

AValiação DE LIGANTE ASFÁLTICO BRASILEIRO PROCESSADO NA UNIDADE DE NEGÓCIOS DA PETROBRÁS- LUBNOR PURO E MODIFICADO COM ÁCIDO POLIFOSFÓRICO

Paulo Roberto Nunes FERNANDES (1); Ana Ellen Valentim de ALENCAR (2); Sandra de Aguiar SOARES (3); Jorge Barbosa SOARES (4), Flávia de Miranda Leão Leite COSTA (5), Hilana Ranielli Marinho Duarte de MORAIS (6)

(1) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – IFRN, *Campus* Apodi, Sítio Lagoa do Clementino, 999, Zona Rural, Apodi-RN, e-mail: paulo.fernandes@ifrn.edu.br

(2) Universidade Federal do Ceará – UFC, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Av. Humberto Monte s/n, *Campus* do Pici, Fortaleza-CE, e-mail: ellenvalencar@yahoo.com.br

(3) Universidade Federal do Ceará – UFC, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Av. Humberto Monte s/n, *Campus* do Pici, Fortaleza-CE, e-mail: sas@ufc.br

(4) Universidade Federal do Ceará – UFC, Departamento de Engenharia de Transportes, Av. Humberto Monte s/n, *Campus* do Pici, Fortaleza-CE, e-mail: jsoares@det.ufc.br

(5) Universidade Federal do Ceará – UFC, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Av. Humberto Monte s/n, *Campus* do Pici, Fortaleza-CE, e-mail: flaviamlc@yahoo.com.br

(6) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – IFRN, *Campus* Apodi, Sítio Lagoa do Clementino, 999, Zona Rural, Apodi-RN, e-mail: hilana.ranielli@bol.com.br

RESUMO

O alto custo de manutenção das estradas brasileiras tornou grande parte das vias de acesso a bens e serviços muito precários nos últimos tempos, causando insegurança e grandes prejuízos econômicos. Algumas inovações introduzidas nesta área têm sido praticadas com a aplicação de asfaltos modificados. Neste contexto, o uso de aditivos (polímeros, polímeros funcionalizados, parafinas, ácidos inorgânicos, etc.) na pavimentação demonstrou melhorar o desempenho dos asfaltos, contribuindo de modo efetivo para a redução da formação das trilhas de roda, da desagregação do revestimento e do trincamento térmico e por fadiga. Este trabalho aborda com maior ênfase o estudo reológico dos ligantes modificados na tentativa de compreender as mudanças físicas e/ou químicas decorrentes da incorporação dos aditivos. A viscosidade, envelhecimento oxidativo e os parâmetros reológicos serão avaliados de modo a permitir o estabelecimento de uma relação dessas propriedades com o desempenho dos asfaltos durante a sua vida útil. Os resultados demonstram que o ácido polifosfórico adicionado ao ligante asfáltico aumenta sua viscosidade, sem modificar seu comportamento newtoniano e proporciona uma melhoria em suas propriedades reológicas com um aumento do G^* e com uma diminuição do ângulo de fase, tornando o ligante menos susceptíveis a deformação permanente.

Palavras-chave: Ligante Asfáltico, Modificado, Ácido Polifosfórico.

1 INTRODUÇÃO

O alto custo de manutenção das estradas brasileiras tornou grande parte das vias de acesso a bens e serviços muito precários nos últimos tempos, causando insegurança e grandes prejuízos econômicos. O risco tende a crescer, quanto maior for a circulação de veículos pesados. Daí a busca pelo desenvolvimento de alternativas que venham solucionar essas questões, além de assegurar maior vida útil dos pavimentos.

Os ligantes asfálticos largamente utilizados na pavimentação de estradas e rodovias são misturas complexas com uma considerável variedade de compostos orgânicos. São originários do petróleo, sendo obtidos por evaporação natural de depósitos localizados na superfície da terra (asfaltos naturais), ou por destilação em unidades industriais especialmente projetadas (refinarias de petróleo) (Bringel, 2007).

Pesquisas têm sido dirigidas na tentativa de desenvolver novas tecnologias no campo da engenharia rodoviária que sejam capazes de melhorar a qualidade das vias pavimentadas tornando-as mais seguras e resistentes. Algumas inovações introduzidas nesta área têm sido praticadas com a aplicação de asfaltos modificados. Neste contexto, o uso de aditivos (polímeros, polímeros funcionalizados, parafinas, ácidos inorgânicos, etc.) na pavimentação demonstrou melhorar o desempenho dos asfaltos, contribuindo de modo efetivo para a redução da formação das trilhas de roda, da desagregação do revestimento e do trincamento térmico e por fadiga. Além disso, contribui para aumentar a vida de fadiga do revestimento (Yildirim, 2007).

A utilização de aditivos em ligantes asfálticos tem sido empregada com êxito para atender demandas especiais, particularmente em situações que exigem desempenho superior e maior durabilidade do revestimento (Yildirim, 2007). Vários estudos têm demonstrado que a incorporação de polímeros e aditivos ao asfalto contribui para melhorar o grau de desempenho destes materiais, aumentando a sua resistência à deformação permanente, quando aplicadas temperaturas mais elevadas de serviço. Além disso, o aditivo melhora o comportamento elástico do asfalto e o torna mais resistente à decomposição oxidativa que ocorre naturalmente durante toda a vida útil do pavimento.

Este trabalho aborda com maior ênfase o estudo reológico dos ligantes modificados na tentativa de compreender as mudanças físicas e/ou químicas decorrentes da incorporação dos aditivos. A viscosidade, envelhecimento oxidativo e os parâmetros reológicos serão avaliados de modo a permitir o estabelecimento de uma relação dessas propriedades com o desempenho dos asfaltos durante a sua vida útil.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Como outras substâncias orgânicas, o ligante asfáltico oxida lentamente quando entra em contato com o ar. A oxidação, juntamente com os fatores que governam a velocidade da reação e seus eventuais efeitos, é de importância crítica para a qualidade do asfalto e para o sucesso da aplicação da mistura asfáltica.

O ligante é composto basicamente por duas frações, os maltenos, constituídos pelos compostos saturados, aromáticos e resinas, que apresentam baixa polaridade, e os asfaltenos, que constitui a fração mais pesada e polar do ligante asfáltico sendo estes considerados a fração mais importante, pois tem implicações desde a gênese do ligante a implicações econômicas. A reatividade das moléculas com o oxigênio é grandemente influenciada pela temperatura, sendo os asfaltenos os mais reativos, seguidos das resinas, aromáticos e saturados.

Os asfaltos modificados são constituídos de duas fases, uma formada por pequenas partículas dos aditivos e outra pelo asfalto. Nas composições de baixa concentração de aditivos existe uma matriz contínua de asfalto na qual o aditivo se encontra disperso. Quando a concentração do aditivo é aumentada, se produz uma inversão de fases e o asfalto se encontra disperso no aditivo. Esta morfologia bifásica e as interações existentes entre as moléculas podem ser a causa das mudanças nas propriedades.

Para serem empregados como modificadores de asfaltos, os aditivos devem ser compatíveis com os ligantes e resistentes ao calor empregado nos processos de compactação e usinagem, ou seja, as propriedades do ligante são altamente sensíveis as condições de operação. Isto é particularmente verdade tratando-se do comportamento reológico, que reflete diretamente as mudanças na constituição e/ou estrutura do ligante (Yildirim, 2007, Bringel, 2007).

A utilização de ácido polifosfórico (PPA) como aditivo na modificação de ligantes asfálticos é uma prática bem recente, vários estudos de sobre esse aditivo têm mostrado que a modificação química por ácido polifosfórico apresenta melhorias nas propriedades dos ligantes, principalmente as propriedades reológicas (Masson, 2008, Masson e Collins, 2009), confirmando que é possível melhorar o desempenho dos ligantes. Estudos indicam que a adição de ácido polifosfórico é mais pronunciada sobre as propriedades reológicas de ligantes asfálticos de natureza predominantemente naftênica (Orange e col., 2004). O mecanismo de atuação do ácido no ligante asfáltico ainda não é bem resolvido, A literatura sugere que o ácido polifosfórico atua dispersando os asfaltenos (Orange e col., 2004, Masson, 2008, Masson e Collins, 2009) tal sugestão explica o efeito mais acentuado do ácido sobre os ligantes asfálticos de natureza naftênica, devido esses ligantes apresentam maior teor de asfaltenos.

Estudar a reologia dos ligantes asfálticos é de fundamental importância para se entender como as propriedades reológicas se relacionam com os defeitos do pavimento. Esse conhecimento orienta a seleção das temperaturas nas operações de usinagem e na construção das camadas asfálticas. Ensaio dinâmico-mecânico, por sua vez, simulam razoavelmente a ação das cargas do tráfego, que representam as principais solicitações que o ligante asfáltico está sujeito em campo (Bringel, 2007, Rodrigues e col., 2009). Atualmente, reômetros de cisalhamento dinâmico são capazes de realizar ensaios em regime oscilatório de maneira prática e precisa e representam um grande diferencial no avanço no entendimento do comportamento reológico deste material.

O reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) é usado para a realização de ensaios dinâmico-mecânicos. O DSR mede o G^* (módulo complexo de cisalhamento) e o δ (ângulo de fase).

3 DESCRIÇÃO DA PROPOSTA

No desenvolvimento deste trabalho pretende-se estudar a química dos ligantes modificados por aditivos (ácido polifosfórico (PPA)). De maneira específica pretende-se: Avaliar as propriedades reológicas do ligante modificado, empregando os parâmetros estabelecidos nas especificações SUPERPAVE e estabelecer uma correlação entre composição dos grupos e comportamento reológico. Simular o envelhecimento do processo termoxidativo (RTFOT) para avaliação do tempo de vida útil dos materiais e avaliar as modificações reológicas do ligante utilizando o reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) e viscosidade no processo de degradação.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

Ligante asfáltico brasileiro, CAP 50/70, oriundo do Campo Fazenda Alegre no Estado do Espírito Santo e processado na Unidade de negócios da Petrobrás- LUBNOR e os ligantes puros e modificados cedidos pelo CENPES/PETROBRAS.

Aditivos: Ácido polifosfórico (PPA) da marca RIEDEL-DEL HÄEN.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação das Misturas do Ligante Asfáltico

As misturas foram preparadas no laboratório de mecânica de pavimentos (LMP) /UFC. O misturador é equipado com controle de temperatura, agitador mecânico de baixo cisalhamento e hélice cisalhante. Para as misturas do ligante asfáltico com ácido polifosfórico (PPA) a 0,5, 1,0 e 1,5% p/p. As misturas foram realizadas a uma temperatura de 160 ± 5 °C, rotação de 1000 rpm, por um período de 1 hora.

4.2.2 Estudo do Envelhecimento Oxidativo - *Rolling Thin-Film Oven Test* (RTFOT)

O ligante asfáltico puro e modificado com 1% de PPA foi testado usando uma estufa RTFOT (fabricante DESPATCH) conforme o ASTM D2872, 2004. Esse método de teste indica, aproximadamente, as mudanças nas propriedades do asfalto que podem ocorrer durante a usinagem a 150 °C. Em recipientes de vidros foram pesadas, aproximadamente 35 g de amostra. As amostras foram aquecidas a 163 °C durante 85 minutos,

resfriadas a temperatura ambiente. As alterações no comportamento reológico foram verificadas por DSR e viscosidade.

4.2.3 Determinação da Viscosidade

A viscosidade absoluta foi determinada conforme o ASTM D4402 (1987) nas seguintes temperaturas: 135, 150, e 175 °C a diferentes taxas de cisalhamento, utilizando-se o viscosímetro rotacional cilíndrico BROOKFIELD modelo DVII+ acoplado a um controlador de temperatura THERMOSEL, que mede a viscosidade através do torque necessário para rodar uma haste de prova (*spindle*) imersa na amostra de asfalto quente. Utilizou-se uma rotação de 20 rpm e *spindles* 21 e 27, respectivamente para o CAP e para as misturas.

Os dados de viscosidade obtidos foram utilizados para o cálculo de Temperatura de Compactação e Usinagem pela norma ASTM D2493 (1987).

4.2.4 Ensaios dinâmicos-mecânicos

Os ensaios dinâmicos-mecânicos foram realizados no ligante puro e modificado com 1,0% de PPA utilizando-se um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) da TA *Instruments* modelo AR 2000. As amostras foram preparadas em um molde de silicone com 1 e 2 mm de espessura e, respectivamente, com 25 e 8 mm de diâmetro. Os ensaios foram realizados em geometrias de placas paralelas com diâmetro de 25 mm.

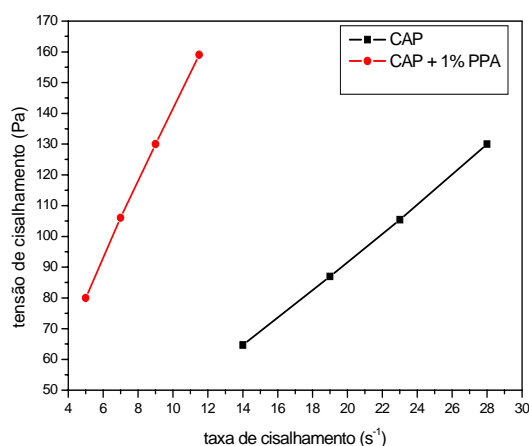
Com o objetivo de se correlacionar os parâmetros viscoelásticos com o desempenho dos ligantes verificou-se o comportamento do $G^*/\sin\delta$ em função da temperatura, utilizando-se como base a norma ASTM D6373 (1999) numa frequência de 1,6 Hz e tensão de cisalhamento de 120 Pa e 220 Pa, respectivamente no intervalo de 46 °C a 88 °C, para amostras antes e após RTFOT.

A partir dos resultados obtidos dos ensaios (varredura de frequência de 0,01 a 10 Hz e de 45 a 85 °C) foi possível originar curvas mestras da amostras antes e após RTFOT, a uma temperatura de referência em 60 °C.

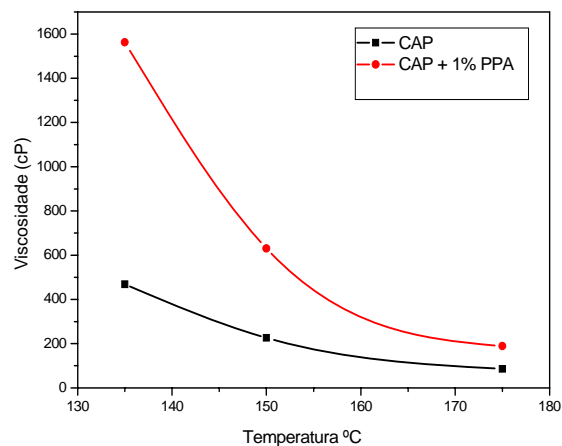
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Viscosidade

O comportamento Newtoniano do CAP puro, modificado com 1,0 % de PPA, são evidenciados pelos gráficos das Figuras 1(A) e 1(B), que mostram um comportamento linear e exponencial, respectivamente. Um fluido é dito Newtoniano quando a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento é linear. A viscosidade dos líquidos Newtonianos decresce com o aumento da temperatura, Figura 1(A) e 1(B). Tal comportamento é observado para o ligante puro e modificado, sendo que a adição de PPA ao ligante aumenta a sua viscosidade, mas não influencia no comportamento de fluido newtoniano do ligante asfáltico puro.



A)



B)

Figura 1 (A). Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento do CAP e CAP + 1,0 % PPA a 135 °C.

Figura 1 (B). Viscosidade em função da temperatura do CAP e CAP + 1,0 % PPA.

Observa-se também que a adição de maiores teores de PPA ao ligante asfáltico, bem como o processo de envelhecimento levam a um aumento da viscosidade (Figura 2). O envelhecimento RTFOT aumenta a Viscosidade dos ligantes. Este incremento pode ser explicado pelo fato de que a oxidação provoca um aumento na quantidade de moléculas polares presentes no ligante asfáltico, e uma concentração elevada dessas moléculas proporciona um aumento das forças intermoleculares que por sua vez conduzem a interações mais fortes, aumentando assim a viscosidade (Bringel, 2007).

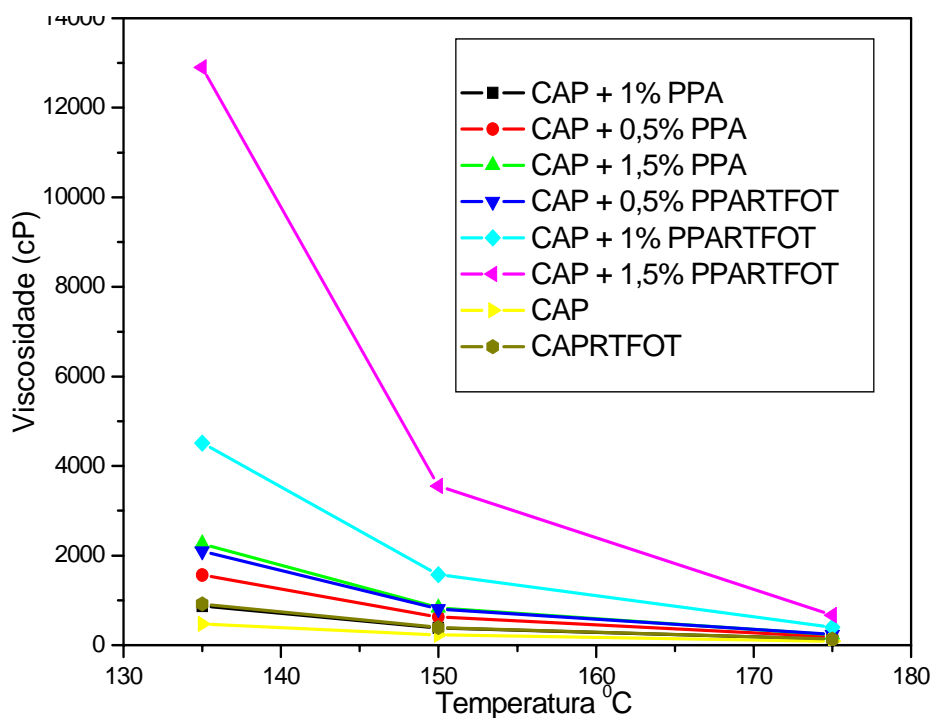


Figura 2. Viscosidade do ligante puro e modificado antes e após RTFOT.

5.1.1 Temperatura de Compactação e Usinagem (TCU)

Observou-se um aumento da TCU do CAP com a adição do PPA, Tabela 2. Considerando-se a faixa de temperatura normalmente utilizada na prática (145 a 165 °C), as misturas com PPA se apresentam em temperaturas superiores, tal fato está relacionado ao aumento na viscosidade provocado pela adição de PPA ao ligante asfáltico.

Quando se utilizam altas temperaturas os podem existir alguns riscos relacionados, por exemplo, seriam a formação e a liberação de gases e compostos voláteis potencialmente tóxicos (Fernandes, 2007), relativos à segurança operacional, e a possibilidade de oxidação excessiva do ligante (Bringel, 2007), nesse sentido a mistura com 0,5% de PPA se apresenta com menores potenciais esses riscos.

Tabela 2. Valores de TCU para Ligante puro e modificado.

Amostra	Faixa de Usinagem °C	Faixa de Compactação °C
CAP	157-163	146-148
CAP + 0,5% PPA	169-173	158-162
CAP + 1,0% PPA	174-177	168-170
CAP + 1,5% PPA	176-178	172-173

5.2 Ensaio Dinâmico-Mecânico

5.2.1 Grau de Desempenho (PG)

O ensaio proposto para a determinação do grau do desempenho (PG) foi proposto pelo SHRP (1994), nesse ensaio o valor do grau do desempenho (PG) é a temperatura na qual os valores de $G^*/\sin\delta$ são superiores a 1,0 kPa e 2,2 kPa, respectivamente para amostras não envelhecidas e envelhecidas no RTFOT. Observou-se um aumento no valor do PG para o ligante modificado com PPA, Tabela 3.

Tabela 3. PG para ligante puro e modificado com PPA.

Amostra	$G^*/\sin\delta$ não-envelhecido	$G^*/\sin\delta$ após RTFOT	PG
CAP	70	70	70
CAP + 1% PPA	88	76	76

5.2.2 Curva Mestre

Verifica-se a partir da Figura 3, que para o ligante asfáltico modificado há um aumento significativo no módulo complexo G^* em baixas frequências (altas temperaturas). Com adição de PPA ao ligante asfáltico há um aumento da rigidez (maior G^*). Um aumento do módulo complexo que reflete uma maior resistência a deformação permanente a temperaturas altas.

Observa-se ainda na Figura 3, que ocorre um aumento no G^* para o CAP puro e modificado após o envelhecimento, especialmente em altas temperaturas (baixas frequências). Para asfaltos envelhecidos ainda há diferenças no valor do módulo complexo entre o ligante modificado e o não-modificado, especialmente em baixas frequências angulares (Bringel, 2007).

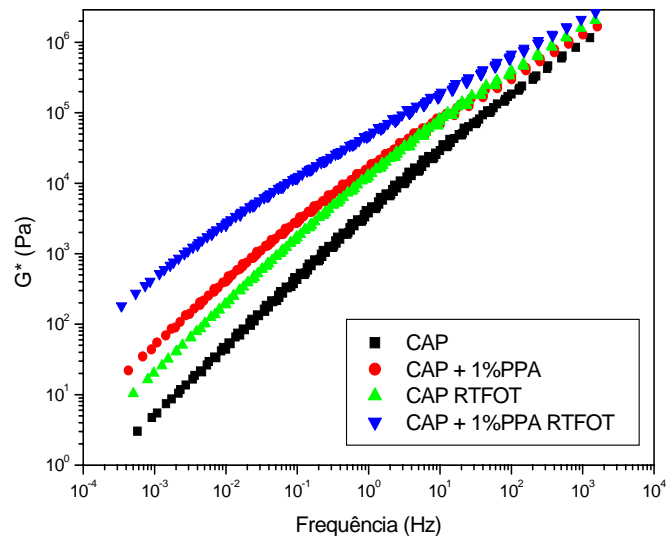


Figura 3. Curva mestra do G^* para ligante puro e modificado com PPA antes e após RTFOT.

A tangente de delta ($\tan \delta$) é outro importante parâmetro reológico para o ligante asfáltico e esta medição é geralmente utilizada por ser mais sensível a estrutura física e química do que o módulo complexo (Bringel, 2007). A $\tan \delta$ é proporcional a relação da energia dissipada e armazenada, isto é, a relação dos componentes viscosos e elásticos do material. A Figura 4 mostra a curva mestra da $\tan \delta$ para o CAP puro e modificado por PPA. Observa-se que, exceto para a região de frequências angulares altas (baixas temperaturas), a adição de PPA ao asfalto diminui o valor da tangente de perda (ou ângulo de fase), o que significa que esse aditivo proporciona mais elasticidade ao ligante asfáltico (Rodrigues e col., 2009).

O envelhecimento resulta também em um deslocamento significativo da curva mestra da $\tan \delta$ (Figura 4) na direção de um comportamento mais elástico (relativamente menos viscoso).

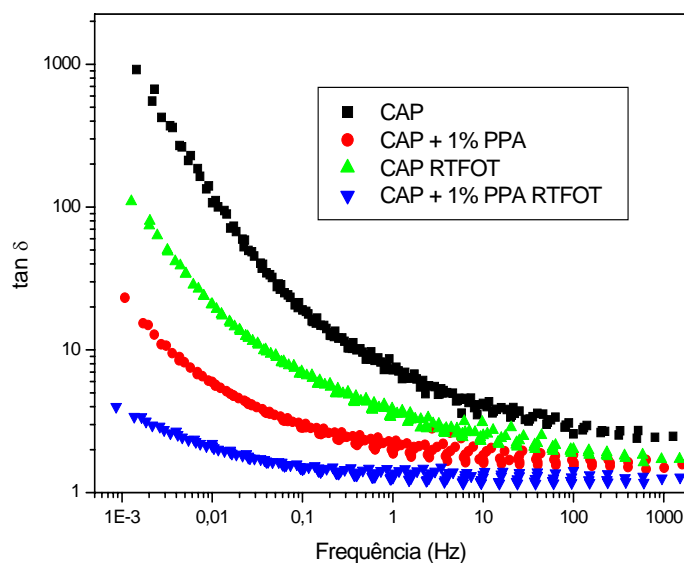


Figura 4. Curva mestra da $\tan \delta$ para ligante puro e modificado com PPA antes e após RTFOT.

6 CONCLUSÕES

Os resultados mostram que o aditivo aumentou a viscosidade do ligante asfáltico sem alterar o seu comportamento newtoniano, e que a adição de teores maiores do aditivo aumenta ainda mais a viscosidade do ligante. A mistura com 0,5 % de PPA apresentou o menor valor de temperatura de compactação e usinagem entre todas as misturas. Os ensaios dinâmicos-mecânicos revelaram um aumento no grau de desempenho com a adição de PPA, além de um aumento da rigidez (maior G^*) e uma melhoria da elasticidade. O aditivo ainda diminuiu o valor da tangente de perda (ou ângulo de fase), o que significa que esse aditivo proporciona mais elasticidade ao ligante asfáltico.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM D2493. Standard Viscosity-Temperature Chart for Asphalts. **American Society for Testing and Materials.**, 1987.

ASTM D4402. Standard Test Method for Viscosity Determinations of Unfilled Asphalts Using the Brookfield Thermosel Apparatus. **American Society for Testing and Materials.**, 1987.

ASTM D6373. Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder. **American Society for Testing and Materials.**, 1999.

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.**, 2004.

BRINGEL, R. M. Estudo Químico e Reológico de Ligantes Asfálticos Modificados por Polímeros e Aditivos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2007.

FERNANDES, P. R. N. **Caracterização de Ligante Asfáltico Brasileiro e Avaliação da Presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2007.

MASSON, J. F. Brief Review of the Chemistry of Polyphosphoric Acid (PPA) and Bitumen. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 2637–2640, 2008.

MASSON, J. F., COLLINS, P. FTIR Study of the Reaction of Polyphosphoric Acid and Model Bitumen Sulfur Compounds. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 440–442, 2009.

ORANGE, G., DUPUIS, D., MARTIN, J. V. Chemical Modification of Bitumen Through Polyphosphoric Acid: Properties-microstructure Relationship. In: **3rd Eurasphalt & Eurobitume Congress**, Viena, p. 733-745, 2004.

RODRIGUES, F. O., ALENCAR, A. E. V., COSTA, F. M. L. L., SOARES, J. B., SOARES, S. A. Investigação das Propriedades Reológicas de Ligante Asfáltico Modificado por SBS e EVA com Adição de LCC. In: **IV Simpósio Internacional de Avaliação de Pavimentos e Projetos de Reforço-ABPv.**, Fortaleza, 2009.

SHRP - STRATEGIC HIGHWAY RESEARCH PROGRAM A-410. **Superior Performing Asphalt Pavements (Superpave): The Product of SHRP Asphalt Research Program**. National Research Council. Washington/DC, 1994.

YILDIRIM, Y. Polymer Modified Asphalt Binders. **Construction and Building Materials**, vol. 21, p. 66-72, 2007.