiais, a fim de lhe conferir melhores qualidades, como maior resistência e elasticidade.

Os polímeros são utilizados com a finalidade de aperfeiçoar algumas propriedades do ligante asfáltico. Eles podem agir melhorando expressivamente o desempenho dos pavimentos asfálticos em baixa, média e altas temperaturas. Atuando na melhoria da resistência da mistura à deformação permanente, às trincas por fadiga e às fissuras de origem térmica a baixa temperatura, diminuindo o fluxo viscoso e o módulo de cisalhamento em altas temperaturas. Consequentemente aumentam significativamente a vida útil do pavimento (KALANTAR *et al.*, 2012).

Lu (2014) destaca o aspecto econômico como relevante para a escolha desta tecnologia. Diferentes tipos de pavimento têm diferentes exigências de desempenho. Sendo que, do ponto de vista econômico, nem sempre esta seja a melhor opção para melhorar a qualidade de uma estrada, é preciso que seja de baixo custo. No caso do asfalto modificado por polímero, o custo é bastante relevante com a dosagem do polímero adicionado, e a dosagem de polímero geralmente tem uma influência importante sobre o grau de desempenho do pavimento. Então, deve-se saber qual é o grau necessário de desempenho que se deseja alcançar para definir entre usar ligante modificado ou não, e em que quantidade.

O Ácido Polifosfórico (PPA) tem sido utilizado nos Estados Unidos na modificação de ligantes asfálticos desde a década de 1970, na tentativa de aumentar a viscosidade sem reduzir substancialmente a penetração, com o objetivo de obter ligantes asfálticos com maior resistência à deformação permanente, sem prejudicar a resistência à formação de trincas de origem térmica, além de produzir um ligante asfáltico de menor suscetibilidade térmica (BAUMGARDNER, 2012). Porém, o mecanismo de modificação depende das características químicas do ligante asfáltico, e não se sabe exatamente como esse fenômeno ocorre. Para Kodrat *et al.* (2007), o PPA também tem sido defendido pela indústria como um redutor da proporção de polímero, aparentemente com motivações econômicas, já que o custo do ácido é menor que o do polímero. O PPA parece preservar algumas características esperadas de um ligante asfáltico modificado com uma determinada proporção de polímero mesmo quando esta proporção é reduzida.

Estudos têm mostrado o impacto da combinação do ácido Polifosfórico com polímeros sintéticos, ele permite reduzir a proporção de polímero adicionada ao ligante asfáltico, o que provoca redução da viscosidade, mas proporcionando propriedades reológicas tão adequadas quanto às do ligante asfáltico modificado apenas com o polímero (MARTIN e BAUMGARDNER, 2006), além de melhorar a trabalhabilidade da mistura asfáltica e a estocagem do ligante asfáltico. Segundo Domingos (2013), o efeito da adição de PPA na modificação de ligantes asfálticos também promove um acréscimo no ponto de amolecimento, um aumento na temperatura do grau de desempenho, um decréscimo na penetração e uma melhoria na elasticidade e rigidez dos ligantes asfálticos.

Neste sentido, esta pesquisa tem como objetivo avaliar o efeito da adição do Ácido Polifosfórico em uma composição de materiais adicionados ao ligante asfáltico, comparando o resultado entre o ligante asfáltico puro, ligante asfáltico + Metacrilato de Glicidila + Polietileno e, por fim, a composição formada por ligante asfáltico + Metacrilato de Glicidila + Polietileno + Ácido Polifosfórico.

## Metodologia

### Materiais

Os materiais utilizados na pesquisa foram: polímeros Polimul S-74 (Metacrilato de Glicidila - GMA) e Polimul SX-500 (Polietileno - PE) e Ácido Polifosfórico (PPA 116) (Figura 1) e o ligante asfáltico CAP Replan 50-70 (Figura 2).

O polímero Metacrilato de Glicidila - GMA, comercialmente conhecido por Polimul S-74, tem, à 25°C, um aspecto de sólido incolor, odor de ligeiramente acrílico, ponto de fusão variando de 65 a 73°C, com temperatura de decomposição maior que 300°C, densidade específica à 25°C de 0,93 a 0,95 g/cm<sup>3</sup>, umidade de 4%, sendo insolúvel à 20°C em água e solúvel em hidrocarbonetos aromáticos e solventes clorados, com granulometria de aproximadamente 5.

O Terpolímero de Etileno (Polimul SX-500) é um sólido granular (pó ou flocos) branco, com ponto de fusão entre 90 e 140°C, ponto de fulgor maior que 230°C, densidade à 20°C de 0,85 a 1 g/cm<sup>3</sup> e insolúvel em água. O Ácido Polifosfórico (PPA 116) tem um aspecto de líquido viscoso, inodoro, com pH 1,0, ponto de fusão 21°C, ponto de ebulição 550°C, e à 20°C densidade de 2060 kg/m<sup>3</sup> e solúvel em água.



**Figura 1** - Ilustração dos modificadores (a) Metacrilato de Glicidila, (b) Terpolímero de Etileno e (c) Ácido Polifosfórico.

O ligante asfáltico utilizado para este estudo foi o CAP 50/70 Replan, conforme ilustra a Figura 2.



**Figura 2** - CAP 50/70 utilizado na pesquisa

## **Métodos**

### **Processo de Modificação**

As misturas do ligante asfáltico com os polímeros foram realizadas em um misturador mecânico Fisatom, modelo 72 (Figura 3). A formulação inicial e o processo de modificação foram realizados da seguinte maneira:

### **Formulação**

98,05%p/p CAP 50/70  
1,80% p/p POLIMUL S-74  
0,30% p/p de POLIMUL SX-500  
0,15% p/p PPA116

### Mistura

Rotação de 500 rpm;

O ligante asfáltico foi mantido entre 160 e 175°C;

Adicionou-se POLIMUL S-74 misturando durante 1 hora;

Após esse período adicionou-se a quantidade necessária de PPA e misturou por mais 30min;

Ao ligante asfáltico modificado com o polímero POLIMUL S-74 foi adicionado o teor de 0,3% de Polimul SX-500 com rotação de 500 rpm;

Ligante entre 160 e 175°C;

Mistura durante 30min.

O ligante modificado foi mantido em estufa por um período de 12 horas a 160°C para estagiamento.

### **Caracterização o Ligante Asfáltico**

A Tabela 1 apresenta as normas adotadas para os ensaios de caracterização física do ligante que foram utilizadas para composição em estudo.

**Tabela 1** - Normas Técnicas utilizadas para Caracterização Física do Ligante Asfáltico

| ENSAIOS    | NORMAS TÉCNICAS  |
|------------|------------------|
| Penetração | DNIT-ME 155/2010 |
| RTFO       | ASTM D 2872      |

### Penetração do Ligante Asfáltico

A penetração é a profundidade, em décimos de milímetro, que uma agulha de massa padronizada (100 g) penetra numa amostra de volume padronizado de cimento asfáltico, por 5 segundos, à temperatura de 25°C. Em cada ensaio, três medidas individuais de penetração são realizadas. A média dos três valores é anotada e aceita, se a diferença entre as três medidas não exceder um limite especificado em norma. A consistência do CAP é tanto maior quanto menor for a penetração da agulha (BERNUCCI et al., 2007).



**Figura 3** – Ilustração do Penetrômetro - Laboratório de Engenharia de Pavimentos LEP/DEC/UFCG.

### Envelhecimento a Curto Prazo - RTFO

O envelhecimento simulado em estufa RTFO (Rolling Thin Film Oven Test) é um método que indica, aproximadamente, as mudanças nas propriedades do ligante asfáltico que podem ocorrer durante a usinagem a 150 °C, indicadas por variações nas medidas reológicas. Neste ensaio, oito recipientes cilíndricos de vidro contendo 35 gramas de ligante asfáltico são fixados em uma prateleira vertical rotativa. Durante o teste, o ligante asfáltico flui continuamente em volta da superfície interna de cada recipiente, como uma película relativamente fina (1,25mm) com ar pré aquecido periodicamente soprado dentro de cada recipiente de vidro. A amostra literalmente rola no recipiente de vidro durante 85 minutos à temperatura de 163°C com ventilação uniforme. Após este procedimento, é possível submeter o ligante asfáltico residual a vários ensaios, como penetração, ponto de amolecimento, ductilidade, viscosidade, etc, além da obtenção da perda de massa.

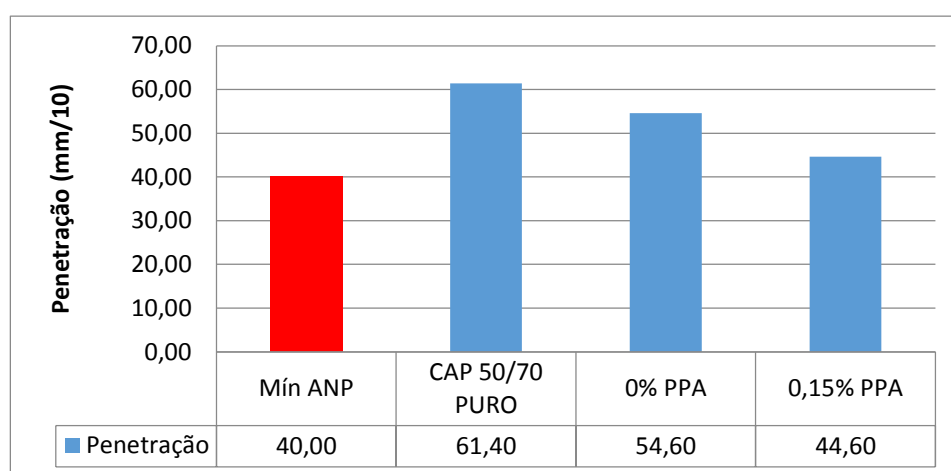


**Figura 4** - Envelhecimento a Curto Prazo - Laboratório de Engenharia de Pavimentos LEP/DEC/UFCG.

## Resultados e Discussões

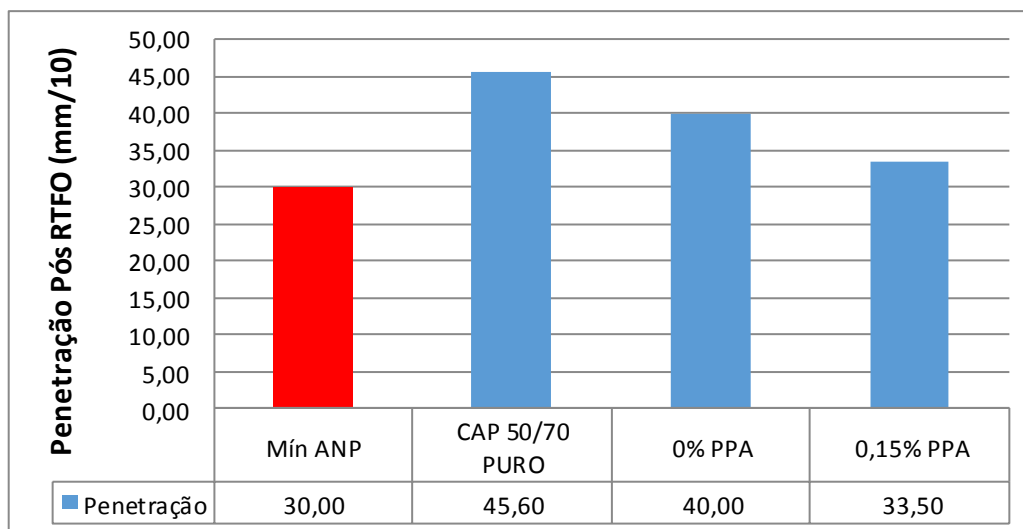
### Ensaio de Penetração

A Figura 5 ilustra os resultados obtidos para o ensaio de Penetração. Cada amostra foi ensaiada cinco vezes e o resultado representa a média das leituras realizadas.



**Figura 5** - Resultados do Ensaio de Penetração

Analogamente e para fins de comparação, a Figura 6 apresenta os dados do ensaio de Penetração com o CAP envelhecido em curto prazo.

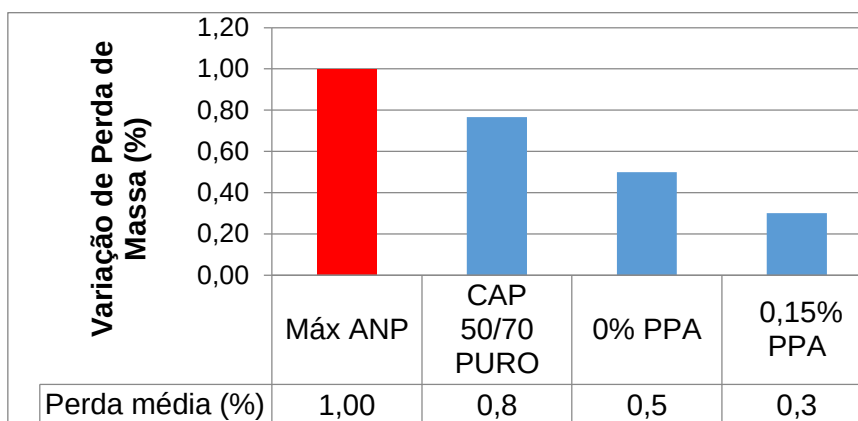


**Figura 6** - Resultados do Ensaio de Penetração/RTFO

Com os resultados obtidos é possível notar uma queda na penetração do ligante asfáltico à medida em que o teor de ácido Polifosfórico foi aumentado, tanto para a condição natural como após envelhecimento a curta prazo, ou seja, o ligante tornou-se mais duro com o aumento da porcentagem de ácido na mistura. Ainda assim, todos os ligantes se enquadram nos padrões da ANP, que regulamenta uma penetração mínima de 40 mm/10.

#### Perda de Massa – RTFO

A Figura 7 ilustra os resultados obtidos do ensaio de perda de massa, dado em porcentagem, que é obtido através da estufa RTFO.



**Figura 6** - Resultados do Ensaio de RTFO

Nota-se que o ligante puro apresentou uma perda de massa de 0,8% com relação à massa inicial submetida ao envelhecimento a curto prazo, ou seja, o ligante fica muito volátil e passa ao estado gasoso com mais facilidade. Com a incorporação de Ácido Polifosfórico e dos polímeros ao ligante, essa perda de massa foi reduzida em aproximadamente 50% quando comparada a obtida para o ligante puro, ou seja, o Ácido confere maior estabilidade ao ligante, protegendo-o contra efeitos negativos que altas temperaturas podem gerar, como sua oxidação e volatilização.

## Conclusões

A partir da análise dos resultados obtidos, constata-se que a quantidade de Ácido Polifosfórico interfere bastante nas características do CAP. Em termos gerais, quanto maior o teor de incorporação do ácido na composição, mais viscoso torna-se o ligante, o que implica em uma diminuição de sua penetração, conferindo ao CAP uma maior resistência à deformação permanente. Além disso, o ligante modificado com polímero reativo e PPA apresenta uma menor susceptibilidade à perda de massa devido ao processo de usinagem, o que confere maior resistência a aumentos de temperatura acidentais.

Futuros estudos acerca da viabilidade econômica da adição do Ácido Polifosfórico bem como os ensaios de caracterização reológica da mistura asfáltica em si são necessários e muito valiosos para obtenção do teor ótimo de cada componente a fim de se obter melhores propriedades, conferindo-lhes características viáveis no transporte, estocagem e usinagem.

## Agradecimentos

À PRANA Petroquímica Ltda. por fornecer os materiais necessários ao desenvolvimento desta pesquisa, ao Laboratório de Engenharia de Pavimentos – LEP/UFCG e ao CNPq.

## Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. NBR 6576/98, **Penetração do Ligante Asfáltico**, 1998.

ASTM: American Society for Testing and Materials (1997). ASTM D 2872-97: **Rolling Thin Film Oven Test – Estufa de filme fino rotativo - RTFO**.

BAUMGARDNER, G. L. (2012) **Why and How of Polyphosphoric acid Modification**. In Industry Perspective. *Transportation Research Circular E-C160*, p.14-26.

BERNUCCI L. B., MOTTA, L. M. G., CERATTI J. A. P., SOARES J. B. **Pavimentação Asfáltica: formação básica para engenheiros**. 1ed. Rio de Janeiro: ABEDA, 2007. 501p.

DOMINGOS, M., Faxina, A. (2013). Avaliação do comportamento fluência-recuperação de ligantes asfálticos modificados com SBS e PPA. **Revista Transportes**, pp. 51-58.

KALANTAR, Z, N.; KARIM, M. R.; MAHREZ, A. A review of using waste and virgin polymer in pavement. **Construction and Building Materials**, Volume 33, August 2012, Pages 55-62.

KODRAT, I. *et al.* (2007). Comparison of polyphosphoric acid-modified asphalt binders with straight and polymer-modified materials. **Transportation Research Record**. Washington, n. 1988, p.47-55.

LU, X., Isacsson, U., Ekblad, J. Rheological Properties of SEBS, EVA and EBA Polymer Modified Bitumens. **Materials and Structures**, V. 32, p. 131-139, 2014.

MARTIN, J. V. & BAUMGARDNER, G. L. 2006. **A new method to produce polymer modifier asphalt with crumb rubber and polyphosphoric acid: combining recycling and performance**. Asphalt Rubber 2006 Conference, Palm Spring, California. p. 903-930