

ESTUDO DA INTERAÇÃO QUÍMICA E DE SEUS DESDOBRAMENTOS ACERCA DA MODIFICAÇÃO DO CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO 50/70 POR POLÍMERO RET E ÁCIDO POLIFOSFÓRICO.

Gustavo da Silveira Gonçalves Matos

Bacharel em Química, graduado pela UNIFACP- Faculdade de Paulínia.

Elisângela Orlandi de Sousa Gonçalves

(Doutora e Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Graduação em Engenharia Química pela Escola de Engenharia de Lorena – EEL. Professora do Centro Universitário de Paulínia – UNIFACP).

Resumo

O presente trabalho visa compreender quimicamente qual o papel do ácido polifosfórico (PPA) na modificação do cimento asfáltico de petróleo 50/70 (CAP 50/70) junto a incorporação de um polímero RET (Terpolímero Elastomérico Reativo), afim de analisar como ocorre este processo de modificação e comprovar a sua eficácia nas melhorias físicas e químicas do asfalto modificado. Este artigo irá explicar as reações envolvidas entre as moléculas de asfaltenos contidas no cimento asfáltico de petróleo 50/70 com os grupos epóxis do polímero RET, além de esclarecer o papel do ácido polifosfórico como um modificador não polimérico e um catalisador para a reação envolvendo os asfaltenos e o polímero. Através desta modificação as principais propriedades do asfalto serão melhoradas, como, resistência a temperaturas elevadas, maior estabilidade, maior durabilidade e maior resistência a tráfegos pesados. Toda essa melhoria do asfalto modificado será obtida através de uma rede polimérica entre os asfaltos e o polímero RET.

Palavras-chave: Cimento asfáltico de petróleo; Polímero RET; Ácido polifosfórico; Asfalto modificado por polímero;

1. Introdução

A palavra asfalto tem origem do grego *Asphaltu* ou *Sphallo* que se refere ao termo esparramar ou aglutinar (firme, estável, seguro). É considerado um dos mais antigos materiais de construção utilizados pelo homem como forma de impermeabilizantes e como aglutinantes em trabalhos de alvenaria e construção de estradas (PIZZORNO, 2010). Como especificado anteriormente, o asfalto obtido pelas antigas civilizações era um material natural, obtido em lagos e poços, onde pela existência de petróleo e com a evaporação das frações leves, restava um material residual com características adequadas aos usos desejados (IBP, 1999 *apud* PEREIRA, 2016).

Devido os avanços tecnológicos dos processos de refino na virada do século XX, a principal forma de obtenção de asfalto atualmente é a destilação do petróleo bruto (IBP, 1999 *apud* PEREIRA, 2016). No Brasil, as primeiras pavimentações asfálticas foram realizadas nas ruas do Rio de Janeiro em 1908 e empregaram asfalto natural (PREGO, 1999 *apud* PIZZORNO, 2010). No mercado brasileiro, os tipos de asfalto mais utilizados são: Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP). Asfaltos Diluídos; Asfaltos Emulsionados; Asfaltos Oxidados ou Soprados; Agentes Rejuvenescedores e Asfaltos Modificados (LEITE, 1999).

O presente artigo tem como finalidade abordar especificamente os asfaltos modificados por polímeros (AMP) através da modificação pelo polímero RET (Terpolímero Elastomérico Reativo) e ácido polifosfórico (PPA). Segundo Pereira (2016), a fabricação deste tipo de asfalto se deve principalmente à exigência de um produto que, por sua vez, pudesse promover maior desempenho e durabilidade aos pavimentos asfálticos e resultante a isso, um menor custo de manutenção. Ainda segundo o autor, a utilização de asfaltos modificados por polímeros assegura a melhoria das condições das estradas, diminuindo o número de acidentes rodoviários, reduzindo o custo de manutenção e aumentando a vida útil dos veículos, além de inúmeros outros fatores correlatos.

Nas aplicações rodoviárias, os asfaltos convencionais apresentam boa atuação mediante aos requisitos necessários para o desempenho adequado das misturas asfálticas sobre o tráfego e as condições climáticas. Contudo, devido a um crescente volume de veículos comerciais nas rodovias, o aumento exponencial do tráfego de veículos pesados (como por exemplo o nos aeroportos) e devido as condições adversas de clima (com grandes diferenças térmicas), fez-se cada vez mais necessário o uso de novas tecnologias para o melhor desempenho das propriedades asfálticas. Tem-se

como principal agente, polímeros de vários tipos que melhoram o desempenho do ligante, em especial o polímero RET (BERNUCCI et al., 2010).

O polímero RET, que em português quer dizer Terpolímero Elastomérico Reativo, é um polímero novo no Brasil, tendo sido projetado especificamente para a modificação de asfaltos, pois o mesmo melhora as características químicas e físicas do asfalto, como a resistência ao calor, melhor estabilidade, melhor elasticidade, etc. (NEGRÃO, 2006).

É válido ressaltar a grande escassez de materiais teóricos referente a esse assunto, principalmente publicações atuais. Diante disso, pode-se atribuir esta situação a carência de profissionais qualificados no ramo asfáltico.

ASFALTO

Assim como já dito, o asfalto é um dos mais antigos e versáteis materiais de construção utilizados pelo homem. Este composto é encontrado de várias maneiras na natureza, também podendo ser produzidos pelo homem através do processo de destilação do petróleo em uma planta de refinamento (INFANTE et al., 2007). O Asfalto é um material aglutinante, de consistência variável, cor escura, dos quais o constituinte predominante é o betume (Mistura de hidrocarbonetos solúvel no bissulfeto de carbono), contendo ainda traços de outros materiais como Oxigênio, Nitrogênio e Enxofre. (NEGRÃO, 2006)

O uso do asfalto na pavimentação é uma das finalidades mais importantes e antigas. Na maioria dos países, a pavimentação asfáltica é a principal forma de revestimento. No Brasil, cerca de 95% das estradas pavimentadas e das ruas são de revestimento asfáltico (BERNUCCI, 2010).

Quando o asfalto se enquadra em uma determinada classificação particular, que em geral se baseia em propriedades físicas que pretendem assegurar o bom desempenho do material na obra, ele passa a ser denominado comumente pela sigla CAP (Cimento Asfáltico de Petróleo) seguida de algum outro identificador numérico (BERNUCCI, 2010).

Segundo Pereira (2016), com o avanço tecnológico dos processos de refino na virada do século XX, a principal forma de obtenção de asfalto atualmente é a destilação do petróleo bruto (ou cru), sendo a obtenção do asfalto um dos últimos produtos destilados, devido a utilização de altas temperaturas (por conta de se tratar de uma cadeia carbônica extensa). A Figura 1 apresenta um fluxograma do processo de destilação do petróleo.

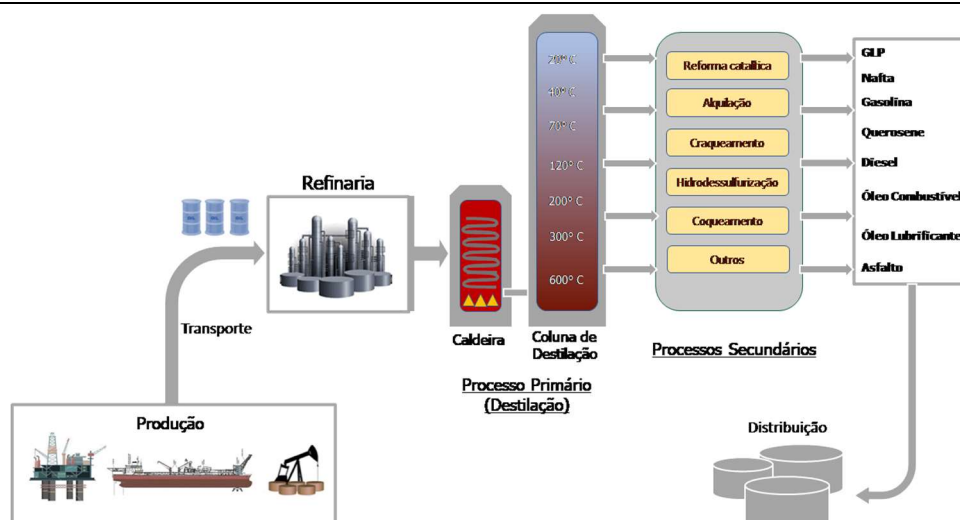


Figura 1. Processo da destilação do petróleo (CENTRO BRASILEIRO DE INFRAESTRUTURA, 2018).

Como já especificado acima, CAP é uma mistura química complexa constituída de moléculas de hidrocarbonetos (90 a 95%) e de 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre e nitrogênio) unidos por ligações covalentes. Os asfaltos também contêm vestígios de metais como vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio, que ocorrem na forma de sais inorgânicos e óxidos (SHELL, 2003 *apud* PEREIRA, 2016).

Além disso, o asfalto é composto principalmente de asfaltenos que fornecem as características estruturais e dureza do asfalto, por resinas que assumem as propriedades de agentes cimentícios ou aglutinantes e por óleos que fornecem consistência para melhor trabalhabilidade (INFANTE et al., 2007). Ademais, segundo autores como Bernucci (2010) e Pereira (2016), na composição do asfalto também é encontrado anéis aromáticos que representam a maior proporção deste (constituindo de 40 a 65% do total), sendo o meio de dispersão e peptização dos asfaltenos, mas possuem baixa massa molar comparados com os demais componentes do CAP.

A Figura 2 apresenta uma molécula de asfaleno, hidrocarboneto policíclico aromático que fazem parte de compostos orgânicos do petróleo cru e representam os compostos mais pesados e, portanto, os de maior ponto de ebulição.

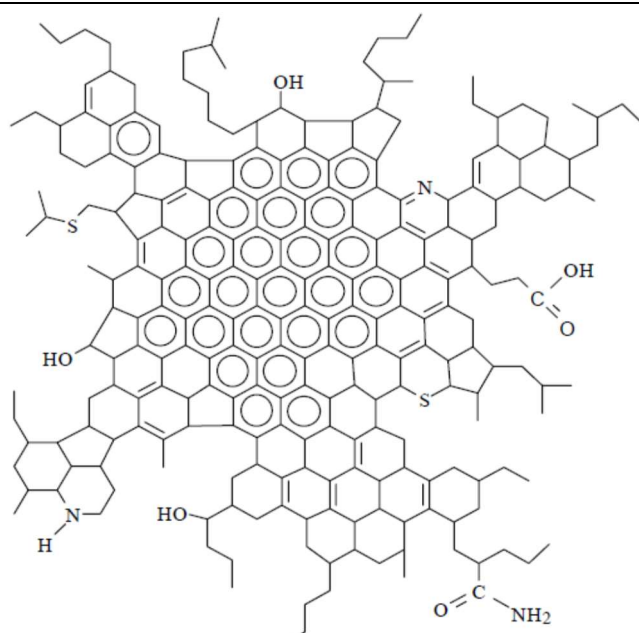


Figura 2. Modelo em duas dimensões de uma molécula de asfaleno (MOREIRA *et al.*, 1998).

A composição química do CAP pode variar de acordo com o tipo de petróleo, com o processo de refino empregado, podendo ainda sofrer alterações durante o envelhecimento no processo de usinagem e em sua vida de serviço. O desempenho físico e mecânico das misturas asfálticas e, principalmente os processos de incorporações de agentes modificadores tais como os polímeros, tem influência direta da composição química do CAP (BERNUCCI, 2010).

Conforme Leite (1999), o fracionamento químico mais utilizado atualmente, normalizado pela ASTM D 4124, separa o asfalto em compostos saturados, nafteno-aromáticos, polar-aromáticos e asfaltenos (insolúveis em n-heptano). Os asfaltenos são separados primeiro por precipitação com n-heptano e separados por cromatografia de adsorção. Na Europa, utiliza-se um método similar denominado SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos), sendo a separação dos constituintes realizada por cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama, conforme esquema ilustrado na Figura 3.

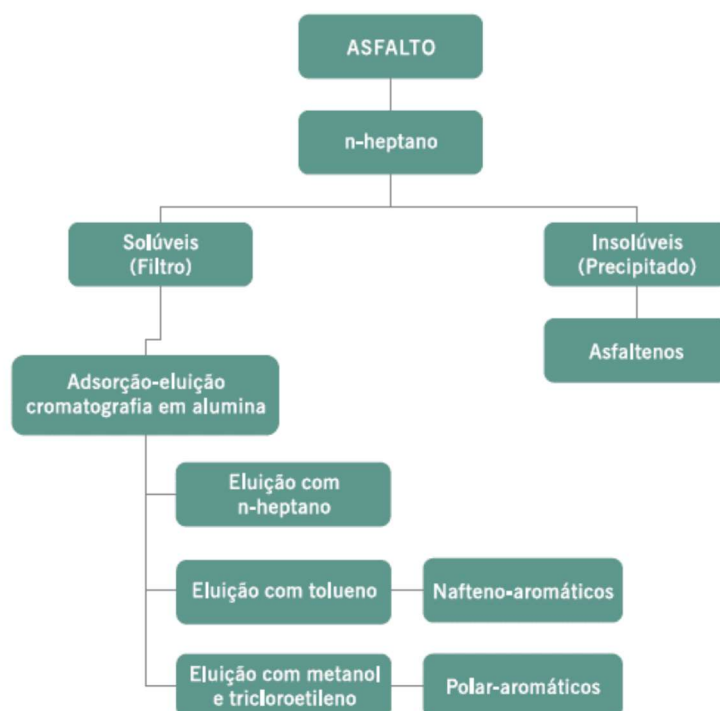


Figura 3. Esquema da análise química do CAP pelo método SARA (BERNUCCI, 2010).

1.2. ANÁLISES

Grau de desempenho (PG)

O Asfalto é um produto viscoelástico, ou seja, possui características viscosas e elásticas dependendo da sua temperatura (pois também é um produto termo sensível, varia de acordo com a temperatura), quanto maior a temperatura mais viscoso e menos elástico e quanto menor a temperatura do asfalto mais elástico e menos viscoso ele será. De acordo com a especificação *Superpave*, o grau PG (*Performance Grade*) dos ligantes asfálticos corresponde à temperatura mínima onde o valor de $|G^*|/\sin\delta$ encontrado é de 1,0 kPa para as amostras sem envelhecimento (PEREIRA, 2016). A equação $|G^*|/\sin\delta$ representa o cálculo necessário para descobrir o quanto o asfalto é viscoso (dissipado) e o quanto ele é elástico, sendo $|G^*|$ o módulo complexo (módulo elástico + módulo de dissipação) e $\sin\delta$ o seno do ângulo formado.

Ainda segundo o autor, um alto módulo de cisalhamento dinâmico $|G^*|$ representará maior rigidez, enquanto um menor ângulo de fase representará uma maior resposta elástica (recuperável), diminuindo o risco de o pavimento sofrer problemas relacionados com deformação permanente. Dessa forma, $|G^*|/\sin\delta$ foi o primeiro parâmetro para adotado pelo *Superpave* para expressar a resistência dos ligantes asfálticos frente a deformação permanente.

Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR)

O ensaio é feito à tensão controlada de acordo com a norma ASTM D7405 (2010), onde a amostra é submetida a uma carga constante durante 1s e, em seguida, a carga é retirada, permitindo que a amostra permaneça em repouso durante 9s. Dez ciclos de fluência e recuperação são rodados em seis temperaturas de ensaio (52, 58, 64, 70, 76 e 82°C), a uma tensão de 0,1 kPa, seguido por dez ciclos em cada temperatura, a uma tensão de 3.200 kPa. Os tempos de carregamento e repouso e o número de ciclos em cada nível de tensão são mantidos. Neste ensaio são monitorados os parâmetros: (i) percentual de recuperação (%R), utilizado para fornecer uma indicação da resposta elástica retardada do ligante asfáltico; (ii) compliância não-recuperável (J_{nr}), utilizado para avaliar o potencial do ligante asfáltico a sofrer deformação permanente; (PAMPLONA, 2013).

A Tabela 1, representa a classificação dos ligantes asfálticos em função do tráfego.

Tabela 1. Classificação dos ligantes asfálticos em função do valor de J_{nr} e tipos de tráfego.

Característica	Valor	Máximo	Tipo de tráfego
	(kPa^{-1})		
J_{nr} a 3.200Pa e na temperatura do PG	4,0		Padrão (S)
	2,0		Pesado (H)
	1,0		Muito Pesado (V)
	0,5		Extremamente pesado
		(E)	

(Adaptado de PEREIRA, 2016).

Penetração

O ensaio de penetração é uma forma de medir a consistência do cimento asfáltico. Neste ensaio uma amostra de volume padronizado de CAP a temperatura de 25°C é penetrada por uma agulha de massa padrão de 100g, por 5 segundos. O valor de penetração é a profundidade penetrada pela agulha em décimos de milímetro, fazendo-se três penetrações para cada amostra (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2007).

Recuperação elástica pelo ductilômetro

O ensaio é realizado utilizando um molde que é preenchido pela amostra de asfalto, formando um corpo de prova. Após determinado tempo de imersão em banho de água a temperatura controlada, o corpo de prova é estirado a uma taxa controlada, até atingir 200 mm de estiramento. Neste momento secciona-se o fio de ligante em seu ponto médio e após 60 minutos observa-se quanto houve de retorno das partes ao tamanho original, sendo este descrito em percentagem de retorno ou recuperação elástica (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2006).

Viscosidade rotacional

O viscosímetro *Brookfield* é atualmente o mais utilizado para medida da viscosidade de asfaltos, sendo também conhecido como viscosímetro rotacional. Através de um motor e controlador conectados em uma haste coaxial denominada *spindle* que fica mergulhada na amostra de CAP em um recipiente padrão com temperatura controlada, é obtida a medida do comportamento do fluido a diferentes taxas de cisalhamento e a diferentes tensões de cisalhamento, obtidas pela rotação do *spindle*, obtendo-se assim uma medida de viscosidade dinâmica, expressa em *centipoise* (cP). Este ensaio é muito útil para medir as propriedades de consistência do CAP nas temperaturas de usinagem e compactação (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008).

Ponto de amolecimento

Conhecido também como ensaio de anel e bola, este ensaio determina a temperatura em que uma esfera de aço empurra um corpo de prova, constituído de um disco de amostra de CAP contido num anel metálico, imerso em um banho de água ou etilenoglicol aquecido com taxa controlada de 5°C/min. O ponto de amolecimento é a temperatura em que a amostra amolece, permitindo que a esfera empurre o disco de asfalto até tocar uma placa de referência, localizada abaixo da amostra. Este ensaio correlaciona a temperatura na qual o asfalto amolece e atinge uma determinada condição de escoamento e é empregado para estimativa da suscetibilidade térmica (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008).

2. POLÍMERO RET

Gusmão (2009) afirma que os polímeros devem ser classificados como lineares (termo-sensíveis) e tridimensionais (termofixos). Monômeros bifuncionais produzem cadeias de polímeros lineares, enquanto os tetrafuncionais e os monômeros geram uma interligação estrutural e espacial dessas unidades polifuncionais. (ROSA et al., 2017)

Segundo Gonzalez et al (2004) apud Gusmão (2009), a adição de polímeros junto ao Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) confere maior estabilidade e elasticidade ao pavimento. Tal adição implica em uma redução da susceptibilidade térmica, tornando o material menos variável mediante a variação climática, colaborando assim, para um aumento da vida útil do pavimento. (ROSA et al., 2017)

Para Bernucci et al. (2008), nem todos os polímeros podem ser adicionados ao CAP. Na mesma lógica, nem todos os cimentos asfálticos podem ser passíveis da adição de polímeros. Assim, deve existir certo cuidado na escolha do polímero e do aglomerante para evitar problemas de compatibilidade e estocagem do material.

Segundo Leite (1999) a modificação na atualidade é realizada através do uso de polímeros (copolímero de estireno butadieno – SBS; borracha de butadieno estireno – SBR; copolímero de etileno acetato de vinila – EVA; terpolímero elastomérico reativo – RET; etc.) ou por borracha de pneu. Ainda de acordo com o autor, existem diversas especificações referentes aos diversos tipos de polímeros existentes no mercado. Em geral, tais especificações baseiam-se nas propriedades referentes à tensão versus deformação, efeitos do calor, estabilidade, recuperação elástica, suscetibilidade térmica e módulo de rigidez (ROSA et al., 2017).

O polímero RET, ou Terpolímero Elastomérico Reativo, é um material projetado justamente para a modificação de asfaltos. O desenvolvimento deste polímero deu-se em meados de 1988, constituindo-se de copolímeros a base de etileno, contendo anéis epóxi em sua cadeia, sendo atualmente comercializados como terpolímeros randômicos de etileno, metacrilato de glicidila (GMA) e um grupo éster (normalmente metil, etil ou butil acrilato) (PEREIRA, 2006). Foi neste momento em que se iniciou a busca por um modificador de asfalto que pudesse ser facilmente incorporado e cujas propriedades viscoelásticas fossem similares a de asfaltos com outros modificadores utilizados como os Copolímeros de Estireno Butadieno (NEGRÃO, 2006 apud NEGRÃO et al., 2005). A Figura 4 apresenta a estrutura molecular de um terpolímero de etileno.

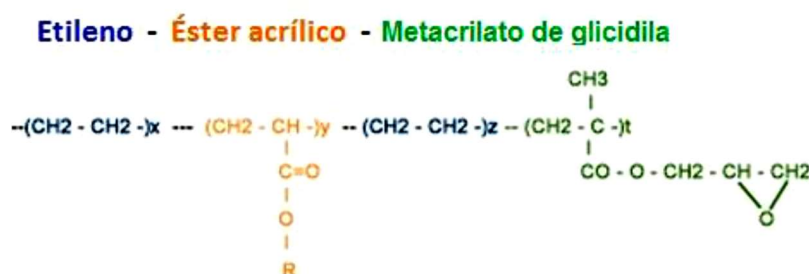


Figura 4. Estrutura molecular de um terpolímero de etileno, onde o radical R pode ser um metil, etil ou butil (PEREIRA, 2016)

Em 1989 foi desenvolvido o primeiro polímero do tipo RET nos Estados Unidos. De 1994 até os dias de hoje, foram desenvolvidos outros tipos de polímeros RET, entre eles o de alta reação com catalisador, que atualmente se utiliza no Brasil (NEGRÃO, 2006 *apud* NEGRÃO et al., 2005).

O grupo acrílico melhora a polaridade da cadeia de polímero, e por outro lado, o anel epóxi do GMA é capaz de reagir com grupos funcionais contidos no asfalto, porém devido à complexidade da natureza e composição química dos asfaltos é muito difícil determinar a real natureza das ligações formadas entre o asfalto e o polímero GMA (PEREIRA, 2016 *apud* POLACCO et al., 2004).

De acordo com Dupont (2011 *apud* PEREIRA, 2016), a reação se dá pela abertura do anel epóxi do GMA com grupos carboxílicos presentes na fração de asfaltenos, formando uma ligação éster, conforme Figura 5.

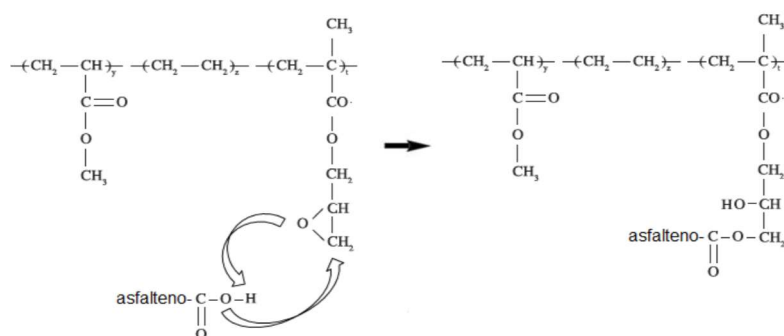


Figura 5. Reação do anel epóxi do GMA com os grupos carboxílicos do asfalteno (PEREIRA, 2016)

Desta forma o que mais diferencia a ação do polímero RET dos demais polímeros é a reação que ocorre entre o grupo epóxi (presente apenas nestes polímeros) com os asfaltenos, formando uma rede polimérica neste asfalto modificado, sendo o principal fator das melhorias do mesmo. Além disso, a utilização deste polímero se dá pela melhoria da estabilidade do produto, melhor custo-benefício e menor tempo de dispersão. A Figura 6 apresenta a foto de um béquer contendo o polímero RET utilizado.



Figura 6. Polímero RET

3. ÁCIDO POLIFOSFÓRICO

O ácido polifosfórico (PPA) é um oligômero (conjunto de cadeias) do ácido fosfórico, sendo que a produção de PPA com alto grau de pureza pode ser feita tanto pela desidratação do ácido fosfórico ou pelo aquecimento de pentóxido de fósforo disperso em ácido fosfórico (PAMPLONA, 2013).

Este ácido é do tipo médio-forte e não possui água livre em sua composição, além de ser um líquido viscoso à temperatura ambiente de 25°C (Masson, 2008; Baumgardner, 2012 *apud* DOMINGOS; FAXINA, 2015). O PPA é altamente solúvel em compostos orgânicos como o CAP. O teor de PPA e os efeitos da sua adição no CAP dependem da composição química do material de base, o que está relacionado ao petróleo de origem (Baumgardner, 2012 *apud* DOMINGOS; FAXINA, 2015). A presença do PPA permite a redução do teor de polímero na formulação e auxilia o material modificado no cumprimento dos critérios da especificação (DOMINGOS; FAXINA, 2015).

De acordo com Orange et al. (2004 *apud* PEREIRA, 2016) ao se modificar dois tipos de asfaltos utilizando o PPA, observa-se um aumento no teor de asfaltenos. Sendo assim, supõe-se que o mesmo funcione como um defloculante da fração asfaltenos, provocando o aumento da concentração e da área de contato dos asfaltenos com a fase maltênica, conforme ilustrado na Figura 5. O aumento da fração asfalteno se deve à conversão de resinas em asfaltenos e de aromáticos em resinas, alterando significativamente a estrutura coloidal do ligante asfáltico. A Figura 7 representa o efeito do ácido polifosfórico no asfalto.

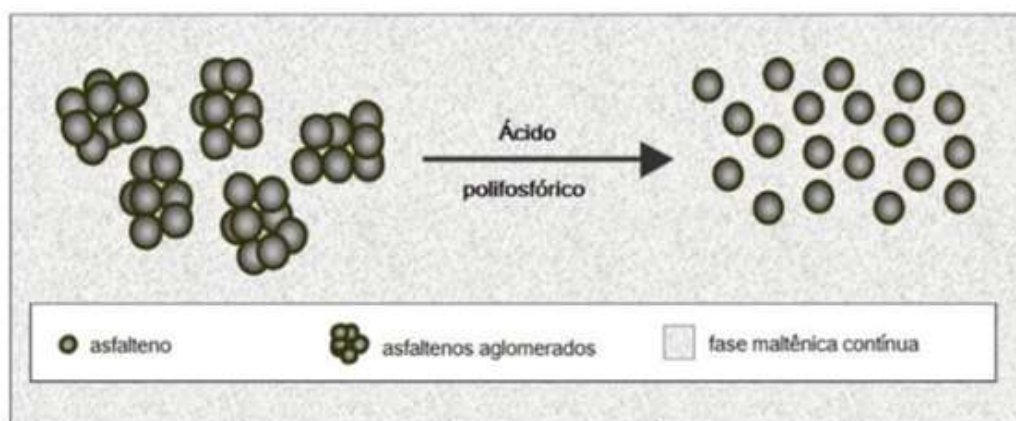


Figura 7. Representação do efeito defloculante do PPA provocado nas aglomerações de asfaltenos (Adaptado de Shuga, et.al., 2012 *apud* Pereira, 2016).

As mudanças observadas nos asfaltos após a adição podem ser resultado de uma série de reações químicas. A redução da massa molecular da fração asfaltenos e

a presença de compostos fosforados nessa fração podem ser explicadas por uma reação de fosforilação dos grupos alquil-aromáticos, onde o PPA induz à perda da ligação de hidrogênio em sítios com ligações em heteroátomos (N, O, S), provocando a desagregação das moléculas de asfaltenos, conforme ilustrado na Figura 8 (BAUMGARDNER *et al.*, 2005 *apud* PEREIRA, 2016).

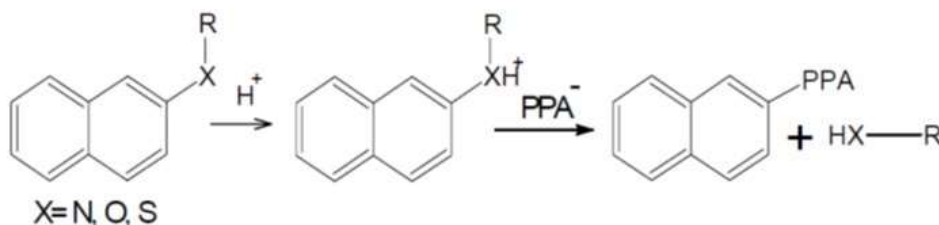


Figura 8. Reação de fosforilação dos grupos alquil-aromáticos da fração asfalteno com o PPA (Adaptado de Baumgardner *et al.*, 2005 *apud* PEREIRA, 2016).

Porém, Baumgardner *et al.* (2005 *apud* PEREIRA, 2016) citam que a fosforilação não é a única reação possível entre o CAP e o PPA. Reações secundárias podem ocorrer, como o deslocamento nucleofílico nos saturados, alquilação de aromáticos com sulfetos e álcoois e a alquilação de aromáticos com alcanos, conforme ilustrado nas Figura 9.

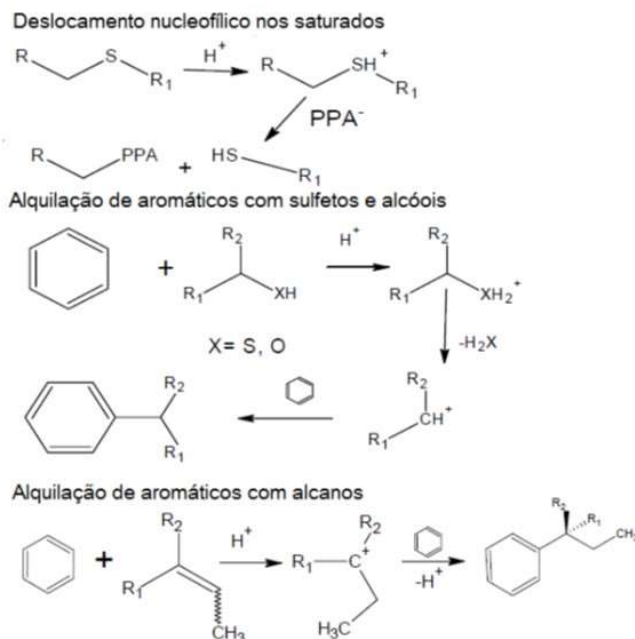


Figura 9. Reações secundárias do ligante asfáltico com o PPA (adaptado de Baumgardner *et al.*, 2005 *apud* PEREIRA, 2016)

4. ASFALTO MODIFICADO

A adição de pequenas proporções de ácido polifosfórico (PPA) no asfalto modificado por polímeros, se deu pela necessidade de acelerar a reação entre o polímero RET e os grupos funcionais do asfalto. Assim sendo, o ácido polifosfórico age

como um catalisador neste processo, ou seja, acelera as reações envolvidas e com isso diminui o tempo de reação para 1 a 4 horas – dependendo do asfalto base – além de também reduzir a quantidade de polímero necessária na formulação (VAN DER WERFF e NGUYEN, 1996; KODRAT, 2007; DUPONT, 2011 *apud* PEREIRA, 2016). Em combinação com os terpolímeros reativos, o teor de PPA utilizado por vários pesquisadores compreende entre 0,2 e 0,4% (DOMINGOS e FAXINA, 2015)

Contudo, desde a década de 1970, tem sido observado que o PPA pode agir como um modificador não polimérico de CAPs, proporcionando melhoria nas propriedades reológicas, com aumento na temperatura alta do grau de desempenho, de acordo com a especificação americana de asfaltos, e acréscimo do ponto amolecimento (ORANGE et al., 2004; FEE et al., 2010; D'ANGELO, 2012; PAMPLONA, 2013 *apud* PEREIRA, 2016). Além disso, o produto apresenta melhoria da estabilidade durante a estocagem. A patente também relata que o uso de um modificador ácido permite que se utilize menos polímero na mistura para alcançar o mesmo grau de desempenho (LEITE et al., 2004). A Figura 10 ilustra a forma do asfalto modificado.



Figura 10. Asfalto modificado com polímero RET + PPA (NTA - NOVAS TÉCNICAS DE ASFALTOS, 2015).

O custo do asfalto modificado em comparação com o CAP 50/70 chega a ser 40% a mais no valor final, isso ocorre pelos gastos das matérias primas (polímero e ácido) que são utilizadas na modificação e também os gastos industriais necessários para este processo.

O asfalto modificado como já dito possui uma durabilidade e uma resistência a variações de temperaturas e tráfegos pesados muito maior do que o do CAP 50/70, desta forma a busca por estes produtos vem aumentando cada vez mais.

Financeiramente para o construtor que fará a aplicação do pavimento, a utilização do asfalto modificado mesmo que sendo mais cara, terá um retorno muito melhor, pois, nos dias atuais por conta da grande quantidade de tráfego e mudanças climáticas, se for utilizado o CAP 50/70 posteriormente será necessário ser efetuado um

retrabalho. Este retrabalho irá gerar muito custos, como agregados (pó de pedra, pedrisco, brita), ligante asfáltico, mão de obra, maquinários. Já com o asfalto modificado, mesmo que ele seja mais caro, a sua performance e durabilidade será muito maior, pois este foi desenvolvido justamente para esse tipo de situação.

Pensando na indústria asfáltica, a venda do asfalto modificado é muito mais vantajosa, pois mesmo que a pavimentação feita com ele dure mais tempo do que com o CAP 50/70, o retorno financeiro é muito maior, já que a venda do CAP 50/70 é algo muito comum dentre todas as indústrias de asfaltos, funcionando como um commodity, sendo um produto que não precisa ser submetido a nenhum procedimento industrial, desta forma, o que se faz é uma revenda da refinaria de petróleo para o cliente.

5. RESULTADOS

Para a realização deste artigo foi realizado em laboratório a produção do asfalto modificado por polímero 60/85, no qual foram utilizados 98,16% de CAP 50/70, 1,7% de polímero RET e 0,14% de PPA. Para este produto os limites adotados dos ensaios são dados pela norma DNIT 129/2010-EM que estão na Figura 11.

Características	Método ABNT	60/85
Penetração 25°C, 5s, 100g, dmm	NBR-6576	40-70
Ponto de Amolecimento mín. °C	NBR-6560	60
Ponto de Fulgor, mín. °C	NBR-11341	235
Viscosidade Brookfield a 135°C, spindle 20, 20 RPM, máx. cP	NBR-15184	3000
Viscosidade Brookfield a 150°C, spindle 21, 50 RPM, máx. cP	NBR-15184	2000
Viscosidade Brookfield a 177°C, spindle 21, 100 RPM, máx. cP	NBR-15184	1000
Estabilidade a estocagem, máx. °C	NBR-15166	5
Recuperação Elástica a 25°C, 20cm, mín. %	NBR-15086	85

Figura 11. Especificação referente a norma DNIT 129/2010-EM (NTA - NOVAS TÉCNICAS DE ASFALTOS, 2015).

Pensando na escala industrial, a produção deste produto deve ser feita em reatores com agitação e sistema de circulação, para que o produto se torne homogêneo.

A temperatura necessária do CAP 50/70 para que ocorra uma boa dispersão do polímero RET deve ser de no mínimo 160°C e no máximo 180°C. Após a adição do CAP 50/70 no reator deverá ser adicionado o polímero, este será pesado e levado ao

elevador de canecas fixo no reator para que o mesmo faça a adição do polímero no CAP 50/70. Após cerca de uma hora de agitação para que ocorra a dispersão do polímero deverá ser adicionado o PPA devidamente pesado em um tanque pulmão (tanque menor ligado ao reator por tubulações). Após a adição total do PPA no tanque pulmão o ácido será levado pelas tubulações até reator. Feito a adição de todos os reagentes, a reação total será de cerca de uma hora e meia em constante agitação. Após este período o asfalto modificado estará pronto para ser utilizado.

Através do estudo de ensaios realizados neste asfalto modificado foi possível observar e comprovar a ação do ácido polifosfórico como modificador de asfaltos junto ao polímero RET, conforme resultados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultado dos ensaios obtidos

Amostra		Penetração (0,1mm)	Ponto de amolecimento (°C)	Recuperação Elástica a 25°C (%)
CAP				
50/70		63,8	54,0	15,0
CAP				
50/70	+	79,0	58,5	47,5
Polímero RET				
CAP				
50/70	+	61,5	66,0	86,5
Polímero RET +				
PPA				

Fonte: Autoria Própria (2020)

Como apresentado na Tabela 2, os resultados do ensaio de penetração variaram de acordo com as alterações do CAP 50/70. Este tipo de CAP puro, ou seja, sem modificação, apresentou uma penetração de 63,8 dmm. Quando modificado apenas pelo polímero RET o seu resultado sofreu um aumento chegando ao valor de 79,0 dmm. Porém, quando foi adicionado o PPA ocorreu uma reação fazendo com que a penetração diminuísse para 61,5 dmm. Quanto maior a penetração maior será a sua deformação, sendo assim, o asfalto modificado com o Polímero RET + PPA possui um melhor desempenho em relação a penetração. A Figura 12 apresenta o equipamento penetrômetro responsável por realizar o teste de penetração.



Figura 12. Penetrômetro

Na Tabela 2, também é informado o ponto de amolecimento de cada produto, ou seja, a temperatura em que o asfalto inicia a fusão e com isso, a se deformar. O CAP 50/70 possui um ponto de amolecimento menor do que os outros dois CAP 50/70 com modificação, sendo o CAP 50/70 + Polímero RET + PPA o mais resistente à temperatura do que os demais, comprovando sua eficiência.

A Figura 13 apresenta o kit de ensaio do ponto de amolecimento, contendo um béquer, termômetro, suporte, guias, anéis com o produto e as esferas.

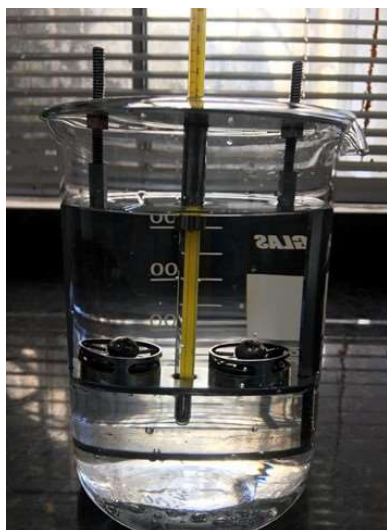


Figura 13. Ponto de Amolecimento

O ensaio de recuperação elástica indicou o retorno que este asfalto terá a temperatura de 25°C, ou seja, quando este produto é submetido a uma tensão (deformação) e o quanto este retorna ao seu ponto inicial. O CAP 50/70 quase não

possui retorno elástico, sendo uma grande desvantagem o seu uso para pavimentação. Já o asfalto modificado com Polímero RET e o PPA possuem um retorno elástico de 86,5% sendo um resultado considerado satisfatório para a escolha de sua aplicação, comprovando também a reação descrita ao longo deste trabalho destes três componentes. A Figura 14 apresenta o ensaio de recuperação elástica, no qual a esquerda da Figura é apresentada um molde inicial do ensaio e a direita da Figura é apresentado o momento do teste de recuperação elástica.



Figura 14. Ensaio de Recuperação Elástica

A Figura 15 apresenta a comparação entre o CAP 50/70, CAP 50/70 + Polímero RET, CAP 50/70 + Polímero RET + PPA, representando o maior retorno para o asfalto modificado pelo Polímero RET + PPA.



Figura 15. Comparação do Retorno Elástico

A Tabela 3 apresenta os resultados dos ensaios de um mesmo equipamento, sendo todos os ensaios realizados na temperatura do grau PG.

Tabela 3. Resultado dos ensaios do equipamento Reômetro

Amostra	Grau PG (°C)	Complância	Recuperação MSCR 3,2 kPa (%)
		não-recuperável (Jnr) 3,2 (kPa ⁻¹)	
CAP 50/70	64,0	10,1	0
CAP 50/70 + Polímero RET	64,0	7,85	1,67
CAP 50/70 + Polímero RET + PPA	76,0	3,26	37,31

Fonte: Autoria Própria (2020)

Segundo os resultados obtidos na Tabela 3 referentes ao Grau PG (a temperatura máxima que o asfalto irá suportar sem maiores deformações), o CAP 50/70 e o CAP 50/70 + Polímero RET possuem um Grau PG de 64°C, enquanto o CAP 50/70 + Polímero RET + PPA possuem um GRAU PG de 76°C. É válido ressaltar que a temperatura máxima do asfalto no Brasil chega até 70°C nas regiões mais quentes, sendo assim, a modificação do CAP 50/70 + Polímero RET + PPA se torna a mais adequada para o uso.

No ensaio de complância não-recuperável, ou seja, a parte do asfalto que sofreu deformação permanente, foi observado uma diminuição considerável no CAP 50/70 + Polímero RET + PPA em comparação com as demais amostras. Também foi possível observar que o valor encontrado nesta modificação enquadra esse asfalto como tráfego padrão, enquanto os demais obtiveram resultados não satisfatórios.

Ainda na Tabela 3 é informado os resultados do ensaio de recuperação elástica MSCR há uma tensão de 3,2kPa. Esse ensaio por sua vez, informa a recuperação elástica na temperatura do seu Grau PG. A recuperação elástica do CAP 50/70 e do CAP 50/70 + Polímero RET são praticamente nulas, já o CAP 50/70 + Polímero RET + PPA teve uma recuperação de 37,31% na temperatura do seu Grau PG (76°C), comprovando o seu maior desempenho.

As Figura 16, 17 e 18 apresentam o equipamento reômetro e a amostras utilizada para obter os resultados obtidos na Tabela 3.

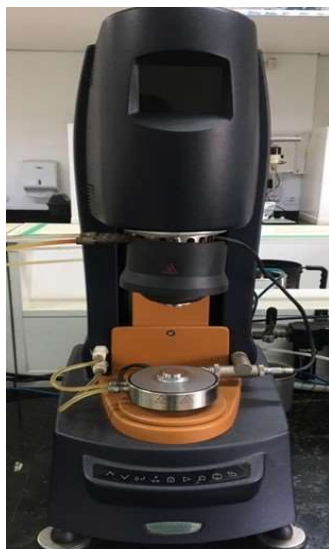


Figura 16. Reômetro - Equipamento utilizado nos testes de Grau PG; Jnr e MSCR)



Figura 17. Início dos testes no equipamento Reômetro.

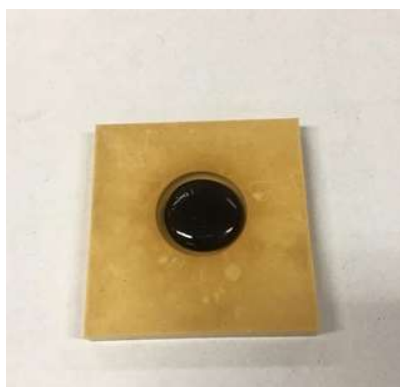


Figura 18. Amostra Reômetro - Equipamento utilizado nos testes de Grau PG; Jnr e MSCR.

A Tabela 4 apresenta os resultados do ensaio de viscosidade rotacional em três diferentes temperaturas conforme a norma orienta.

Tabela 4. Resultado dos ensaios de viscosidade rotacional.

Amostra	Viscosidade rotacional (cP)		
	135°C	150°C	177°C
Limite máximo (ANP, 2010)	3000	2000	1000
CAP 50/70	322,5	162,0	61,0
CAP 50/70 + Polímero	507,5	268,0	109,0
RET			
CAP 50/70 + Polímero	1705,0	743,0	220,0
RET + PPA			

Fonte: Autoria Própria (2020)

A viscosidade rotacional representa as propriedades de consistência do CAP nas temperaturas de usinagem e compactação. Os resultados apresentados na Tabela 4 apresentam os valores obtidos sobre cada tipo de modificação realizado. Neste ensaio uma maior viscosidade representa uma melhor trabalhabilidade na hora da aplicação (respeitando os limites máximos), pois, se o produto estiver com uma viscosidade muito baixa terá um alto valor de escoamento, dificultando a sua usinagem. Como explanado, a modificação do CAP 50/70 + Polímero RET + PPA apresenta um valor maior e consequentemente melhor das demais amostras.

A Figura 19 apresenta o equipamento Viscosímetro Brookfield utilizado para realizar o ensaio de viscosidade rotacional.



Figura 19. Viscosímetro Brookfield + Controlador de temperatura

Após a realização de todos os ensaios apresentados acima, pode-se confirmar as melhorias obtidas tanto nas características físicas, quanto nas características químicas do asfalto modificado pela combinação do polímero RET + PPA, comprovando na prática o que foi abordado no presente trabalho.

Com estes resultados pode-se confirmar a ação do ácido polifosfórico na modificação do asfalto-polímero é de suma importância, pois no início do processo de modificação, acontece a dispersão do polímero e a reação com os grupos carboxílicos presentes na fração asfalteno, porém essa reação é lenta. Com a adição do PPA no sistema, ocorre a defloculação das micelas de asfaltenos, além da conversão de aromáticos também para essa fração, provocando a potencialização do efeito modificador do polímero. Dessa forma é formada uma rede polimérica que liga as moléculas de asfaltenos, além de reações cruzadas com a própria cadeia polimérica, contribuindo para o ganho das propriedades elásticas no CAP.

6. Conclusão

A modificação do asfalto CAP 50/70 pela adição do terpolímero RET e do PPA resultou em um asfalto-polímero com grandes melhorias, na questão da elasticidade e rigidez evidenciados pelos testes de recuperação elástica, ponto de amolecimento e penetração.

Além disso, os resultados do ensaio de MSCR também comprovam a melhoria elástica, já que a porcentagem encontrada é maior no asfalto modificado com o polímero RET e o PPA e o valor da compliância não-recuperável (a parte que não retorna) é menor.

A Figura 20 ilustra o mecanismo da modificação do asfalto por polímero RET e o PPA, evidenciando a quebra das micelas envolvendo as moléculas de asfaltenos pelo PPA e com isso aumentando a área de contato entre os asfaltenos e o polímero. Desta forma, surge as redes poliméricas responsáveis pelas melhorias geradas por essa modificação, além disso, o tempo total da reação é menor, caindo de aproximadamente quarenta e oito horas para uma hora e meia de reação.

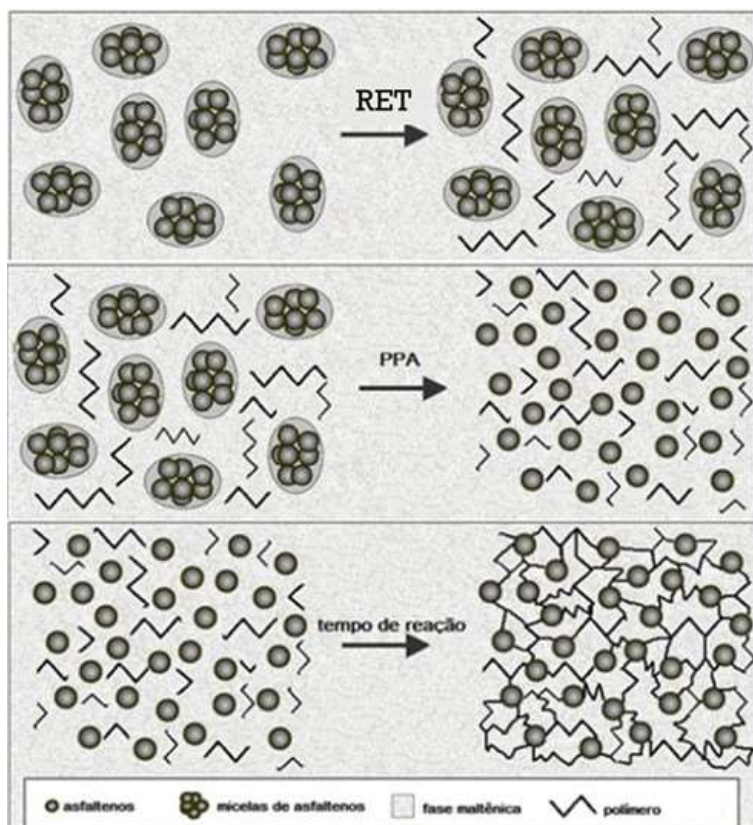


Figura 20. Representação do mecanismo de reação dos asfaltenos com o polímero RET sob a ação do PPA (Adaptado de Shulga et al., 2012 *apud* PEREIRA, 2016)

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR 6576; **Determinação da Penetração**, Rio de Janeiro, 2007. 7p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR 15184; **Determinação de Viscosidade de Asfalto em Temperaturas Elevadas Usando um Viscosímetro Rotacional**, Rio de Janeiro, 2008. 4p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR 6560; **Determinação do Ponto de Amolecimento**, Rio de Janeiro, 2008. 5p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR 15086; **Materiais Betuminosos - Determinação da Recuperação Elástica pelo Ductilômetro**, Rio de Janeiro, 2006. 4p.
- BERNUCCI, L. B. et al. **PAVIMENTAÇÃO ASFALTICA**: Formação básica para engenheiros. 4. ed. Rio de Janeiro: PETROBRAS: ABEDA, 2010. 504 p. ISBN 85-85227-84-2. Acesso em: 24/03/2020.
- CARDOSO, B.; COSTA, A. de C. **ABEDA: 50 ANOS NA ESTRADA DO ASFALTO**. 1. ed. Rio de Janeiro: ABEDA, 2016. 270 p. ISBN 978-85-69658-01-6.
- CENTRO BRASILEIRO DE INFRAESTRUTURA. **COMO FUNCIONA UMA REFINARIA DE PETRÓLEO?** 2018. Disponível em: <https://cbie.com.br/artigos/como-funciona-uma-refinaria-de-petroleo/>. Acesso em: 10/04/2020.
- DOMINGOS, M. D. I.; FAXINA, A. L. Comportamento fluência-recuperação de ligantes asfálticos modificados com copolímero SBR e ácido polifosfórico. **TRANSPORTES**, ANPET - Associação Nacional de Pesquisa e Ensino em Transportes, São Carlos, v. 23, n. 2, p. 56 – 64, 2015. ISSN 2237-1346. Disponível em: <https://www.revistatransportes.org.br/anpet/article/view/800>. Acesso em: 09/05/2020.
- IBP, Informações Básicas Sobre Materiais Asfálticos. 7ª ed., IBP/Comissão do Asfalto. Rio de Janeiro, 1999.
- INFANTE, A. S. F. et al. Analisis de un asfalto modificado con icopor y su incidencia en una mezcla asfaltica densa en caliente. **REVISTA INGENIERIA E INVESTIGACION**, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, v. 27, n. 3, p. 5 – 15, Dezembro 2007. ISSN 0120-5609. Disponível em: <https://www.redalyc.org/pdf/643/64327302.pdf>. Acesso em: 07/04/2020.
- LEITE, L. F. M. **Estudos de Preparo e Caracterização de Mistura Asfálticas Modificados por Polímero**. Rio de Janeiro: Instituto de Macromoléculas (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999. 267 p. Tese (Doutorado).
- LEITE, L. F.M., BITTENCOURT, C. P., NASCIMENTO, L. A. H. **Efeito do ácido polifosfórico no desempenho dos ligantes rodoviários**. In: XVIII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes. Florianópolis, 2004.

MOREIRA, Luiz Fernando B.; GONZALEZ, Gaspar; LUCAS, Elizabete F. Estudo da interatividade entre macromoléculas asfálticas e compostos estabilizantes: LCC e Cardanol. **Polímeros**, São Carlos, v. 8, n. 3, p. 46-54, 1998. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14281998000300007&lng=en&nrm=iso>. access on 10 Apr. 2020. <https://doi.org/10.1590/S0104-14281998000300007>.

NEGRÃO, D. P. **Estudo de asfaltos modificados por polímeros do tipo RET para aplicações em pavimentos**. 2006. 179 p. Dissertação (Engenharia de Transporte) — Universidade de São Paulo. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3138/tde-09032007-170249/publico/TeseDouglasPolcaroNegrao.pdf>. Acesso em: 19/02/2020.

NTA - NOVAS TÉCNICAS DE ASFALTOS. **NTAFLEX 50/65**. 2015. Disponível em: <http://www.nta-asfaltos.com.br/ntaflex-50-65>. Acesso em: 09/06/2020.

PAMPLONA, T. F. **Efeito da adição de ácido polifosfórico em ligantes asfálticos de diferentes fontes**. 2013. Dissertação (Mestrado) — Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

PEREIRA, G. D. S. **Estudo da interação química e do comportamento reológico de asfaltos modificados por terpolímero de etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila e ácido polifosfórico**. 2016. 158 p. Dissertação (Engenharia Química) — Universidade Estadual De Campinas.

PETROBRAS. **Asfalto**: Informações Técnicas. [S.l.], 2009. Disponível em: <<http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/manual-de-asfalto.pdf>> Acesso em: 10/03/2020.

PIZZORNO, B. de S. **EFEITO DO SOLVENTE E DA TEMPERATURA NA MORFOLOGIA SUPERFICIAL DO CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO**. 2010. 120 p. Dissertação (Engenharia Metalúrgica) — Universidade Federal do Rio de Janeiro. Disponível em: <http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe_m/BiancaDeSousaPizzorno.pdf>. Acesso em: 10/03/2020.

ROSA, A. P. G. et al. Análise comparativa entre asfalto modificado com borracha reciclada de pneus e asfalto modificado com polímeros. **Teoria e Prática na Engenharia Civil**, Mato Grosso, n. 20, p. 31 – 38, Novembro 2017. Disponível em: http://www.editoradunas.com.br/revistatpec/Art4_N20.pdf. Acesso em: 24/03/2020.