

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

DESENVOLVIMENTO E MONTAGEM DE APARATO EXPERIMENTAL PARA EXTRAÇÃO DE LIGANTES ASFÁLTICOS E AVALIAÇÃO DO MÉTODO AASHTO TP2-94 NA RECUPERAÇÃO DE LIGANTES

Ayres Correia de Sousa Filho¹, Felipe R.Gadelha de Oliveira², Maria da Conceição C. Lucena³
Jorge Barbosa Soares⁴, Hosiberto Batista de Sant'Ana⁵

¹ Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química,
ayres@det.ufc.br

² Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química,
felipegadelha@hotmail.com

³ Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica,
conceicao@det.ufc.br

⁴ Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia de Transportes,
jsoares@det.ufc.br

⁵ Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química,
hbs@ufc.br

Resumo – Este trabalho concentra-se no desenvolvimento e montagem de um aparato experimental para extração de ligantes em misturas asfálticas do tipo Concreto Betuminoso Usinado a Quente (CBUQ). A aplicação do método AASTHO TP2-94 para os ensaios de extração, bem como sua eficiência, foram avaliadas. O método AASTHO TP2-94 trata do procedimento de recuperação de ligantes de misturas asfálticas através de várias filtrações com solução solvente, destilação sob vácuo em um evaporador rotatório em atmosfera inerte e centrifugação a frio, de modo que as alterações que possam ocorrer na matriz durante o processo de recuperação possam ser reduzidas. É utilizado quando se quer determinar as propriedades físicas ou químicas, ou ambas, do ligante recuperado. O método permite calcular o teor de ligantes. Este então pode ser submetido a testes físico-químicos para a determinação de suas propriedades.

Palavras-Chave: CBUQ; Extração; Ligantes Asfálticos.

Abstract – This work concentrates in the development and assembly of an experimental apparatus for extraction of asphaltic binders in Hot Mix Asphalt (HMA). The application of the AASTHO TP2-94 method and its efficiency were evaluated. The method deals with the recuperation of mix asphaltic binders by many filtrations with solvent solution, distillation under vacuum in a rotary evaporator in no-reactive atmosphere and cool centrifugation, so the alterations that occur in the matrix during the recovery process can be reduced. It is used when is wanted to determine the physical and chemical properties, or both, of the recovered binder. The method allows the calculation the binder content. And then, the binder can be submitted to physical and chemical tests for the determination of its properties.

Keywords: HMA, Extration, Asphaltic Binders.

1. Introdução

A maior parte do asfalto produzido no Brasil é utilizado na pavimentação de estradas e rodovias. Apesar de existirem estudos na área de pavimentação, os dados apresentados, na sua grande maioria, ainda são empíricos, sendo basicamente realizados ensaios físicos. Poucos são os estudos que consideram a química do ligante, sua interação com o agregado, a química de envelhecimento de asfaltos, etc. (Soares, 2000; Lucena, 2005). O conhecimento da química do asfalto é imprescindível para o esclarecimento de processos de degradação que ocorrem na pavimentação, como trincas, deformações e endurecimento. Desconsiderar este aspecto do estudo sobre ligantes conduz a produção e utilização de materiais asfálticos que não apresentam um bom desempenho.

Embora se busque entender como a composição química de um asfalto afeta suas propriedades físicas, diversos fatores têm dificultado este entendimento. Primeiro, asfaltos são misturas complexas de moléculas orgânicas derivadas de resíduo de petróleo (Lopes, 1995; Bullin *et al.*, 1997). No entanto, cimentos asfálticos de petróleo (CAPs) de diferentes composições químicas podem apresentar propriedades físicas similares. Além disso, asfaltos sofrem mudanças ao longo do tempo através de processos de envelhecimento oxidativo, que mudam sua composição e suas propriedades reológicas (Bullin *et al.*, 1997). Neste contexto, é desejável desenvolver um estudo correlacionando a composição de asfaltos envelhecidos e não-envelhecidos com suas propriedades reológicas.

No estudo de composições asfálticas, em ensaios utilizando equipamentos de extração de ligantes, como o Soxhlet e o Rotarex, o ligante recuperado pode ficar contaminado com a solução solvente e material particulado (Silva & Fortes, 2001). Com a aplicação do método *AASTHO TP2-94(1A)* espera-se poder recuperar ligantes com um mínimo efeito sobre suas propriedades físicas e químicas. Este aspecto da extração utilizando o dispositivo proposto no método é desejável no que diz respeito à busca da preservação das características do ligante, para que se desenvolva um estudo fidedigno das modificações sofridas por ele em pavimentos envelhecidos.

2. Aparato Experimental

O aparato em questão foi proposto no *AASTHO Provisional Standard Test Method TP2-94(1A)*. O sistema externo do aparato é constituído de um suporte¹ de aço para o extrator, um vaso de extração / filtração em aço inox, um kitasato² de 500mL para a recepção do filtrado com rolha de silicone (Millipore), um sistema de linhas de nitrogênio com um medidor de vazão (rotâmetro³ capaz de indicar uma vazão de gás até 1000mL/min) e de vácuo. Também integra o aparato um evaporador rotatório (Rotavapor⁴). Ver ilustração do sistema externo na Figura 1 e do sistema interno do vaso de extração na Figura 2.



Figura 1. Sistema externo do aparato.



Figura 2. Vaso de extração.

Um motor de rotação⁵ integra o sistema de extração, possibilitando uma transferência de massa adequada no interior do vaso. O sistema de vácuo é equipado com uma bomba⁶ capaz de manter um vácuo de 700mmHg (± 5 mmHg) e monovacuômetro⁷ para medida de vácuo (Figura 3). Finalizando o aparato, o sistema dispõe de uma centrífuga⁸ com frascos de centrifugação de boca-larga, 250mL (Figura 4). Todos os equipamentos que compõem o aparato foram importados de Gilson Company, Inc., Ohio, EUA.

¹ Confeccionado e doado por ABS Metalúrgica.

² N°5340 Filter Flask, Pyrex® LabGlass, USA.

³ Gilmont Accucal® GF-6541-1215, Gilmont Instruments.

⁴ Büchi Rotavapor® R200 – Büchi Labortechnik AG, Switzerland.

⁵ MOD 3M137B, 1/10 HP, 60 Hz, 30 RPM, Dayton Electric Mfg. Co. Gearmotors.

⁶ MOD 6K778B, 1/3 HP, 60 Hz, 1725 RPM, Dayton Electric Mfg. Co. Gearmotors.

⁷ Monovacuumetro aço inox, Classe B (ABNT), Bagarel, BRA.

⁸ IEC HN-SII Centrifuge, International Equipment Company, USA.



Figura 3. Sistema de vácuo.



Figura 4. Centrífuga com frascos de 250mL.

3. AASTHO Provisional Standard Test Method (TP2-94)

O método descreve o procedimento para a extração e recuperação de ligantes asfálticos de misturas asfálticas aquecidas. Pode também ser utilizado para determinar o teor de ligante asfáltico na amostra.

3.1. Montagem do Equipamento

A montagem do equipamento iniciou-se com a adequação das instalações elétricas. Quatro tomadas foram instaladas com três transformadores elétricos (220V $\rightarrow$ 110V), para que pudessem atender as especificações dos equipamentos. Observando as precauções de segurança, uma coifa de exaustão foi instalada, sendo os solventes utilizados tóxicos em vários graus. Na parte hidráulica, um conector com uma mangueira de látex foi adicionado à saída de uma torneira para que pudesse suprir circulação de água fria no interior do condensador. Uma linha de nitrogênio gasoso foi conectada ao rotâmetro, para que pudesse ser medida a vazão indicada no método.

Diversos conectores e válvulas⁹ foram instalados interligando os equipamentos para que o processo de extração pudesse ser realizado de forma contínua. Tubulações de polipropileno com 6mm de diâmetro, de diversos comprimentos foram conectadas para permitir a transferência da solução durante o procedimento. Todos os equipamentos apresentaram-se em perfeitas condições para a aplicação do método. A representação esquemática geral do aparato pode ser verificada na Figura 5.

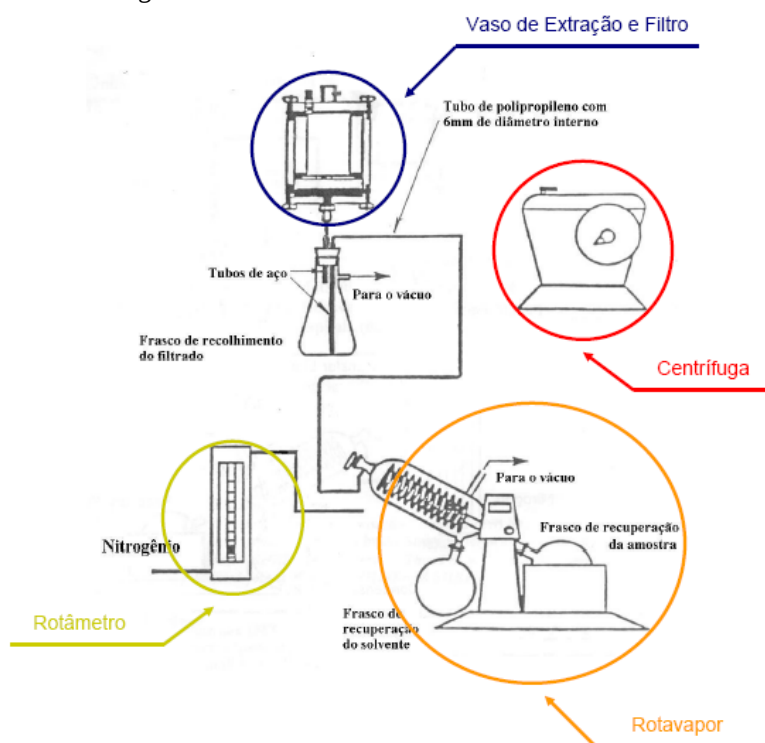


Figura 5. Representação esquemática do Método AASTHO TP2-94 de extração de ligantes.

⁹ Hoke Valves, Hoke Incorporated, USA.

3.2. Sumário do Método

Depois de aquecida e triturada, a mistura asfáltica é repetidamente lavada com tolueno e tolueno com 15% de etanol, e filtrada no equipamento de extração/filtragem. Cada filtrado é destilado sob vácuo no evaporador rotativo com o asfalto permanecendo no frasco. Após a recuperação do filtrado final, a solução é concentrada em cerca de 300ml e centrifugada para a remoção de finos (partículas sólidas abrasivas ou indesejáveis) do agregado. A solução decantada é destilada sob vácuo para a remoção dos solventes da extração. Nitrogênio gasoso é introduzido em várias etapas do processo para criar uma atmosfera inerte e na fase final para expulsar quaisquer traços remanescentes de solvente. A quantidade de ligante asfáltico recuperado é calculada e a amostra asfáltica reciclada (resíduo da destilação) é submetida a testes físicos e químicos, conforme requerido, para determinação de suas propriedades. O agregado recuperado pode, então, ser utilizado para análise de peneiramento, se desejado.

3.3. Especificação dos Materiais

Corpos de prova confeccionados com CAP proveniente do campo produtor Fazenda Belém (CAPFB), localizado em Icapuí-CE, foram utilizados para teste dos equipamentos. Os materiais e o traço utilizado para a confecção dos corpos de prova está definido na Tabela 1.

Tabela 1. Materiais e traço definido dos corpos de prova moldados no laboratório.

CAP 50/60 (6,5%)	
Material	Peso (g) no CP
Brita 3/4"	307,3
Brita 3/8"	250,7
Areia de campo	424,9
Pó de Pedra	89,2
Fíler	49,8
CAP	78,0
Total	1200,0

Utilizou-se gás nitrogênio¹⁰ em cilindro pressurizado com válvula reguladora/reductora de pressão. Os reagentes requeridos para a aplicação do método foram tolueno¹¹ e etanol¹². Todos os Equipamentos de Proteção Individual (EPIs), como jalecos, luvas de borracha, óculos de segurança e máscaras com filtros para gases ácidos e vapores orgânicos foram observados.

4. Resultados e Discussões

Como não se dispunha dos valores das faixas de temperatura de mistura e compactação do CAPFB 50/60 para a compactação dos corpos de prova, estas foram calculadas com base em dados de viscosidade.

4.1. Determinação das Temperaturas de Mistura e de Compactação – CAP 50/60 Fazenda Belém

O método Superpave utiliza o viscosímetro *Brookfield* (ASTM D4402), para determinar as viscosidades, as tensões e as taxas de cisalhamento. Os dados obtidos nas temperaturas de 135°C, 150°C e 175°C são mostrados nas Tabelas 2, 3 e 4.

Tabela 2. Dados de Viscosidade e tensão de cisalhamento obtidos no viscosímetro *Brookfield* a 135°C.

Viscosidade (cp)	Velocidade	% Torque	Tensão de Cisalhamento	Taxa de Cisalhamento	Temperatura °C	Tempo	Haste
657,5	20,0	26,3	122,3	18,6	135,0	01:00,3	SC4-21
657,5	20,0	26,3	122,3	18,6	135,0	00:59,9	SC4-21
657,5	20,0	26,3	122,3	18,6	135,0	00:59,9	SC4-21
Média	6,6	20	122	19	135		

¹⁰ N₂ (g), pureza 99,95%, White Martins.

¹¹ Tolueno, grau analítico (TLV - 50 ppm), Dinâmica Reagentes Analíticos.

¹² Álcool etílico, grau analítico (TLV - 1.000 ppm), Dinâmica Reagentes Analíticos.

Tabela 3. Dados de Viscosidade e tensão de cisalhamento obtidos no viscosímetro *Brookfield* a 150°C.

Viscosidade (cp)	Velocidade	% Torque	Tensão de Cisalhamento	Taxa de Cisalhamento	Temperatura °C	Tempo	Haste
330,0	20,0	13,2	61,4	18,6	150,0	01:00,3	SC4-21
330,0	20,0	13,2	61,4	18,6	150,0	00:59,9	SC4-21
330,0	20,0	13,2	61,4	18,6	150,0	00:59,9	SC4-21
Média	3,3	20	13	61	19	150	

Tabela 4. Dados de Viscosidade e tensão de cisalhamento obtidos no viscosímetro *Brookfield* a 175°C.

Viscosidade (cp)	Velocidade	% Torque	Tensão de Cisalhamento	Taxa de Cisalhamento	Temperatura °C	Tempo	Haste
128	40	10	47	37	175	01:00,3	SC4-21
128	40	10	47	37	175	00:59,9	SC4-21
128	40	10	47	37	175	00:59,9	SC4-21
Média	1,3	40	10	47	37	175	

Com os dados de viscosidade adquiridos foram calculados as faixas de temperatura de mistura e compactação, utilizando a norma ASTM D2493, pelo método gráfico da Curva Logarítmica de Viscosidade versus Temperatura (CLVT), as quais podem ser visualizadas na da Figura 6.

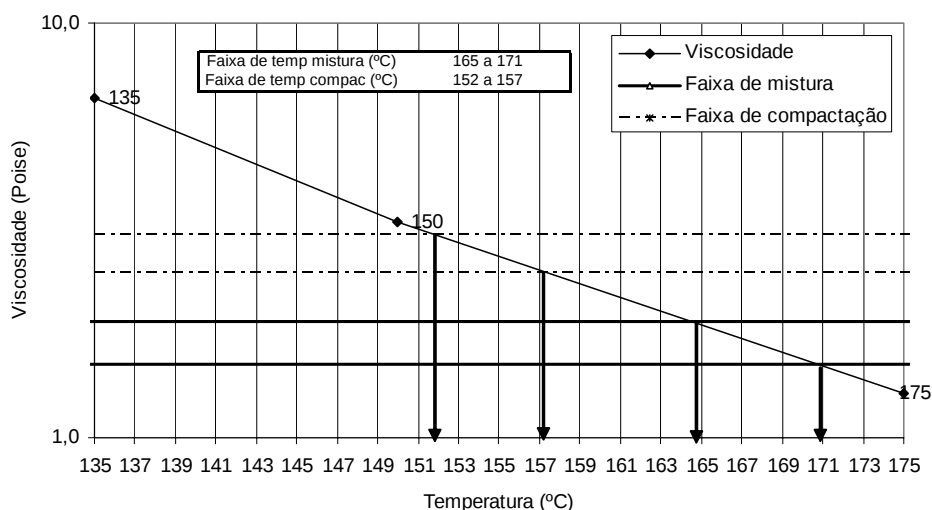


Figura 6. Determinação das temperaturas de mistura de compactação do CAP 50/60 Fazenda Belém.

A faixa de temperatura de mistura (usinagem) do CAPFB ficou entre 165 a 171°C, e a faixa de temperatura de compactação ficou entre 152 a 157°C.

4.2. Análise do Processo de Extração

Abaixo estão listadas algumas dificuldades encontradas na implementação do método de extração, na adequação do equipamento e que ações foram tomadas para solucioná-las:

- Ocorreu vazamento da solução tolueno-ligante ao adicionar o solvente junto com a amostra dentro do vaso de extração, indicando problemas com a vedação do vaso. A solução encontrada foi de anexar anéis de borracha entre os anéis de vedação, e enroscá-los fortemente;
- A princípio, não se conseguiu ajustar a vazão de nitrogênio especificada pelo método; atribuiu-se isso ao fato da linha de gás nunca ter sido utilizada e a pressão da linha estar desajustada. Posteriormente, conseguiu-se ajustar a vazão de nitrogênio utilizando um medidor de vazão digital.
- Foi encontrado no sistema de vácuo, que percorre parte do processo, algumas complicações. A rolha de silicone que veda e permite o vácuo no kitasato apresentou problemas de encaixe com a tubulação de entrada e saída da solução, mais precisamente na rolha interna de teflon (adaptada), criando um ângulo de fuga de gás, implicando em uma menor eficiência do vácuo na seção de filtração. A aplicação de silicone assegurou a vedação completa do sistema.

Dados de viscosidade do ligante recuperado (pós-extração), obtidos pelo mesmo método descrito anteriormente (ASTM D4402), mostraram que houve envelhecimento do ligante durante o processo de destilação, e indica possível contaminação com material particulado remanescente. A média dos dados obtidos são mostrados nas Tabelas 5.

Tabela 5. Dados de Viscosidade e tensão de cisalhamento obtidos no viscosímetro *Brookfield* pós-extração.

	Viscosidade (poise)	Velocidade	% Torque	Tensão de Cisalhamento	Taxa de Cisalhamento	Temperatura °C
Média	#####	20	110	#####	19	135
Média	12,8	20	51	238	19	150
Média	4,4	20	18	82	19	175

Na temperatura de 135°C, o viscosímetro não conseguiu determinar o valor da viscosidade e da tensão de cisalhamento. Nas demais temperaturas ensaiadas, a 150 e 175°C, os valores de viscosidade e tensão de cisalhamento obtidos apresentaram-se muito elevados, indicando o envelhecimento da amostra e possível contaminação com material particulado.

5. Conclusões

O método foi implementado, porém apresentou problemas no que diz respeito ao envelhecimento do CAP e contaminação com material particulado. Os dados de viscosidade obtidos na análise do ligante após a extração, utilizando o viscosímetro *Brookfield*, mostraram que houve envelhecimento do ligante durante o processo de destilação, e indica possível contaminação com material particulado remanescente, devido aos altos valores de viscosidade encontrados.

A possível contaminação da amostra foi atribuída à passagem de particulados finos provenientes da extração, do kitasato para o vaso de recuperação, acarretando em erro na análise final do ligante extraído. Segue-se então, para posteriores ensaios, a substituição do método AASTHO TP2-94(1A) pelo ASTM D6847, o qual adiciona ao aparato experimental outro kitasato, em série com o primeiro e entre os dois kitasatos um filtro, com cartucho de 20-mm de retenção e uma área efetiva de filtragem de 820cm², usado para reter partículas finas remanescentes.

6. Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório de Mecânicas dos Pavimentos (LMP) da Universidade Federal do Ceará (UFC) pela assistência à pesquisa, ao Cenpes-Petrobrás, na pessoa da Eng. de Processamento Cristina Pontes, do Químico Industrial Sérgio Murilo e da Técnica Química Mariana Guarany, pelo suporte dado na implementação do aparato de extração. Gratidão é também devida à Lubnor-Petrobras pelo fornecimento do CAPFB para a pesquisa e à ABS Metalúrgica LTDA., pela doação do suporte do extrator.

8. Referências

- AASHTO (1994) PS TP2-94 (1A) - Standard Test Method for the Quantitative Extraction and Recovery of Asphalt Binder from Hot Mix Asphalt (HMA). *American Association of State Highway and Transportation Officials*, Washington D.C., USA.
- ASTM (2001) C D2493 – Standard Viscosity-Temperature Chart for Asphalts. *American Society for Testing and Materials*.
- ASTM (2002) C D4402 – Standard Test Method for Viscosity Determinations of Unfilled Asphalts Using the Brookfield Thermosel Apparatus. *American Society for Testing and Materials*.
- ASTM (2002) C D6847 – Standard Test Method for Quantitative Extraction and Recovery of Asphalt Binder from Asphalt Mixtures. *American Society for Testing and Materials*.
- BULLIN J.A., DAVISON, R.R., GLOVER, C.J., CHAFFIN, J., LIU, M., Madrid, R., (1997) Development of Superior Asphalt Recycling Agents (for the U.S. Department of Energy): Phase I: Technical Feasibility, *Technical Progress Report DOE/AL/94460-3*. Texas Transportation Institute, College Station, TX.
- LOPES, J. A. D. (1995) Estudos de Biomarcadores em Óleos do Campo Fazenda Belém, Bacia Potiguar: Identificação de 3-Carboxialquil Esteranos, Constituintes de uma Nova Classe de Biomarcadores. *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- LUCENA, M.C.C., (2005) Caracterização Química e Reológica de Asfaltos Modificados por Polímeros, *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, CE.
- SILVA, P.B., FORTES, R.M. (2001) A Comparative Study Between Results Obtained in Tests with Soxhlet, Rotarex and Mufla Equipment, While Determining Bitumen Proportion from a Hot Mix Asphalt (HMA). *2nd International Symposium on Maintenance and Rehabilitation of Pavements and Technological Control*, Auburn, Alabama, USA.
- SOARES, J.B. (2000) Curso de Tecnologia de Pavimentos. Fortaleza, CE.