

## Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

---

# O USO DA TÉCNICA HP-GPC NA CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTOS BRASILEIROS PUROS E MODIFICADOS POR SBS

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

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

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

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

**Resumo** – A heterogeneidade dos cimentos asfálticos de petróleo (CAP) produzidos em refinarias brasileiras e a descoberta de novos petróleos brasileiros tornam necessário a busca de técnicas que detectem diferenças não observadas em ensaios empíricos. Neste estudo, a cromatografia de permeação em gel (GPC) é utilizada com o propósito de caracterizar quimicamente CAP's puros e modificados pelo copolímero de estireno e butadieno (SBS), produzidos em refinarias brasileiras oriundos de diferentes fontes e processos de refino. O principal objetivo é estabelecer correlações entre os resultados obtidos a partir desta técnica com as propriedades reológicas dos CAP's. Os cromatogramas das várias amostras de CAP's apresentaram grande dispersão de pesos moleculares, dividindo-se então em 3 faixas de pesos moleculares (alta, média e baixa). Foi observado que CAP's de origens e processos de refino distintos mostraram diferentes distribuição de pesos moleculares, tornando possível a caracterização destes a partir dos teores de alto peso molecular. A presença do SBS nos CAP's modificados contribuiu para elevar o teor de compostos de alto peso molecular. Comparando-se os resultados do GPC e viscosidade das amostras em estudo, observou-se uma boa correlação, sendo evidenciado um acréscimo da viscosidade com o aumento do teor de compostos de alto peso molecular.

Palavras-Chave: GPC; SBS; asfalto

**Abstract** – The heterogeneity of the asphalt cement (AC) produced in Brazilian refineries and the discovery of recent Brazilian petroleum make necessary a study of techniques that could detect differences not observed in empirical analysis. In this study the gel permeation chromatograph (GPC) is used to characterize a pure and a modified AC's with a styrene-butadiene-styrene (SBS) copolymer produced in Brazilian refineries, originated from different sources and refining processes. The main objective is to establish correlations between the results obtained from this technique and the rheological properties of the AC's. The chromatograms of the samples presented a great dispersion of molecular weights. Three strips of molecular weights (high, medium and low) were noted. It was observed that AC's from different origins and refining processes showed diverse molecular weights distribution being possible to distinguish the samples from the amount of high molecular weight. The presence of SBS in modified AC's contributed to increase the amount of high molecular weight compounds. Comparing the results from GPC and viscosity it was noted a good correlation being observed an increment of the viscosity with the increase of the content of compounds of high molecular weight.

Keywords: GPC, SBS, asphalt

## 1. Introdução

Atualmente, as refinarias brasileiras produzem cimentos asfálticos de petróleo (CAP's) a partir de uma grande variedade de procedimentos. Destilação a vácuo ou desasfaltação a propano, com posteriores diluições de correntes de craqueamento catalítico ou extratos aromáticos de unidades de produção de lubrificantes, são alguns dos processos utilizados para atender a especificação vigente. A partir de 2000, iniciou-se também a produção de CAP's a partir de um petróleo pesado brasileiro do campo Fazenda Alegre no Espírito Santo. Assim sendo, o novo produto, de características heterogêneas, ao ser disponibilizado para o mercado necessita ter as suas propriedades químicas identificadas afim de assegurar o bom desempenho dos produtos comercializados, como os pavimentos asfálticos. Além disso, torna-se necessário desenvolver testes e especificações capazes de garantir a qualidade dos CAP's desde o processamento e quando em serviço. Uma vez que a adição de polímeros ao CAP vem sendo praticada no Brasil desde a década de 90, e especificamente, na região Nordeste a partir do ano de 1995 (Costa, 2002), é também recomendável a caracterização destes novos asfaltos brasileiros, visto que não se tem completamente estabelecidos critérios e formas de avaliação.

A cromatografia de permeação em gel de alto desempenho (HP-GPC) tem sido utilizada na caracterização química de asfaltos por vários pesquisadores (Isacson e Zeng, 1997; Siddiqui e Ali, 1999; Baginska e Gawel, 2004). A técnica de GPC, bastante utilizada para determinação da distribuição de peso molecular de substâncias macromoleculares, foi introduzida por Moore (1963) e desenvolvida e comercializada pela Waters Associates of Framingham. Em 1965, Alget utilizou GPC no estudo de frações pesadas de petróleo. Garrick e Wood (1986) utilizaram o HP-GPC com o intuito de correlacionar propriedades químicas do asfalto com propriedades reológicas. Um programa de pesquisa, o *Strategic Highway Research Program* (SHRP, 1994), desenvolvido de 1987 a 1992 nos Estados Unidos estabeleceu novas especificações para os ligantes asfálticos. Nesta pesquisa, a técnica de HP-GPC foi utilizada na caracterização dos asfaltos e observou-se que CAP's destilados a partir de petróleos pesados apresentam tipicamente um pico largo no HP-GPC com um ombro bem pronunciado. Tais asfaltos geralmente apresentam boas propriedades a altas temperaturas, porém apresentam problemas de sensibilidade a oxidação. O modelo SHRP afirma que bons asfaltos devem ter uma quantidade balanceada de moléculas polares e não-polares. As ligações existentes entre as moléculas polares de asfaltos são fracas, logo podem ser quebradas pela ação do calor e forças de cisalhamento. As interações fracas entre as moléculas explica porque o asfalto se comporta como um fluido Newtoniano a temperaturas elevadas e exibe um comportamento dependente da temperatura e carregamento. Asfaltos que têm muitos grupos polares ficam sujeitos a trincas térmicas e trincas por fadiga em pavimentos de camada fina. Grande quantidade de materiais não-polares ou não-polares de baixo peso molecular, por outro lado, irão provocar deformações permanentes e trincas por fadiga em pavimentos de camadas espessas. O objetivo deste estudo é caracterizar CAP's brasileiros puros e modificados pelo copolímero SBS, através da técnica HP-GPC, e estabelecer uma possível correlação de propriedades observadas por essa técnica com propriedades reológicas que determinam o desempenho do pavimento em serviço.

## 2. Experimental

### 2.1. Materiais

Foram utilizados quatro tipos de CAP's. Dois CAP's 20, sendo um produzido na REDUC (Refinaria Duque de Caxias), a partir de um petróleo Árabe leve em dois estágios de destilação, seguido por desasfaltação a propano com posterior diluição com extrato aromático e classificado por viscosidade (CAPRE) e um CAP20 produzido na REVAP (Refinaria do Vale do Paraiba) (CAPVP). Dois CAP's 50/60 processados na Lubnor por destilação em um único estágio e classificados por penetração. Os CAP's foram oriundos do petróleo da Fazenda Alegre no Brasil (CAPFA) e do campo Bachaquero na Venezuela (CAPBA). As características dos CAP's estão demonstradas na Tabela 1. O copolímero SBS foi fornecido pela SHELL na forma de pó, sendo suas características apresentadas na Tabela 2.

Tabela 1. Características dos CAP's utilizados.

Asfalto	CAPRE	CAPFA	CAPBA	CAPVP
Asfaltenos %	8,4	11,3	10	9
Viscosidade a 60 °C, P	2.646	4.003	3.300	2350
Penetração a 25 °C, 100 g, 5 s, dmm	50	51	55	53
Ponto de amolecimento	49,2	50,1	52	49

Tabela 2. Características do polímero SBS (Leite, 1999).

Polímero	SBS SHELL
Estrutura	linear
Peso molecular numérico médio	99.080

Estireno %p/butadieno total %p	31,4/68,6
Polidispersão	1,2

## 2.2. Metodologia

### 2.2.1 Preparo da Mistura

Misturou-se o polímero SBS ao CAPRE (CAP classificado por viscosidade) e ao CAP classificado por penetração representado pelo CAPFA. As amostras foram denominadas FASBS e RESBS, respectivamente. Utilizou-se um diluente aromático como agente compatibilizante e 4,5% em peso de SBS. Os CAP's modificados foram preparados utilizando-se um agitador de baixo cisalhamento IKA modelo RW20 com agitação constante de 1.086 rpm por um período de 3 horas na temperatura de 175 °C.

### 2.2.2. Determinação da Viscosidade

A viscosidade foi determinada medindo-se a resistência ao escoamento (Barnes et al., 1989). A tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) é proporcional a taxa de cisalhamento ( $d\gamma/dt$ ), ou seja,  $\tau = \eta d\gamma/dt$ . A constante de proporcionalidade,  $\eta$ , é denominada coeficiente de viscosidade. Definiu-se o comportamento dos fluidos como Newtoniano ou não. Um fluido é dito Newtoniano se a viscosidade independe da taxa de cisalhamento, e considerado pseudoplástico ou dilatante, conforme a viscosidade decresce ou cresce com o aumento desta, respectivamente. Neste estudo, a viscosidade a 135 °C foi determinada conforme a metodologia descrita na norma ASTM 4402, utilizando-se o viscosímetro Brookfield modelo DVII<sup>+</sup> acoplado a um controlador de temperatura THERMOSEL.

### 2.2.3. Ensaio Dinâmico-Mecânicos

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram estudados nos CAP's puros e modificados utilizando-se um reômetro de cisalhamento dinâmico da Rheometrics, modelo DSR 5. Em um molde de silicone foi preparado um corpo de prova de aproximadamente 1 mm de espessura e 25 mm de diâmetro e testado em *spindles* de placas paralelas com diâmetro de 25 mm. Com o objetivo de se correlacionar os parâmetros viscoelásticos com o desempenho dos CAP's verificou-se o comportamento do  $G^*/\sin\delta$  em função da temperatura, utilizando-se como base a norma AASHTO TP5 (1993) e ASTM 6373 (1999) numa tensão de cisalhamento de 120 Pa e frequência de 1,6 Hz. Esses parâmetros foram estudados antes e após o envelhecimento dos asfaltos em estufa que simula o envelhecimento do CAP no processo de usinagem (RTFOT), conforme o ASTM 2872.

### 2.2.4. HP-GPC

O sistema utilizado foi composto de bomba quaternária da Waters, detector UV a 340 nm, um conjunto de 3 colunas ultrastayragel da Waters, sendo uma de 10<sup>3</sup> Å, seguida de duas de 500 Å. Foi utilizado o tetrahidrofurano (THF) como fase móvel com fluxo de 0,6 mL/min e como solvente para solubilização da amostra. O padrão utilizado para a construção de curvas de calibração foi o padrão de poliestireno com pesos moleculares de 162 a 66.000 g/mol. O tempo de realização do ensaio foi de 80 minutos. Após a injeção no sistema cromatográfico, os sinais gerados pelo detector foram enviados ao sistema de registro dos cromatogramas que trata os dados utilizando-se de um software próprio para asfaltos. A área total do cromatograma foi dividida em três partes, denominadas de alto (APM), médio (MPM) e baixo (BPM) peso molecular. Os limites da curva foram escolhidos de maneira arbitrária (424,8-3720,4 g/mol), de acordo com o ponto de inflexão observado à esquerda da curva e logo após o ápice da mesma, correspondendo aproximadamente aos limites utilizados por Jennings (1985).

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Determinação da Viscosidade

O comportamento dos CAP's puros e modificados à temperatura de 135 °C está demonstrado na Figura 1. Observou-se um aumento da viscosidade com a adição do polímero SBS aos CAP's brasileiros estudados. Evidenciou-se também uma alteração no comportamento Newtoniano dos CAP's a 135 °C com a adição do polímero, principalmente quando se trabalha com ensaios de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento, constatando-se, portanto, uma dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento dos asfaltos modificados.

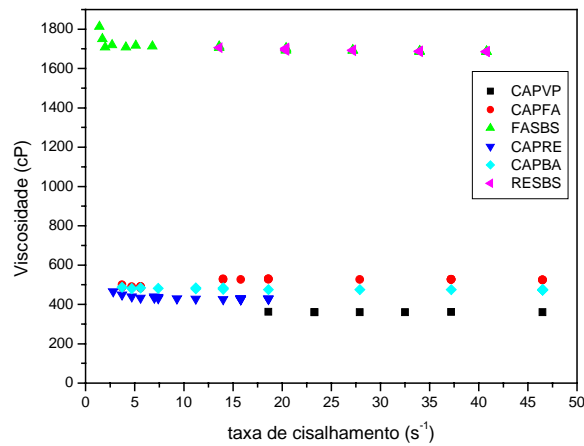


Figura 1. Viscosidade absoluta em função da taxa de cisalhamento dos asfaltos puros e modificados a 135°C.

### 3.2. Ensaio Dinâmico-Mecânico

#### 3.2.1. Determinação do Grau de Desempenho (PG)

Os valores obtidos do PG para os CAP's puros e modificados estão mostrados na Tabela 3. A Figura 2 mostra a variação do parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$  em função da temperatura, antes do RTFOT, para os CAP's puros e modificados.

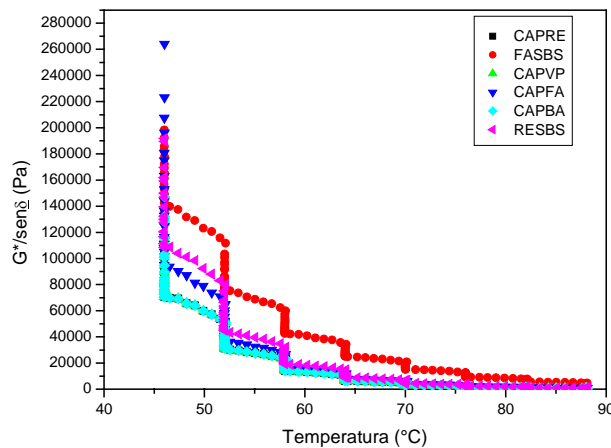


Figura 2. Curvas de  $G^*/\text{sen}\delta$  em função da temperatura para os CAP's puros e modificados por SBS.

O valor de temperatura considerado foi o de menor valor, obtido após o RTFOT, baseado no ASTM D6373 (1999). Pela especificação, o PG é a temperatura na qual o valor de  $G^*/\text{sen}\delta$  é superior a 1,0 kPa antes do RTFOT e superior a 2,2 kPa após o RTFOT. A presença do SBS elevou o PG dos CAP's, fato evidenciado pelo maior valor de temperatura observado para os CAP's modificados. O parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$  é associado à deformação permanente que ocorre em pavimentos asfálticos. Logo, verificou-se que a incorporação do SBS aumentou a resistência à deformação permanente dos asfaltos estudados.

Tabela 3. Classificação dos CAP's por grau de desempenho do ligante.

Amostra	CAPFA	CAPFASBS	CAPRE	CAPRESBS	CAPBA	CAPVP
Temperatura, °C antes do RTFOT ( $G^*/\text{sen}\delta > 1$ kPa)	82	> 88	76	82	76	76
Temperatura, °C após o RTFOT ( $G^*/\text{sen}\delta > 2,2$ kPa)	76	82	76	82	70	76
PG	76	82	76	82	70	76

### 3.3. GPC

A Figura 3 mostra os cromatogramas obtidos para os CAP's estudados, verificando-se também o efeito do SBS.

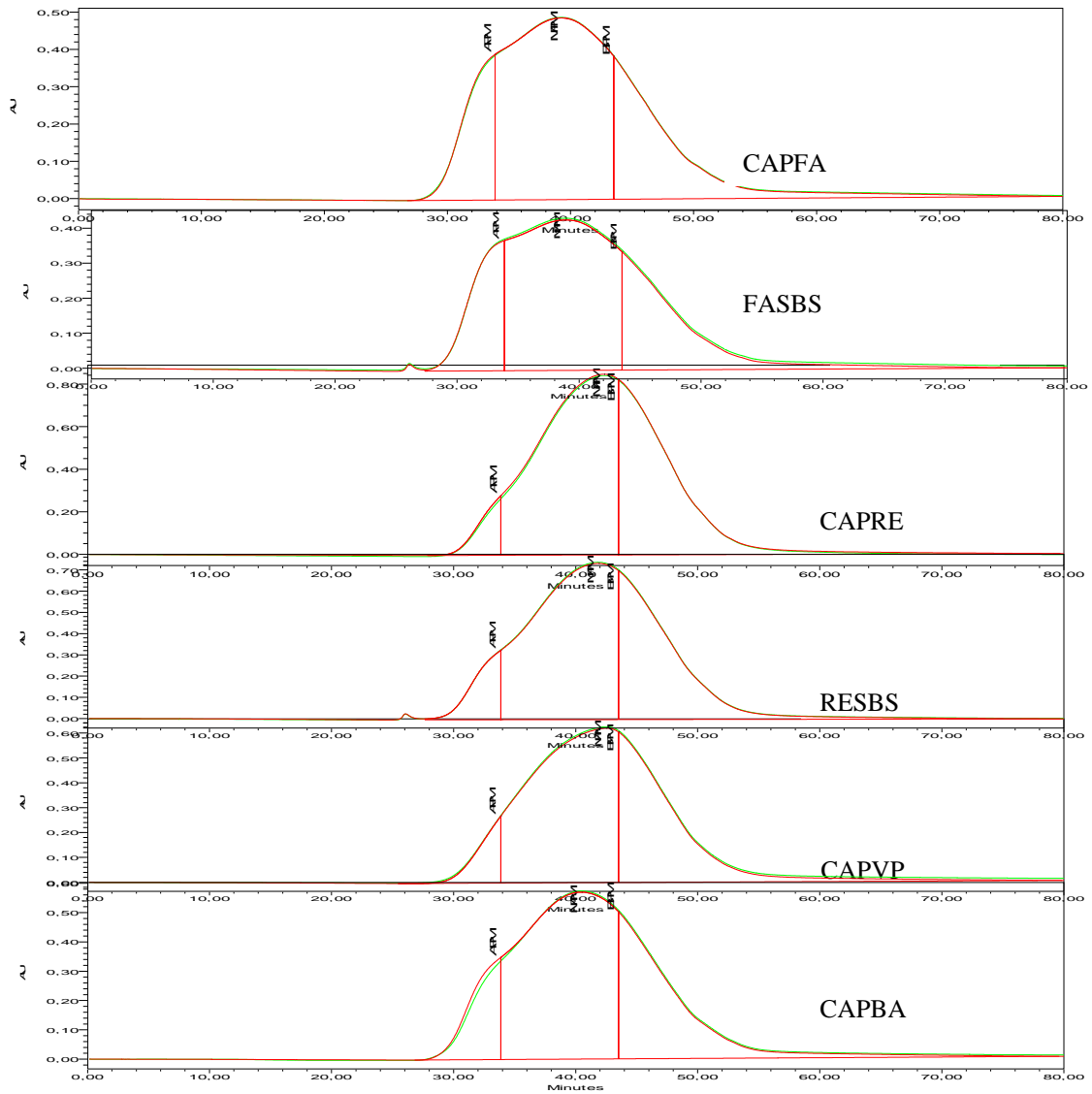


Figura 3. Cromatogramas das amostras de CAPBA, CAPFA, CAPRE, CAPVP, RESBS e FASBS.

Os seis cromatogramas, apresentados na Figura 3, mostraram as características diversas das faixas de distribuição de peso molecular encontradas para os CAP's. Estas características são indicações da existência de associações intermoleculares. Foram observados picos de formato trimodal, indicando a presença de populações de tamanhos moleculares distintos bem como a evidência de associação intermolecular na região de alto peso molecular, à esquerda do cromatograma. A partir dos cromatogramas, observou-se que os CAP's dos petróleos Fazenda Alegre e Bachaquero apresentaram maiores teores de compostos de alto peso molecular. Os CAP's processados na REVAP e REDUC apresentaram um teor menor. A incorporação do SBS, portanto, contribuiu para elevar os teores de alto peso molecular das amostras dos CAP's modificados. Um pequeno pico a esquerda nos cromatogramas destas amostras parece indicar a presença do polímero SBS, que também possui alto peso molecular.

#### 3.4. Correlação do HP-GPC com ensaios reológicos.

A Tabela 4 resume os dados obtidos nos ensaios de GPC e reologia. Verificou-se que é possível a correlação da viscosidade a 135 °C dos CAP's com a % APM, pois CAP's com maiores teores de APM apresentaram altos valores de viscosidade. A influência do SBS também foi percebida pelos altos valores de viscosidade e % APM. Quanto ao grau de desempenho, fica difícil uma correlação direta com os valores obtidos para o PG, pois, por exemplo, o CAPBA apresentou um alto teor de APM, porém um valor menor de PG quando comparado ao CAPRE.

Tabela 4. Dados obtidos a partir de ensaios de GPC e reologia.

Amostra	CAPRE	RESB S	CAPFA	FASBS	CAPVP	CAPBA
% APM	4,9	8,1	14,9	16,7	6,4	11,1
% MPM	56,5	56,9	58,6	56,7	57,3	57,7
% BPM	38,6	35,1	26,5	26,6	36,3	31,2

Viscosidade a 135 °C, cP	430	1700	515	1723	360	475
PG	76	82	76	82	76	70

## 6. Conclusões

A técnica de GPC, aplicada na caracterização química dos CAP's, mostrou a distribuição de peso molecular de asfaltos de diferentes petróleos e processos de refino. Através desta técnica, portanto, é possível avaliar propriedades e características do material asfáltico e sobretudo ter-se uma idéia da fonte do petróleo e do processo de refino utilizado em um determinado tipo de CAP. Verificou-se que o CAP do novo poço de petróleo (CAPFA) apresentou características condizentes com as de CAP's provenientes de petróleo pesado. A percentagem de alto tamanho molecular foi a indicação mais sensível da variação da fonte do petróleo que originou o CAP. Os resultados analisados mostraram um aumento de viscosidade com o acréscimo do teor de compostos de alto peso molecular das amostras, estabelecendo-se uma correlação entre as propriedades detectadas pelo GPC e o ensaio reológico de viscosidade. Com o parâmetro de deformação permanente ( $G^*/\text{sen}\delta$ ), no entanto, não se observou uma correlação bem definida nas amostras dos CAP's em estudo. A incorporação do SBS provocou um aumento na viscosidade dos CAP's modificados e contribuiu para elevar os teores de alto peso molecular das amostras. Os resultados mostram que a utilização da técnica HP-GPC é recomendável para a avaliação de propriedades relacionadas com a distribuição de peso molecular e pode ser utilizado nas diversas situações a que o CAP é usualmente submetido como, por exemplo, a usinagem e a compactação em serviço.

## 7. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Cenpes/Petrobras, pela doação das amostras e a realização dos ensaios de HP-GPC. Maria da Conceição C. Lucena agradece a ANP pela bolsa concedida.

## 8. Referências

- AASHTO TP5 - Método de Teste Padrão para Determinação das Propriedades Reológicas da Liga do Asfalto Utilizando um Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR). *American Association of State Highway and Transportation Officials*, 1993.
- ALGET, K. H. Fractionation of Asphaltenes by Gel Permeation Chromatography. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 9, p. 3389, 1965.
- ASTM D4402 - Standard Test Method for Viscosity Determinations of Unfilled Asphalts Using the Brookfield Thermosel Apparatus. *American Society for Testing and Materials*, 1987.
- 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*, 1997.
- ASTM D 6373 - Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder. *American Society for Testing and Materials*, 1999.
- BAGINSKA, K., GAWEL, I. Effect of origin and technology on the chemical composition and colloidal stability of bitumens, *Fuel Processing Technology*, v. 85, p. 1453-1462, 1989.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F., WALTERS, K. *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- COSTA, C. A. O desenvolvimento do emprego de asfaltos modificados por polímeros na região Nordeste do Brasil. In: *Anais do 16º Encontro de Asfalto, IBP*, Rio de Janeiro, cd-room, IBP00102, 2002.
- GARRICK, N. M., WOOD, L. E. Relationship between high pressure gel permeation chromatography data and the rheological properties of asphalts, In: *Transportation Research Record*, Washington D.C., 1986.
- ISACSSON, U., ZENG, H. Relationships between bitumen chemistry and low temperature behaviour of asphalt, *Construction and building materials*, v. 11, p. 83-91, 1997.
- JENNINGS, P. W. The expanded Montana asphalt quality study using high pressure liquid chromatography, *Montana Department of Highways, Research Program*, 1985.
- LEITE, L. F. M. et al. Caracterização de cimentos asfálticos através da técnica de HP-GPC. *Boletim Técnico da Petrobras*, 32 (1/2), v. 41; Rio de Janeiro, 1989.
- LEITE, L. F. M. Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímeros. *Tese de Doutorado*, IMA/UFRJ; Rio de Janeiro, 1999.
- MOORE, J. C. A new method for molecular weight distribution of high polymers. Gel permeation chromatograph I. Texas, Texas Basic Research Department, the Down Chemical Company, Freeport, 1963.
- SHRP, The product of SHRP asphalt research program. Strategic highway research program A-410. National Research Council, Washington, DC., 1994.
- SIDDIQUI, M. N., ALI, M. F. Investigation of chemical transformations by NMR and GPC during the laboratory aging of Arabian asphalt. *Fuel*, v. 78, p. 1407-1416, 1999.

