

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

ESTUDO DO CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO MODIFICADO PELO TERPOLÍMERO DE ETILENO-BUTILACRILATO- GLICIDILMETACRILATO

Luisa Gardênia Alves Tomé¹, Jorge Barbosa Soares², Cícero de Souza Lima³

¹ Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia de Transportes,
gardenia@det.ufc.br

² Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia de Transportes,
jsoares@det.ufc.br

³ Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia de Transportes,
cicero@det.ufc.br

Resumo – A adição de polímeros ao cimento asfáltico de petróleo (CAP) tende a melhorar suas propriedades viscoelásticas proporcionando maior estabilidade e durabilidade ao revestimento em uso. Em relação ao CAP puro, os asfaltos modificados por polímero reduzem a susceptibilidade térmica e a deformação permanente causadas pela alta frequência de cargas e tráfego, aumentando assim, a vida útil do pavimento em serviço. O objetivo deste trabalho é estudar o CAP com penetração 50/60 produzido na Petrobras/Lubnor quanto às propriedades químicas e reológicas assim como avaliar os efeitos resultantes da incorporação do Terpolímero Elvaloy ao cimento asfáltico sobre suas propriedades, verificando a ocorrência de reação química. Os ensaios mostraram que o terpolímero de Elvaloy modificou as propriedades reológicas do CAP, evidenciados por um aumento na viscosidade dinâmica, alterando o comportamento de fluido. A espectroscopia na região do infravermelho mostrou que o CAP com Elvaloy tornou-se mais resistente ao envelhecimento oxidativo, reduzindo a formação de carbonilas (C=O) na região de 1650cm⁻¹ a 1680cm⁻¹ (região de bandas características de envelhecimento oxidativo) à medida que aumentou o tempo de envelhecimento. Evidenciou-se que o terpolímero atuou como antioxidante tornando o CAP mais resistente ao processo de envelhecimento induzido.

Palavras-Chave: Polímero; Elvaloy; Asfalto.

Abstract – The addition of polymers to petroleum asphalt cement (AC) used in pavement surfaces tends to improve the viscoelastic properties providing stability and durability to the material. In relation to pure AC, polymer modified asphalts have reduced thermal susceptibility and permanent deformation caused by traffic loads. The result is increased pavement life in service. The objective of the present work is to study an AC with penetration 50/60 produced by Petrobras/Lubnor as for its chemical and rheological properties as well as the resulting effects of incorporating the Terpolymer Elvaloy. Test results showed that the terpolymer investigated affects the rheological properties of the AC, which is evidenced by an increase in the dynamic viscosity, without changing the fluid behavior. The spectroscopy in the infrared area showed that the modified AC became more resistant to oxidative aging, reducing carbonyl formation (C=O) in the area from 1650cm⁻¹ to 1680cm⁻¹ (band area typical of oxidative aging) at the same time that it increases aging time. It was also found that the terpolymer acted as antioxidant making the AC more resistant to the process of induced aging.

Keywords: Polymer; Elvaloy; Asphalt.

1. Introdução

Segundo Amaral (2000), quimicamente o CAP é definido como um sistema coloidal constituído por micelas de asfaltenos dispersadas em um meio intermicelar oleoso, formado pela mistura de óleos aromáticos e saturados, chamados maltenos. Os métodos de separação do CAP em frações têm um ponto comum que é a separação da parte sólida do CAP (os asfaltenos) pela adição de um solvente que dissolva os maltenos e não dissolva os asfaltenos. Utilizam-se de uma propriedade fundamental dos sistemas coloidais, que é a destruição de sua estabilidade pela eliminação da camada de proteção das micelas, que faz com que elas se associem e precipitem pela ação da gravidade. A estabilidade de uma micela é dada por uma camada de agente peptizante ou por camadas de solvatação, bastando eliminar a proteção, para que a micela sedimente. Tal procedimento é feito através da adição de um solvente que seja afim ao meio de dispersão e a camada de proteção, e que não tenha nenhuma afinidade pela micela. As micelas são constituídas fundamentalmente por aromáticos, devido a sua alta relação C/H. Sua separação se dá pela adição de alcanos leves. Uma vez separada a fase micelar (asfaltenos), a fase intermicelar (maltenos) fica solúvel no solvente usado e pode então ser dividida em subgrupos.

Leite (1999) mostrou que nos países desenvolvidos há uma preocupação efetiva com a melhoria da qualidade dos pavimentos rodoviários e com o aumento da vida útil das estradas. Há cerca de trinta anos foi verificada que a adição de polímeros ao asfalto tende a melhorar consideravelmente suas propriedades, especialmente a resistência ao trincamento a baixas temperaturas e ao escoamento sob condições de aquecimento elevado. Os CAP's produzidos no Brasil apresentam qualidade suficientemente boa para serem usados como ligantes rodoviários na maior parte das aplicações rodoviárias brasileiras.

Faxina et al. (2004) evidenciaram que no decorrer do preparo da mistura asfáltica e da sua vida de serviço, em virtude da diversidade de agressões às quais são submetidos, os cimentos asfálticos sofrem mudanças significativas na sua estrutura química. As conseqüências sobre suas propriedades físicas são diretas, fazendo com que apresentem um comportamento distinto daquele esperado do CAP puro produzido na refinaria. O envelhecimento, como é denominado este fenômeno de comprometimento progressivo das propriedades físicas do CAP, é um processo de natureza complexa. É influenciado, basicamente, pelas características químicas do próprio cimento asfáltico, pela forma com que o mesmo é manuseado e pelo nível de intemperização ao qual é submetido no pavimento. Ocorre durante a estocagem, a usinagem, o transporte, o manuseio, a aplicação e a vida em serviço, acarretando aumento da sua consistência. Conhecer as características físico-químicas do CAP, antes da usinagem, não é suficiente para prever as alterações do seu comportamento físico ao longo de sua vida de serviço. Para isto, é necessário realizar ensaios de caracterização química em cimentos asfálticos, submetidos a algum tipo de condicionamento, que simule o nível de agressividade ao qual estarão sujeitos. Com isso torna-se possível prever as alterações que os asfaltos sofrerão ao longo do tempo e, assim, selecionar o tipo adequado de material de forma mais racional.

De acordo com Oda (2000), a mistura de CAP's e polímeros visando melhorar suas características não é recente. A primeira patente da combinação de uma borracha natural com CAP, utilizada como impermeabilizante, foi obtida por T. Hancock em 1823. Já a primeira patente de uma mistura de CAP com borracha natural para construção de pavimentos foi obtida por Castell em 1844. Aplicações práticas de CAP's modificados se iniciaram em 1901, quando a *Société du Pavage en Asphalt Caoutchoute* foi estabelecida na França. O primeiro pavimento construído com CAP modificado por borracha ocorreu em 1902, em Cannes. Os CAP's modificados antes da Segunda Guerra Mundial eram constituídos pela adição de borracha natural, que era o material disponível na época. O principal objetivo em se combinar CAP com polímeros é inibir a formação de trincas por fadiga e prolongar a vida útil dos pavimentos, além de aumentar a resistência ao acúmulo de deformação permanente a altas temperaturas e a formação de trincas por origem térmica quando submetidos a baixas temperaturas. O ramo rodoviário brasileiro começou a cogitar a utilização de ligantes modificados por polímero a partir dos anos 90.

Gonzalez et al. (2004) mostraram que a adição de polímeros ao CAP tende a melhorar suas propriedades viscoelásticas proporcionando maior estabilidade ao pavimento. Lamontagne et al. (2001) abordaram que em relação ao CAP puro, CAP's modificados por polímeros reduzem a susceptibilidade térmica e a deformação permanente causadas pela alta frequência das cargas do tráfego, aumentando assim, a vida útil dos pavimentos em serviços. Leite et al. (2004) apresentam que alguns modificadores ácidos, em especial o ácido polifosfórico, melhoram a susceptibilidade térmica dos CAP's e têm sido empregados nos EUA nos últimos cinco anos com sucesso. Recentemente foi desenvolvido um polímero reativo para modificar quimicamente o asfalto, designado terpolímero de etileno, butilacrilato e glicidilmetacrilato comercializado como Elvaloy.

Polacco et al. (2004) apresentaram que o Elvaloy é um Terpolímero Elastomérico Reativo (RET) projetado especificamente para o asfalto modificado. O desenvolvimento desse polímero se deu a partir de 1988, quando as companhias Chevron (petrolífera) e DuPont (química) se uniram em um esforço para desenvolver um novo polímero modificador de asfalto que pudesse ser facilmente incorporado, resultando em um produto fácil de trabalhar, cujas propriedades viscoelásticas seriam similares a de asfaltos modificados com outros polímeros já utilizados (Copolímeros de Estireno Butadieno – SB). O Elvaloy é um terpolímero cuja composição é diferente dos elastômeros formados por blocos de estireno-butadieno. Como o próprio nome indica, ele é um “Terpolímero”, ou seja, é um polímero formado por três monômeros diferentes, sendo eles a coluna de Etileno, o n-Butil Acrilato e o Glicidil Metacrilato. No seu nome também há a palavra “Reativo”, pois por sua distribuição química, este polímero pode reagir quimicamente com os asfaltenos do asfalto para formar um composto inseparável. A molécula de asfaltenos possui mais de um grupo carboxila formando uma rede química. O Terpolímero Elvaloy reage quimicamente com este grupo carboxila formando um éster aromático.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

2.1.1. CAP

Utilizou-se o CAP 50/60, classificado por penetração, refinado pela Petrobras/Lubnor em Fortaleza oriundo do Campo Fazenda Alegre no Espírito Santo. As características do CAPFA estão demonstradas na Tabela 1.

Tabela 1. Características do CAP utilizado

Asfalto	CAPFA
Asfaltenos, %	11,3
Viscosidade a 60°C, P	4.003
Penetração a 25°C, 100g, 5s, dmm	51
Ponto de Amolecimento, °C	50,1

2.1.2. Terpolímero de Elvaloy

O terpolímero de Elvaloy foi fornecido pela Dupont em forma sólida. Algumas características do terpolímero são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Características do Terpolímero de Elvaloy utilizado

Solubilidade em água	desprezível
Odor	moderado
Inflamabilidade	acima de 390°C
Cor	branco
Estabilidade química	até 240°C

2.1.3. Ácido Polifosfórico

Este catalisador foi usado na mistura do CAP Elvaloy a 0,22% de porcentagem em peso de CAP e tem fórmula química $(\text{HPO}_3)_n$. Na Tabela 3 são fornecidas algumas características físicas e químicas do ácido polifosfórico.

Tabela 3. Características físicas e químicas do catalisador

Estado Físico	líquido
Forma	extremamente viscoso
Fusão	< -50°C
Ebulição	550°C
Massa Volumétrica	2.060 kg/m ³ , a 25°C
pH	<2 (solução aquosa a 1g/100ml)
Viscosidade	60.000 mP a 25°C

2.2. Métodos

2.2.1. A Viscosidade Brookfield dos Cimentos Asfálticos

A viscosidade Brookfield dos CAP's é determinada a partir do torque necessário para aplicar uma dada rotação a um *spindle* com dimensões padronizadas, imersas em uma amostra de CAP em uma temperatura de ensaio desejada. A viscosidade absoluta foi determinada conforme a ASTM D4402 (1987) nas seguintes temperaturas: 135, 150 e 175°C, a diferentes taxas de cisalhamento, utilizando-se o viscosímetro Brookfield modelo DVII+ acoplado a um controlador de temperatura THERMOSEL.

2.2.3. Ensaio de Envelhecimento

O condicionamento das misturas foi efetuado por meio dos ensaios de envelhecimento de filme fino em estufa rotativa (RTFOT) em conformidade com a norma ASTM D 2872 (1997). Os condicionamentos se dão pela exposição de uma película fina de ligante, com massa total de $35 \pm 0,5\text{g}$, em frasco padronizado, a um jato de ar com vazão de $4000 \pm 200/\text{s}$, durante 85, 105 e 125 minutos à temperatura de $163 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

2.2.4. Ensaio de Caracterização Estrutural por Métodos Espectrométricos

Segundo Silva et al. (2004), a análise da composição química do CAP é realizada através de Espectroscopia de Infravermelho a partir da análise *Fourier Transform Infrared* (FTIR). A partir dessa análise foram monitoradas as bandas referentes aos produtos formados durante a oxidação e também o desaparecimento de alguns grupamentos envolvidos nestas reações.

2.2.5. Preparação de misturas asfálticas

As misturas foram realizadas no Laboratório de Mecânica dos Pavimentos (LMP) da Universidade Federal do Ceará (UFC) utilizando-se um agitador mecânico de marca Fisaton acoplado a um termômetro de controle de temperatura e a uma manta aquecedora da mesma marca. O CAP puro foi aquecido numa estufa a 175°C , até que se encontrasse suficientemente fluido, sendo em seguida inserido por meio de um bquer de 2 litros na manta aquecedora a uma temperatura de 190°C com rotação de 500 rpm (rotações por minuto) por cerca de 10 minutos para ser homogeneizada. Em seguida, adicionou-se o terpolímero na proporção de 10g/minuto a uma rotação de 1500 rpm durante 1,5 hora, finalizando com a adição do catalisador na proporção de 0,22% (percentagem em peso de CAP) por 60 minutos.

3. Resultados e Discussão

3.1. Determinação da Viscosidade

Lucena et al. (2004) apresentaram que um fluido é dito Newtoniano quando a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento é linear e a viscosidade decresce exponencialmente com a temperatura. O CAP puro apresentou comportamento Newtoniano em todas as temperaturas estudadas (Figura 1), porém o CAP Modificado (Figura 2) apresentou alterações no seu comportamento.

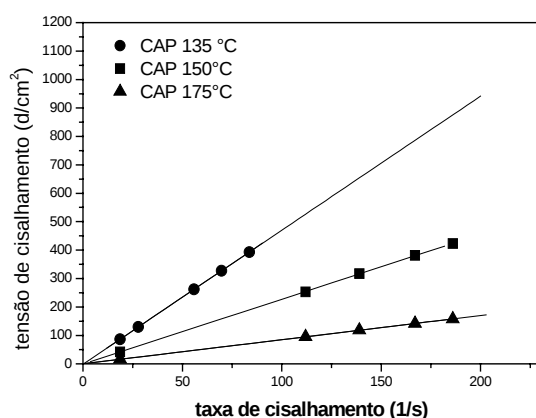


Figura 1. Taxa versus Tensão de Cisalhamento do CAP a 135, 150 e 175°C

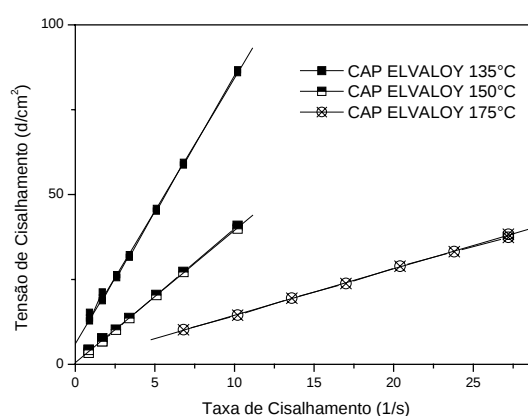


Figura 2. Taxa versus Tensão de Cisalhamento do CAP Modificado a 135, 150 e 175°C

A viscosidade, conceituada como resistência ao escoamento, é usada para avaliar a trababilidade dos CAP's sob temperaturas elevadas. A Tabela 4 mostra os resultados obtidos no viscosímetro rotacional observando-se que, nas três temperaturas, o aditivo terpolímero de Elvaloy aumenta, consideravelmente, a viscosidade dinâmica do CAP alterando suas propriedades reológicas. O estudo feito foi baseado nas temperaturas de compactação da mistura asfáltica, usinagem e nas propriedades reológicas do CAP, usando uma rotação de 5 e 20 rpm para as respectivas temperaturas de 135, 150 e 175°C e haste (*spindle*) nº 21 para o CAP e nº 27 para CAP modificado.

Tabela 4. Viscosidade do CAP puro e CAP Elvaloy a 135, 150 e 175°C

Temperatura, °C	135	150	175
Rotação, rpm	20	5	20
Viscosidade CAP puro (cP)	485	235	88,5
Viscosidade CAP Modificado (cP)	875	450	150

3.2. Espectroscopia na região do Infravermelho

Um método usado para estudar grupamentos que se formam ou se alteram ao longo de um processo de oxidação é a espectroscopia na região do infravermelho, por meio da qual se tenta mostrar que compostos carbonílicos são decorrentes da oxidação dos asfaltos. Na Figura 3 estão representados os infravermelhos do CAP puro e CAP Modificado antes e após o envelhecimento oxidativo. Antes do envelhecimento observou-se o aparecimento de uma banda em 1732 cm^{-1} atribuída a C=O de éster do terpolímero. Após o envelhecimento oxidativo, verificou-se que o terpolímero de Elvaloy diminui a formação de carbonilas (C=O) na região de 1650 cm^{-1} a 1680 cm^{-1} (região de bandas características do envelhecimento dos CAP's), à medida que aumentou o tempo de envelhecimento dos CAP's. Evidencia-se assim, que o terpolímero de Elvaloy tornou o CAP puro mais resistente ao processo de envelhecimento induzido.

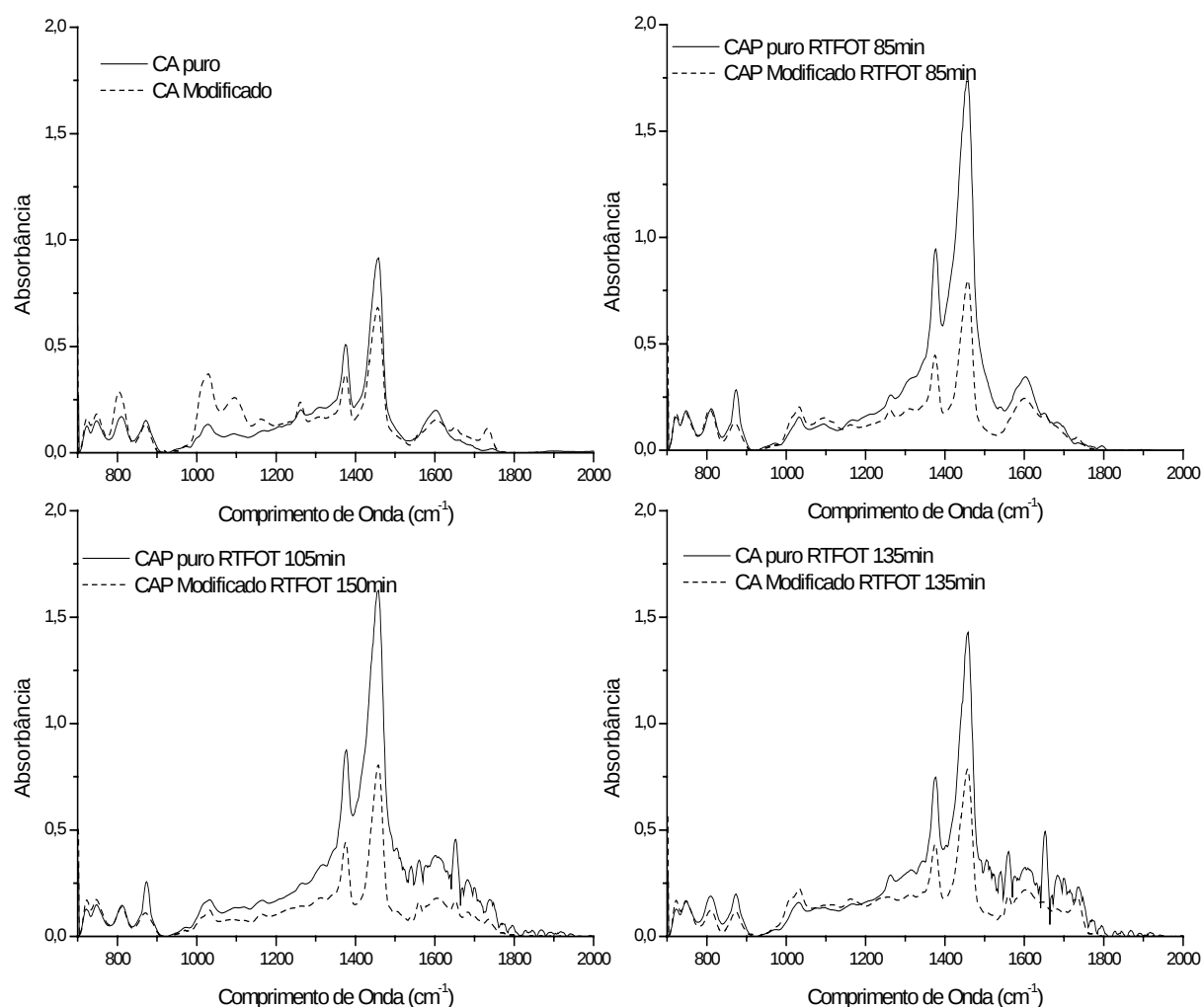


Figura 3. Espectros de Infravermelho do CAP puro e CAP Modificado antes e após RTFOT

4. Conclusões

A adição do terpolímero ao CAP puro alterou as suas propriedades reológicas, evidenciadas por um aumento da viscosidade dinâmica. O comportamento Newtoniano do CAP Modificado foi alterado nas temperaturas estudadas. O CAP modificado atuou como um antioxidante apresentando uma considerável redução nas bandas relacionadas a

compostos oxigenados na região de 1500cm^{-1} a 2000cm^{-1} (bandas características do envelhecimento oxidativo durante o processo de usinagem).

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a Petrobras/Lubnor pela doação do CAP, a DuPont pela doação do terpolímero de Elvaloy e Luisa Gardênia A. Tomé agradece ao PET – Química pela bolsa concedida.

6. Referências

- AMARAL, S. C. (2000) Estudo de misturas densas com agregados do estado do Pará, utilizando asfalto convencional (CAP-40) e asfalto modificado com polímero SBS (Betuflex B 65/60), Dissertação de Mestrado.
- ASTM D2872 (1997) 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.
- ASTM D4402 (1987) Standard Test Method for Viscosity Determinations of Unfilled Asphalts Using the Brookfield Thermosel Apparatus. American Society for Testing and Materials.
- FAXINA, A. L.; SÓRIA, M. H. A.; LEITE, L. F. M.; TAHARA, C. S. (2004) Efeito do Envelhecimento a curto prazo em asfaltos modificados com Borracha de Pneu e Óleo de Xisto, *Anais do 28º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET*, Florianópolis, Brasil, p. 53-64.
- GONZALEZ, O.; MUÑOZ, M. E.; SANTAMARÍA, A.; GARCÍA-MORALES, M.; NAVARRO, F. J.; PARTAL, P. (2004) Rheology and stability of bitumen/EVA blends, *European Polymer Journal*, p. 2365-2372.
- LAMONTAGNE, J.; DURRIEU, F.; PLANCHE, J. P.; MOUILLET, V.; KISTER, J. (2001) Direct and continuous methodological approach to study the ageing of fossil organic material by infrared microspectrometry imaging: application to polymer modified bitumen, *Analytica Chimica Acta*, p. 241-250.
- LEITE, L. F. M.; BITTENCOURT, C. P.; NASCIMENTO, L. A. H. (2004) Efeito do Ácido Polifosfórico no desempenho dos ligantes rodoviários, *Anais do 28º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET*, Florianópolis, Brasil, p. 40-51.
- LEITE, L. F. M. (1999) Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímero, Tese de Doutorado.
- LUCENA, M. C. C.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B.; LEITE, L. F. M. (2004) Reologia de asfaltos brasileiros modificados por SBS, *Anais do 28º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET*, Florianópolis, Brasil, p. 15-27.
- ODA, S. (2000) Análise da Viabilidade Técnica da Utilização de Ligante Asfalto – Borracha em Obras de Pavimentação, Tese de Doutorado.
- POLACCO, G.; STASTNA, J.; BIONDI, D.; ANTONELLE, F.; VLACHOVICOVA, Z.; ZANZOTTO, L.; (2004) Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers, *Journal of Colloid and Interface Science*, p. 1-8.
- SILVA, L. S.; FORTE, M. M. C.; DURRIEU, F.; FARCAS, F.; BARTOLOMEO, P. (2004) Simulação de Envelhecimento UV em Ligantes Asfálticos. *Anais do 17º Encontro de Asfalto do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás-IBP*, Rio de Janeiro, Brasil, p. 227-232.