

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

PROPRIEDADES QUÍMICAS E REOLÓGICAS DE ASFALTO MODIFICADO POR COPOLÍMERO EVA

Raquel M. Bringel¹ (PG), Sandra A. Soares² (PQ), Jorge B. Soares³ (PQ)

^{1,2} Depto. de Química Orgânica e Inorgânica da UFC; Caixa Postal 12200, CEP 60455-760, Fortaleza/Ce, raquelmoraes@hotmail.com

³ Depto. de Engenharia de Transportes da UFC, jsoares@det.ufc.br

Resumo – Estudos indicam que a incorporação de polímeros melhora as propriedades do cimento asfáltico de petróleo (CAP). O objetivo deste trabalho é caracterizar o CAP20 (REVAP) quanto às propriedades químicas e reológicas e avaliar os efeitos decorrentes da adição do copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA). A decomposição do EVA e do EVA proveniente do resíduo da indústria calçadista foi estudada por termogravimetria, apresentando estabilidade térmica até 300°C. A energia de ativação (E_a) do processo foi menor para o EVA do resíduo. Na decomposição térmica observou-se a formação de ácido acético. Propriedades físicas do polímero, como a fusão e transição vítrea, foram identificadas por calorimetria exploratória diferencial. Após a realização do envelhecimento simulado, observou-se que o polímero tornou o CAP mais resistente ao processo oxidativo. O envelhecimento foi acompanhado observando-se as bandas de absorção na região do infravermelho, indicativas do processo, em 1736 (C=O), 1236 (C-O) e 1020 (HC-O) cm^{-1} . As propriedades reológicas do CAP foram modificadas na presença do EVA, verificando-se um aumento da viscosidade e uma melhora no grau do desempenho do ligante.

Palavras-Chave: Cimento Asfáltico; EVA; Reologia; Análise Térmica; Envelhecimento Oxidativo

Abstract – The addition of polymer in the asphalt cement showed the improvement of the properties of this material. The objective of this work is to characterize the CAP 20 (REVAP) in relation to its chemical properties and also to evaluate the effects relating the addition of the copolymer EVA. The decomposition of EVA and EVA from industrial sandal residue was studied by thermogravimetry and showed thermal stability until 300°C. The activation energy was smaller for residual EVA. In the thermal decomposition it was showed the formation of acetic acid. Physical properties of the polymer as melting point and glass transition were identified by differential scanning calorimetry. After ageing the modified asphalt cement showed greater resistance to the oxidation process. The ageing process was followed by spectroscopic infrared analysis observing the absorption bands related to the oxidative process; 1736 (C=O), 1236 (C-O) e 1020 (HC-O) cm^{-1} . The rheological properties were modified in the presence of EVA showing an increase in the viscosity and better performance grade of the asphaltic cement.

Keywords: Asphalt Cement; EVA; Rheology; Thermal Analysis; Oxidative Ageing

1. Introdução

A mistura asfáltica, empregada na pavimentação, é geralmente constituída de três componentes principais: o agregado, o enchimento ou filler e o cimento asfáltico do petróleo (CAP) que é usado como ligante dos agregados minerais (Soares, 2000). O CAP pode ser encontrado na natureza ou pode ser obtido por destilação do petróleo. Quando utilizado na pavimentação, apresenta comportamento termoplástico o que possibilita o manuseio a quente e o retorno às suas propriedades viscoelásticas por simples resfriamento.

O revestimento asfáltico convencional, no entanto, não tem dado uma resposta satisfatória quando se impõe condições mais agressivas de tráfego. Além disso, o CAP apresenta algumas características físicas e químicas que são alteradas quando sujeitas a processos termo-oxidativos (Lucena et al., 2004; Leite, 1999), que contribuem para a deterioração de pavimentos asfálticos (Petersen, 1984). Na busca de novas alternativas para melhoria do produto, pesquisadores têm estudado a incorporação de polímeros ao asfalto, já há algum tempo, tendo sido observado que a mistura dá uma qualidade superior ao produto. O polímero melhora o comportamento elástico do asfalto e contribui para a sua resistência a deformação permanente e às trincas por fadiga. Contribui para uma melhor adesão entre agregados e asfalto, além de melhorar a resistência a oxidação. Entre os polímeros mais estudados encontram-se o SBR (borracha estireno-butadieno), SBS (copolímero de estireno e butadieno), EVA (copolímero de etileno e acetato de vinila), além da borracha de pneu moído.

O polímero EVA é um termoplástico e apresenta segmentos de etileno, que são semi-cristalinos, enquanto os que contêm os grupos acetato constituem a fase amorfa (Brulé e Bourlot, 1993). Neste copolímero a redução do teor de acetato de vinila acarreta aumento da cristalinidade e, em consequência, no módulo de rigidez, nas temperaturas de amolecimento e de fusão e na diminuição da temperatura de fragilidade. O EVA escoia irreversivelmente quando se aplica uma tensão cisalhante, pois não possui microdomínios. As maiores vantagens de seu uso são a resistência à flexão e estabilidade térmica, aliadas a um custo razoável.

Uma grande motivação para o estudo da incorporação do EVA ao asfalto vem da possibilidade da utilização dos resíduos de EVA gerado pela Indústria Calçadista, responsável por 69% do mercado. A empresa obtém vantagens ao destinar seus resíduos para a reciclagem, ao mesmo tempo que resolve-se uma questão ambiental. Presume-se, que o comportamento de asfaltos modificados por adição de polímeros reciclados ou reutilizados mostrem desempenho similar àqueles que contêm polímeros virgens. Além disso, pode resultar na diminuição de custos.

2. Objetivos

Este trabalho tem por finalidade caracterizar cimentos asfálticos brasileiros quanto às propriedades químicas e viscoelásticas, assim como avaliar os efeitos resultantes da modificação do ligante asfáltico por incorporação do copolímero EVA e do EVA na forma de aparas provenientes do resíduo da indústria calçadista.

3. Experimental

3.1 Materiais

- **Polímero EVA:** o copolímero EVA foi fornecido pela Petrobrás na forma de pellets e na forma de aparas.
- **CAP:** o CAP 20 utilizado foi produzido na REVAP (Refinaria da Petrobrás).
- **Asfalto modificado pelo polímero:** CAPEVA com 4,5% do copolímero EVA. A mistura foi preparada e cedida pelo CENPES da Petrobrás.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização do CAP, CAPEVA e EVA

- **Análise térmica:** Curvas de DSC foram obtidas utilizando-se um equipamento da Shimadzu DSC-50 e fluxo de nitrogênio de 50 mL.min⁻¹. Curvas termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento da Shimadzu TGA-50, fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. Nestes experimentos foram utilizadas aproximadamente 10mg da amostra.
- **Análise Estrutural:** As características estruturais foram investigadas através dos espectros na região do infravermelho utilizando-se de um espectrometro infravermelho FTIR-8300 da Shimadzu.
- **Envelhecimento Oxidativo:** O envelhecimento do material foi simulado em uma estufa RTFOT (rolling thin film oven test) de acordo com ASTM D2872. 35 g do material foi pesado e aquecido a 163 °C por 85 minutos.
- **Ensaio Dinâmico Mecânico:** Os ensaios dinâmicos mecânicos foram estudados em CAP's modificados originais e envelhecidos utilizando-se um reômetro de cisalhamento dinâmico da TA Instruments, modelo Rheometrics DSR5 nas temperaturas determinadas em especificação SHRP (52 A 82°C) a uma frequência de 10 rad/s. Em um molde de silicone foi preparado o corpo de prova de aproximadamente 1mm de espessura e 25 mm de diâmetro e testado em "spindles" de placas paralelas com diâmetro de 25 mm. O método empregado foi o da AASHTO TP5.

• **Determinação da Viscosidade:** A viscosidade foi determinada conforme o ASTM D4402 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.

4. Resultados e Discussão

4.1 Análise Térmica

DSC

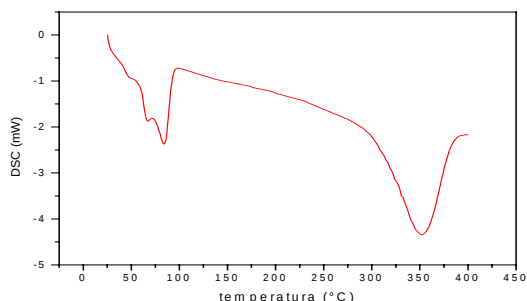


Figura 1. Curva de DSC do EVA em N₂

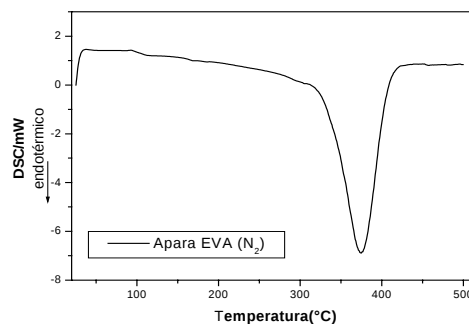


Figura 2. Curva de DSC do EVA em apara em N₂

Os principais eventos observados foram: transição vítrea do EVA à 69°C e a fusão do polímero em 86°C (Marcilla et al., 2001). Constatou-se a presença de um evento à 350°C nas duas amostras (pellets e aparas), referente a formação de produto da decomposição do EVA.

TGA

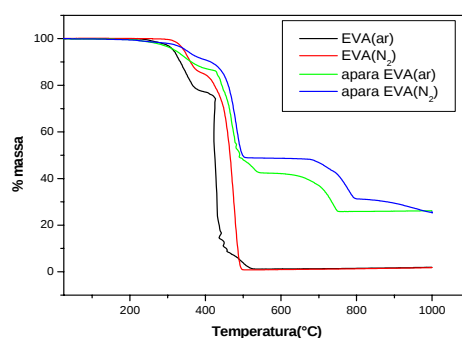


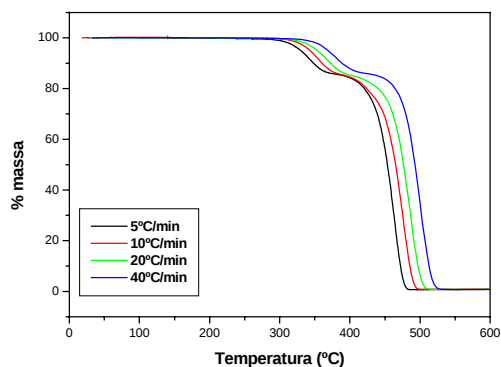
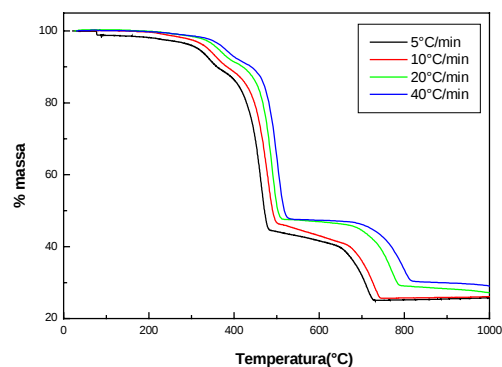
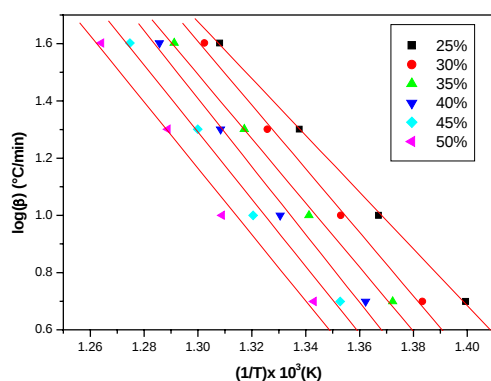
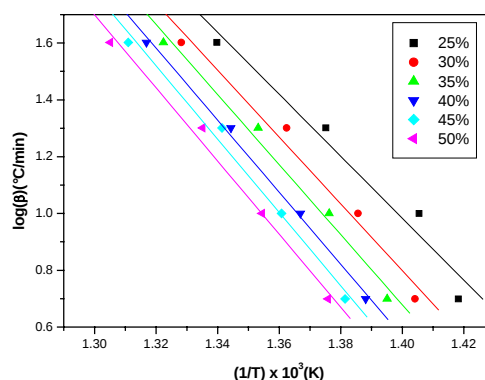
Figura 3. Curvas termogravimétricas do EVA e de EVA aparas em atmosfera de ar e N₂

Observou-se um evento em torno de 300°C que foi atribuído à formação de ácido acético, produto da decomposição (Allen et al., 2000) e outro evento em torno de 400°C, referente a degradação da cadeia principal do copolímero. Estas características mostram que o polímero apresenta uma estabilidade térmica até 300°C, quando inicia-se a decomposição deste com a liberação do ácido acético, fato observado no EVA original e nas aparas de EVA.

Tabela 1. Dados comparativos da decomposição do EVA e apara EVA, em atmosfera inerte e de oxigênio

Amostra	Eventos	Td _i (°C)	Td _{máx} *(°C)	Td _f (°C)
EVA em N ₂	1º	300		-
	2º	400		512
EVA em ar	1º	267		-
	2º	400		530
Apara EVA em N ₂	1º	300	357	-
	2º	400	481	-
	3º	656	777	828
Apara EVA em ar	1º	240	343	-
	2º	400	470	-
	3º	600	738	762

Estudo Cinético

Figura 4. Curvas termogravimétricas do EVA em N₂Figura 5. Curvas termogravimétricas do EVA aparas em N₂Figura 6. Gráfico do EVA aparas em N₂Figura 7. Gráfico do EVA em N₂Tabela 2. Dados de energia de ativação da decomposição do EVA e aparas EVA em atmosfera de N₂

% decomposição	EVA		Aparas EVA	
	E _a (kJ/mol)		E _a (kJ/mol)	
	Arrhenius	Ozawa	Arrhenius	Ozawa
25	208,57	198,51	189,59	180,44
30	224,85	214,02	212,52	202,30
35	235,75	224,36	214,57	204,18
40	242,55	230,92	226,86	215,99
45	246,62	234,61	223,99	213,25
50	246,13	234,29	221,44	210,80

Utilizando-se os valores obtidos pelo método Ozawa, observa-se uma variação de 214,02 a 234,61 KJ/mol na E_a do EVA em pellets, no intervalo de 30 a 45% de perda de massa, sofrendo um pequeno decréscimo até o final da decomposição. Já para o EVA em aparas observa-se a variação de 202,30 a 213,25 KJ/mol na E_a no mesmo intervalo de perda de massa, ocorrendo um maior decréscimo até o final da decomposição.

As diferenças observadas na análise térmica, de modo geral, do EVA e EVA do resíduo calcadista, devem-se a outros componentes, como o polietileno e cargas inorgânicas, presentes nas aparas.

4.2 Viscosidade

O resultados dos ensaios de viscosidade são apresentados no gráfico da Figura 8. Pode-se observar um aumento na viscosidade do CAP na presença do copolímero. A maior viscosidade apresentada pelo CAP modificado deve-se, naturalmente, a presença do copolímero. O EVA, devido a sua natureza alifática (em virtude da existência de seqüências etilênicas de elevado peso molecular), se solubilizou nas frações saturadas do asfalto, modificando o escoamento do material.

O comportamento de fluido newtoniano foi verificado tanto para o CAP como para a nova mistura, nas condições estudadas.

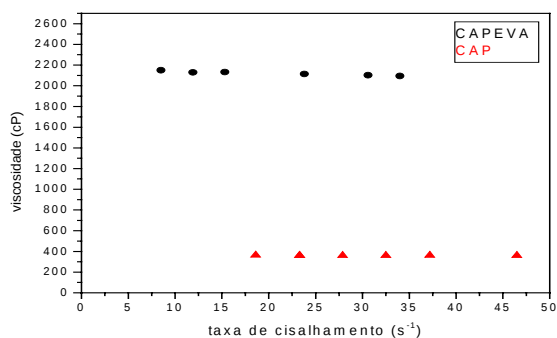


Figura 8. Viscosidade do CAPEVA e CAP

4.3 Envelhecimento Oxidativo

O estudo do envelhecimento acelerado das amostras realizados em estufa-RTFOT foi acompanhado pela análise das bandas dos espectros na região do infravermelho, mostradas nas Figuras 9 e 10.

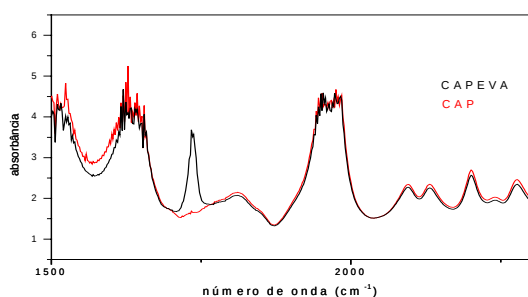


Figura 9. Espectros FTIR do CAPEVA e CAP

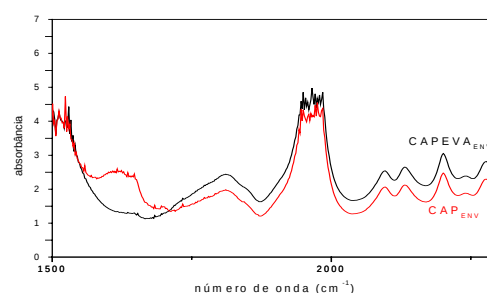


Figura 10. Espectros FTIR do CAPEVA e do CAP envelhecidos

Observou-se que as características espectrais do CAP não foram grandemente alteradas na presença do EVA. Verificou-se, no entanto (Figura 9), uma banda adicional em 1740 cm^{-1} atribuída ao grupamento carbonila do EVA (Allen et al., 2000). Após o envelhecimento oxidativo, observou-se (Figura 10) que o EVA reduziu a oxidação do asfalto, pois no CAPEVA as bandas atribuídas aos grupamentos responsáveis pelo processo oxidativo apresentaram-se comparativamente reduzidas.

4.4 Ensaios Dinâmicos – Mecânicos

Nestes ensaios foram observados o módulo de cisalhamento complexo (G^*) e o ângulo de fase (δ) entre a máxima deformação aplicada e o cisalhamento máximo, com a finalidade de se avaliar as propriedades dinâmico-mecânicas dos CAPs e dos CAPs modificados. O resultado é mostrado na Figura 11.

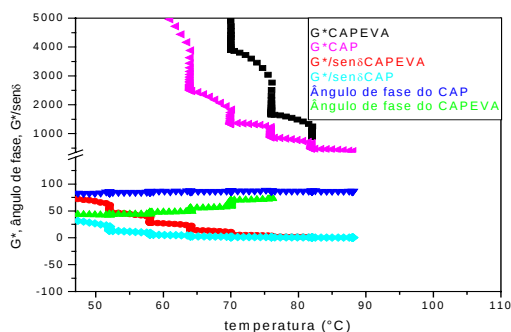


Figura 11. Ensaios dinâmicos mecânicos do CAPEVA e CAP

Observou-se que a presença do EVA melhorou o grau de desempenho (PG) do ligante ($G^*/\sin \delta$ do CAPEVA maior do que o do CAP), melhorou a elasticidade do CAP (δ do CAPEVA menor do que o do CAP), além de melhorar a rigidez do ligante (G^* CAPEVA maior que o G^* CAP). A melhoria destas propriedades deve-se as propriedades termoplásticas do EVA, ditas de plastômero.

5. Conclusão

As análises realizadas indicaram que a incorporação do EVA ao ligante asfáltico alterou as suas propriedades, modificando a reologia do material. Observou-se um aumento da viscosidade e uma melhora no grau do desempenho do ligante. Essas características são devidas em parte à capacidade de solubilização do EVA nas frações saturadas do asfalto. Os ensaios do envelhecimento acelerado mostraram que a presença do EVA reduziu o processo de decomposição oxidativa do asfalto.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Cenpes/Petrobras pela doação das amostras e apoio técnico. Raquel Moraes Bringel agradece a ANP pela bolsa concedida.

7. Referências

- ALLEN, N. S.; EDGE, M.; RODRIGUEZ, M.; LIAUW, C. M.; FONTAN, E. *Polym Degrad Stabil.*, v. 68, p. 363, 2000.
- BRULÉ, B.; BOURLOT, F. Choix d'un bitume pour liant modifié EVA Revue Générale des routes et des aerodromes Dossier. *Bitumes modifié*, v. 711, p. 46-48, 1993.
- LEITE, L.F.M. Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímero. *Tese Doutorado*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.
- LUCENA, M. C. C., SOARES, S. A., SOARES, J. B. Characterization and Thermal Behavior of Polymer-Modified Asphalt. *Materials Research*, v. 7, n. 4, 2004.
- MARCILLA, A.; REYES – LABARTA, J. A.; SEMPERE, F. J. *Polymer*, v. 42, p. 5343-5350, 2001.
- PETERSEN, J. C. *Transportation Research Record*, v. 999, p. 13-30, 1984.
- SOARES, J. B. Curso de Tecnologia de Pavimentos, 2000.