

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 DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E REOLÓGICAS DO LIGANTE ASFALTO-BORRACHA

Cícero de Souza Lima¹, Jorge Barbosa Soares², Luisa Gardênia Alves Tomé³

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

Resumo — A utilização de pneu moído como modificador do Ligante Asfáltico (LA) tem se mostrado uma alternativa ambientalmente adequada, além de reduzir custos de manutenção dos revestimento asfálticos em serviço. O objetivo deste trabalho é analisar as características químicas e reológicas do LA com penetração 50/60 produzido a partir de petróleo brasileiro, modificado com 5, 10, 15 e 20% de borracha de pneu moído e 0; 2,5; 4,5 e 6% de Óleo Extensor (OE). Os ensaios mostraram que a borracha aumentou a viscosidade absoluta do LA, sendo necessária à adição de OE para facilitar a trabalhabilidade do produto. A termogravimetria mostrou que a borracha utilizada no LA apresentou 30% de negro de fumo em atmosfera oxidante até 700°C. De 200 a 700°C, apresentou 63% de elastômero em atmosfera inerte e 1,6% de plastificante. Melhorias no módulo de cisalhamento (G^*), grau de desempenho e elasticidade foram detectadas no Ligante Asfalto-Borracha à medida que se aumentou a porcentagem de borracha. Os espectros na região do infravermelho mostraram que a borracha diminui o envelhecimento oxidativo do LA, mostrando uma menor formação de carbonilas ($C=O$) na região de 1650 e 1680 cm^{-1} (parâmetros utilizados no envelhecimento oxidativo) e compostos oxigenados.

Palavras-Chave: Reologia; Asfalto-Borracha; Pneu.

Abstract – The use of crumb rubber from scrap tires as a modifier for Asphaltic Binder (AB) has been successfully used since it has advantages with respect to the environment as well as in reducing pavement maintenance costs. The objective of the present work is to analyze chemical and rheological characteristics of an AB with penetration 50/60 produced from Brazilian petroleum, modified with 5, 10, 15 and 20% of crumb rubber and 0; 2.5; 4.5 and 6% of Extending Oil (OE). Test results showed that the rubber increases the absolute viscosity of the AB, and it is necessary the addition of OE to improve the product workability. Thermogravimetric analysis showed that the rubber used presented 30% of carbon black in oxidative atmosphere up to 700°C. From 200 to 700°C, it presented 63% of elastomer in inert atmosphere and 1.6% of plasticizer. Improvements in the shear modulus (G^*), performance grade and elasticity were detected in the asphalt-rubber binder as the rubber content increased. The spectra in the infrared area showed that the rubber reduces the oxidative aging of AB, showing a smaller carbonyl formation ($C=O$) in the area of 1650 and 1680 cm^{-1} (parameter used in the oxidative aging) and oxygenated constituents.

Keywords: Rheology; Asphalt- Rubber; Tire.

1. Introdução

Oda (2000) apresentou que as aplicações práticas de asfaltos modificados se iniciaram em 1901, quando a *Société du Pavage en Asphalt Caoutchoute* foi estabelecida na França. A primeira estrada construída com asfalto modificado por borracha ocorreu em 1902, em Cannes. Os asfaltos 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 asfalto 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 uso de modificadores para melhorar as propriedades de um ligante tem aumentado a cada ano. Os modificadores são adicionados visando melhorar o desempenho dos pavimentos, aumentando a resistência ao acúmulo de deformação permanente e ao aparecimento de trincas por fadiga e de contração térmica, retardando o envelhecimento do material e melhorando a adesividade. Os principais tipos de modificadores utilizados em materiais asfálticos são os polímeros (SBR, SBS e EVA) e a borracha moída de pneus descartados.

Navarro et al. (2004) apresentaram que a utilização de pneu moído, ou pó de pneu como modificador do Ligante Asfáltico (LA), tem se mostrado uma alternativa ambientalmente adequada que pode apresentar grandes reduções de volume desse resíduo. Há que se considerar ainda o aspecto mais importante, qual seja, a redução de custos de manutenção com a menor degradação do revestimento asfáltico em serviço. Faxina (2002) apresentou que o uso de borracha oriunda de pneu em ligantes asfálticos teve impulso em 1963 com o Engenheiro Charles H. McDonald, considerado o precursor do Ligante Asfalto-Borracha (LAB) nos Estados Unidos. Choubane et al. (1999) mostraram que no Arizona esta experiência mostrou uma diminuição na susceptibilidade térmica e um aumento de ductibilidade, resiliência e ponto de amolecimento do ligante, acarretando pavimentos mais duráveis e de melhor qualidade. Também foi mostrado no referido estudo que misturas com LAB resistiam à propagação de trincas oriundas de outras camadas. Leite (1999) mostrou que a borracha de pneu moído pode ser incorporada aos materiais asfálticos por meio de dois processos: úmido e seco. No processo úmido, a borracha de pneus descartados é incorporada ao LA antes de se adicionar o agregado (cerca de 5 a 25% do peso total de LA). Quando ocorre a adição da borracha ao LA, ocorre uma absorção dos óleos aromáticos do LA nas cadeias do polímero da borracha e logo acontece alteração de suas propriedades. No processo seco, a borracha de pneu, numa granulometria mais grossa do que no processo anterior, é misturada com o agregado antes de se adicionar o LA.

Pinheiro et al. (2003) mostraram que a habilidade da borracha em melhorar as propriedades do LA depende da compatibilidade deste com a borracha. O tipo e a quantidade de óleos aromáticos presentes no LA desempenha um papel significativo na determinação desta compatibilidade. Para melhorar a compatibilização entre o LA e a borracha pode ser utilizado um óleo extensor, que ainda serve para diminuir a viscosidade do LAB. Cuidado especial deve ser tomado com a temperatura da mistura do LA com a borracha, pois temperaturas elevadas podem provocar o envelhecimento precoce do LA, mudando suas características. A borracha constituinte do pneu possui excelentes propriedades físico-químicas para ser incorporada ao LA, trazendo uma série de melhorias que se refletem diretamente na durabilidade do pavimento, a saber: a incorporação de agentes antioxidantes e inibidores da ação de raios ultravioleta que diminuem, sensivelmente, o envelhecimento do LA, o aumento da resistência à ação química de óleos e combustível, a diminuição da susceptibilidade térmica e o aumento da deformação de tração admissível (melhorando o comportamento à fadiga).

Silva et al. (2004) mostraram que o envelhecimento do LA é explicado através de quatro mecanismos: oxidação, endurecimento exsudativo, endurecimento físico e perda de voláteis. A oxidação é a causa mais importante e acontece principalmente durante a produção e a aplicação do material que constitui o revestimento asfáltico, que continua envelhecendo durante seu uso. Além da formação de novos compostos oxigenados, os grupos polares já existentes tendem a se associar, formando micelas e aglomerados de alto peso molecular e maior viscosidade, chamados de asfaltenos. O endurecimento exsudativo é resultante da migração de componentes oleosos do ligante para o agregado mineral. O endurecimento físico é um fenômeno reversível que acontece a temperatura ambiente, atribuído à reordenação de moléculas e à cristalização de parafinas da fração saturada do LA. A perda de voláteis no LA é baixa e de pouca importância no processo de envelhecimento.

Alguns locais no Brasil e no mundo já usam pavimentos construídos com ligantes modificados por borracha de pneu moído. Segundo Way (2000), somente no estado do Arizona, mais de 3.300km de rodovias foram construídas ou restauradas utilizando ligantes modificados com borracha. Já no Brasil, no estado do Rio Grande do Sul, uma parceria envolvendo a Metrovias, a Greca Asfaltos e a UFRGS construiu o primeiro trecho de Asfalto Borracha via úmida do país. Trata-se de aproximadamente 2km (entre os quilômetros 318 e 320 da BR 116), próximos à cidade de Guaíba em agosto de 2001. Hoje no país, há aproximadamente 400km de rodovia com asfalto-borracha em vários estados, principalmente no Rio Grande do Sul, São Paulo e Rio de Janeiro. Segundo a Rubber Pavement Association - RPA (1999), a utilização de misturas com asfalto emborrachado tem demonstrado que estas apresentam um desempenho superior às das misturas convencionais. Deste modo, as especificações da Califórnia chegam a permitir uma redução de 50% na espessura das camadas betuminosas quando este produto é usado.

Atualmente, o conhecimento utilizado na aplicação de ligantes asfálticos modificados é, sobretudo, influenciado por observações no campo, sendo negligenciados os processos físico-químicos envolvidos. O desenvolvimento do presente trabalho está fundamentado nos estudos relacionados com a química do ligante (reologia e caracterização físico-química). Os ensaios reológicos são os referentes às especificações Superpave (*Superior Performance Pavements*), resultado de um programa de pesquisa que se iniciou em 1987 nos Estados Unidos e durou cinco anos desenvolvendo novas especificações para os ligantes e misturas asfálticas. O programa foi denominado de *Strategic Highway Research Program* (SHRP). Estes ensaios e especificações foram desenvolvidos para controlar ou eliminar três tipos de falha de pavimentos: deformação permanente, trincamento por fadiga e trincamento térmico.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

CORTIZO et al. (2004) apresentaram que os materiais empregados na produção do ligante asfalto-borracha são: borracha em pó com partículas que passam na peneira #80 proveniente de renovadora de pneus de automóveis, LA 50/60 e óleo extensor oriundo do CENPES/PETROBRAS. Foi realizado ensaio de termogravimetria da borracha. As propriedades reológicas dos ligantes asfalto-borracha são avaliadas através dos ensaios de viscosidade absoluta e ensaios dinâmicos mecânicos em um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR). As propriedades químicas são realizadas através da simulação de envelhecimento oxidativo em estufa de filme fino rotativo (RTFOT), seguido de caracterização estrutural por espectroscopia na região do infravermelho.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparo de Misturas

As misturas de ligantes asfálticos modificados e as respectivas caracterizações foram feitas no Laboratório de Mecânica de Pavimentos (LMP) da Universidade Federal do Ceará. Nesse trabalho foram feitas misturas com diferentes teores de borracha (5; 10; 15 e 20% p/p), sendo que o óleo foi utilizado apenas para misturas com 20% de borracha. Foram feitas misturas com variação de óleo (2,5; 4,5 e 6,0% p/p) para melhorar a viscosidade dos ligantes. O misturador de marca Fisatom consiste de um agitador mecânico com controlador de rotação, termômetro para o controle da temperatura acoplado com uma manta aquecedora também de marca Fisatom. O LA foi aquecido e mantido sobre agitação a uma temperatura de 200°C em um béquer na manta antes de efetuar a mistura. Atingindo 200°C, colocou-se o óleo e adicionou-se lentamente a borracha. A mistura foi controlada entre 500 a 1500 rotações por minuto (rpm), deixando 45 minutos, medidos após adicionar toda borracha com LA.

2.2.2. Determinação da Viscosidade

Foi utilizado um viscosímetro Brookfield rotacional modelo DVII+ acoplado a um controlador de temperatura THERMOSEL para determinar a viscosidade absoluta dos ligantes asfálticos. A viscosidade é medida através de um torque necessário para fazer girar uma haste imersa na amostra de asfalto quente, a velocidade constante. O viscosímetro rotacional caracteriza a rigidez do asfalto a 135°C, conforme ASTM D4402 (1987), temperatura em que o material se comporta quase que inteiramente como um fluido viscoso. Para o ensaio de asfalto-borracha tem se usado temperaturas mais elevadas, por exemplo 175°C, conforme adotado pela ASTM D6114 (1997). Os ensaios foram realizados nas temperaturas 135; 150 e 175°C. Os dados foram utilizados para efeito de comparação entre o LA e o LAB, diferenciando também as misturas que continham o óleo extensor. Eventualmente esses resultados podem ser utilizados para cálculo da temperatura de compactação e de usinagem na mistura asfáltica.

2.2.3. Ensaio Dinâmico Mecânico

Esses ensaios foram realizados em um reômetro de cisalhamento da Rheometrics, modelo DSR 5, utilizado para caracterizar o comportamento viscoso e elástico dos ligantes asfálticos, medindo o módulo de cisalhamento complexo (G^*) e o ângulo de fase (δ). As especificações Superpave de ligantes asfálticos definem $G^*/\sin \delta$ como sendo o fator de controle da deformação permanente. Em um molde de silicone foi preparado um corpo de prova de aproximadamente 1mm de espessura e 25mm de diâmetro dos ligantes asfálticos e testado em *spindles* de placas paralelas com diâmetro de 25mm. Esse ensaio foi realizado a temperaturas com intervalo de 45 a 90°C, frequência de 1,6Hz e uma tensão de 120Pa utilizando como base a norma AASHTO TP5 (1993) e a ASTM 6373 (1999). Foram usadas temperaturas de serviço onde o LA será utilizado.

2.2.4. Ensaio de Envelhecimento em Curto Prazo

O envelhecimento do LA, traduzido pelo aumento de sua consistência, que ocorre principalmente durante o processo de usinagem da mistura asfáltica é um dos desafios que merecem maior atenção por parte dos pesquisadores. O ensaio de simulação de envelhecimento feito em estufa *Rolling Thin Film Oven Test* (RTFOT) baseado na norma americana ASTM D 2872. Um filme fino do LA, em rotação constante, foi mantido a 165°C durante 80 minutos $\pm$ 5 minutos em presença de oxigênio. Após esse período, o filme foi retirado para a caracterização estrutural por espectroscopia na região do infravermelho.

2.2.5. Ensaio de Espectroscopia na região do Infravermelho

Segundo LAMONTAGNE et al. (2001), a caracterização estrutural dos ligantes asfálticos é realizada através de Espectroscopia de Infravermelho a partir da análise *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Com essa análise monitoram-se as bandas referentes aos produtos formados durante a oxidação e o aumento das bandas referentes a

alguns grupamentos envolvidos nestas reações. Os espectros de FTIR foram adquiridos através de um acessório de reflectância total atenuada (ATR) para verificar as alterações químicas ocorridas.

3. Resultados e Discussão

3.1. Ensaio de termogravimetria

Na termogravimetria (TG), a análise da massa da amostra (10mg) em uma atmosfera controlada foi medida como uma função de temperatura e de tempo. A TG foi usada para monitorar alguns componentes na borracha. A reação envolve uma fase de gás com uma oxidação a temperaturas elevadas da borracha. Os estudos foram realizados a temperaturas de até 1000°C. Este método foi útil para determinar a quantidade de negro de fumo utilizado na borracha para aumentar sua resistência à degradação, elastômero e plastificante contido na borracha. O termograma gera informação sobre a estabilidade térmica da amostra, velocidades de reação e composição. Resultados da termogravimetria mostram que a borracha utilizada no LA apresenta 30% de negro de fumo em atmosfera oxidante até 700°C. De 200 a 700°C, apresenta 63% de elastômero em atmosfera inerte e 1,6% de plastificante. Esses componentes proporcionam um aumento de resistência e alterações na elasticidade dos ligantes asfálticos.

3.2. Determinação da viscosidade

A viscosidade é usada para avaliar a trababilidade dos ligantes asfálticos sob temperaturas elevadas. A Figura 1 apresenta os resultados de viscosidade das amostras de LA e de LAB medidas a temperatura de 135°C e diferentes teores (5; 10 e 15% de borracha). Observou-se que o teor de borracha é o que mais influencia na viscosidade do LAB, ocorrendo um aumento da viscosidade com o aumento do teor de borracha. Atribui-se esse aumento à absorção dos óleos aromáticos do LA nas cadeias poliméricas da borracha e a presença de elastômeros.

A Tabela 1 mostra o efeito o óleo extensor nos ligantes modificados pela borracha. A adição de OE em todos os teores (2,5; 4,5 e 6%) diminuiu a viscosidade do LA modificado com 20% de borracha. A viscosidade foi obtida a 12rpm e utilizou-se uma haste (*spindle*) nº 21 para o LA puro e 27 para o LAB.

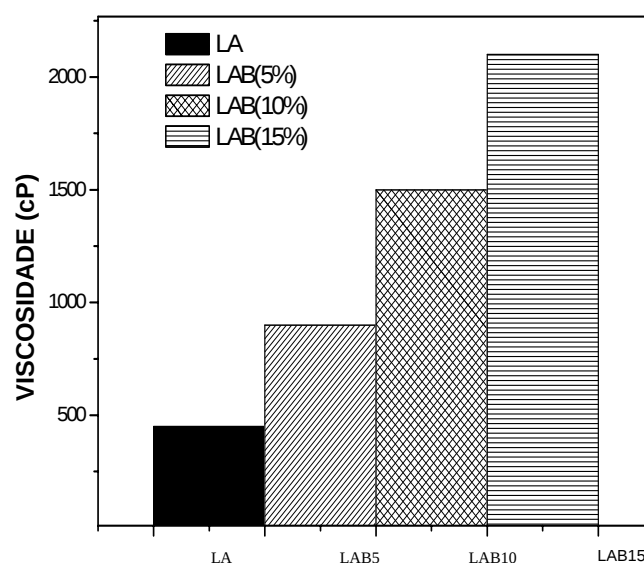


Figura 1. Efeito do teor de borracha na viscosidade do LA (135°C)

Tabela 1. Viscosidade do LA e LAB com 20% de borracha em diferentes teores de OE nas temperaturas 135, 150 e 175°C

Temperatura (°C)	135	150	175
Viscosidade (cP) do LA	485	235	88,5
Viscosidade (cP) do LAB com 0% OE	47.016	14.844	6.229
Viscosidade (cP) do LAB com 2,5% OE	27.989	11.554	5.233
Viscosidade (cP) do LAB com 4,5% OE	21.650	9.325	3.937
Viscosidade (cP) do LAB com 6% OE	20.483	9.196	3.365

3.3. Ensaios dinâmicos-mecânicos do LA e LAB com (5; 10 e 15% de borracha)

O ensaio para fazer o estudo do G^* em função da temperatura foi feito a uma frequência de 1,6Hz, numa tensão de cisalhamento de 120Pa. Os resultados podem ser observados nas Figuras 2 a 4. Um aumento de G^* foi observado no LA à medida que se aumentou a porcentagem de borracha. Melhor elasticidade foi detectada com o aumento da porcentagem da borracha em todas temperaturas estudadas, pois foi observada uma diminuição do ângulo de fase para todas as porcentagens de borracha incorporada no LA (Figura 3). Na determinação do grau de desempenho (PG) dos ligantes asfálticos, puro e modificado, em temperaturas de 46 a 88°C (Figura 4), observou-se um maior grau de desempenho dos ligantes com o aumento da porcentagem de borracha.

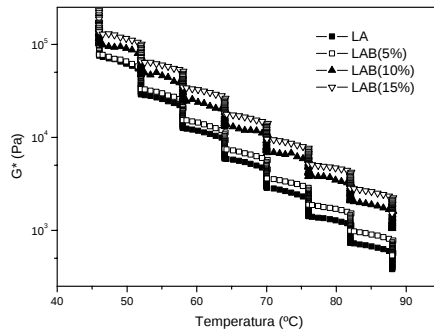


Figura 2. Módulo complexo (G^*) versus Temperatura de LA e LAB

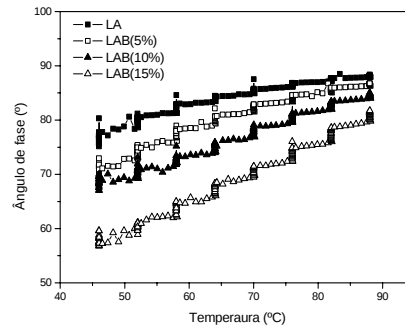


Figura 3. Ângulo de fase versus Temperatura de LA e LAB

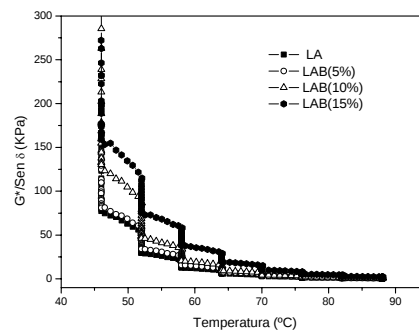


Figura 4. $G^*/\text{sen } \delta$ versus Temperatura do LA e LAB

3.4. Espectroscopia na região do infravermelho dos ligantes asfálticos

A espectroscopia na região do infravermelho é uma ferramenta útil para o estudo dos grupamentos que se formam ou se alteram ao longo de um processo de oxidação. Vários pesquisadores utilizaram essa técnica para mostrar que compostos carbonílicos são produtos decorrentes da oxidação dos asfaltos. A caracterização estrutural de infravermelho foi realizada antes e após o envelhecimento oxidativo do LA, no ligante asfáltico com 20% de borracha de pneu moído (LABPM) com 0% de OE e no LABPM com 4,5% de OE. Observou-se uma menor formação de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) em 1650cm^{-1} (parâmetro usado no envelhecimento oxidativo) no LABPM (Figura 15). Ocorreu uma diminuição das bandas na região de 1500 a 2000cm^{-1} referentes a compostos oxigenados. A presença de plastificantes, negro de fumo e elastômeros na borracha, observados através do ensaio de termogravimetria, influenciam nas propriedades químicas e reológicas do LA. A borracha utilizada nesse trabalho atuou como um antioxidante no envelhecimento do LA durante o processo de usinagem.

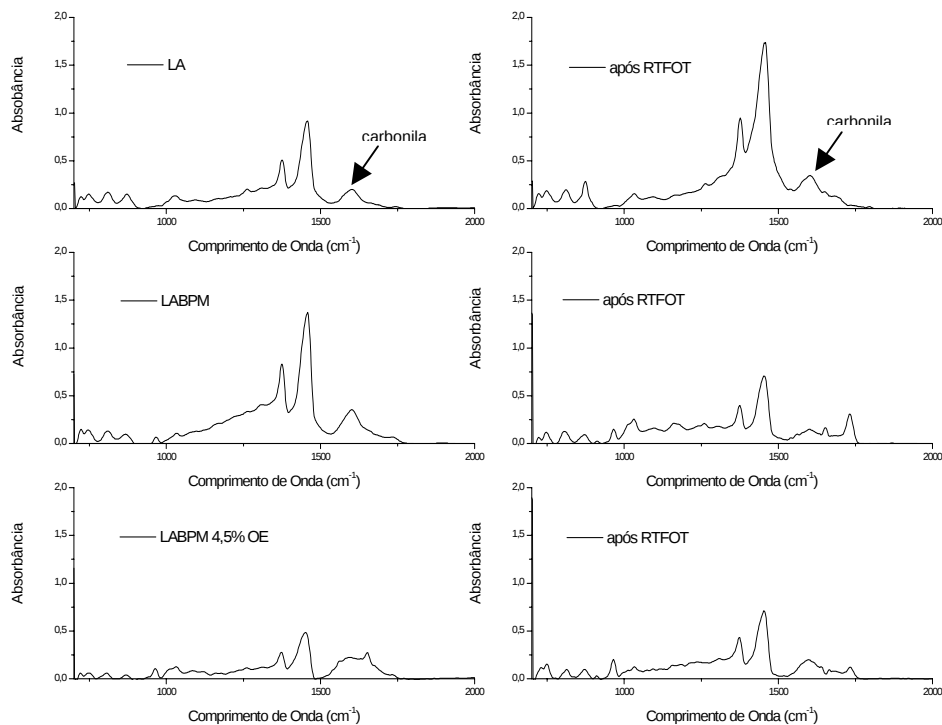


Figura 5. Infravermelho dos ligantes asfálticos estudados antes e após o envelhecimento

4. Agradecimentos

Os autores agradecem ao centro de pesquisa da Petrobras (CENPES) pela doação do óleo extensor, a Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste (Lubnor) pelo LA. Cícero de Souza Lima agradece ao CNPq pelo apoio financeiro.

5. Referências

- CHOUBANE, B.; SHOLAR, G. A.; MUSSELMAN, J. A.; PAGE, G. C.; Ten-Year Performance Evaluation of Asphalt-Rubber Surface Mixes, Transportation Research Record, (1999).
- CORTIZO, M. S.; LARSEN, D. O.; BIANCHETTO, H.; ALESSANDRINI, J. L.; Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of modified asphalts. Polym Degrad Stabil, (2004).
- FAXINA, A. L.; Estudo em Laboratório do Desempenho de Concreto Asfáltico Usinado a Quente Empregando Ligante Tipo Asfalto-Borracha. Dissertação de Mestrado, (2002).
- LAMONTAGNE, J.; DUNAS, P.; MOUILLET, V.; KISTER, J.; Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. Fuel, (2000).
- LEITE, L. F. M.; Estudos de Preparo e Caracterização de Asfaltos Modificados por Polímero - Tese de Doutorado. (1999).
- NAVARRO, F. J.; PARTAL, P.; MARTÍNEZ-BOZA, F.; VALENCIA, C.; GALLEGOR, C.; Thermo – rheological behaviour and storage stability of ground tire rubber – modified bitumens, Fuel, (2004).
- ODA, S.; Análise da Viabilidade Técnica da Utilização de Ligante Asfalto – Borracha em Obras de Pavimentação – Tese de Doutorado, (2000).
- PINHEIRO, J. R. M.; SOARES, J. B.; Caracterização de misturas asfálticas com borracha produzidas pelo processo úmido e seco, XVII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET, (2003).
- RPA; Rubber Pavement Association, Asphalt-rubber / Rubberized asphalt – there is the difference, (1999).
- SHRP; The SUPERPAVE Mix Design System Manual of Specifications, Test Methods, and Practices - SHRP-A-379. Strategic Highway Research Program - National Research Council, Washington, D C, (1994).
- SILVA, L. S.; FORTE, M. M. C.; FARCAS, F. D. F.; BARTOLOMEO, P.; Simulação de Envelhecimento UV em ligantes asfálticos, 17º Encontro de Asfalto do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, (2004)
- WAY, G. B.; Flagstaff I-40 asphalt rubber overlay project, nine years of success Transportation Research Record, 78th Annual Meeting, (2000).