

Efeito da Radiação Ultra-Violeta no Envelhecimento do Concreto Betuminoso Usinado a Quente

Maria de Fátima Amazonas de Sá Araújo
Vanessa de Freitas Cunha Lins

1. INTRODUÇÃO

Dentre as camadas componentes de um pavimento flexível, o revestimento asfáltico é o que sofre o maior impacto das cargas solicitantes. Até meados dos anos 70, as refinarias processavam petróleos de origem definida, freqüentemente a partir de petróleo venezuelano de reconhecida qualidade para a fabricação de ligantes asfálticos. Tal fato garantia a qualidade e a homogeneidade do ligante asfáltico. A partir dessa época, praticamente universalizou-se o processo de misturas de petróleos de variadas origens e diferentes processos de refino, além da extração de quantidades maiores de frações nobres, gerando asfaltos consistentes, posteriormente corrigidos pela adição de gasóleo para obter o enquadramento da consistência. Todos estes fatos podem gerar o que se tem denominado de "heterogeneidade" dos ligantes asfálticos (Pinto, 1991).

O ligante asfáltico é o principal material aglutinante utilizado nos revestimentos de pavimentos no Brasil e sofre o processo de envelhecimento durante a sua usinagem, aplicação e

vida útil. Esse fenômeno possui várias causas, sendo a principal delas a oxidação, cujo efeito, entre outros, é o aumento de consistência do ligante asfáltico. O aumento exagerado desta consistência, principalmente em condições de tráfego pesado, pode diminuir significativamente a vida útil do revestimento.

O envelhecimento do ligante asfáltico por ação dos raios UV é um dos fatores responsáveis pela diminuição da sua vida útil. Isso é mais relevante no Brasil, tendo em vista o nível de insolação a que somos submetidos devido à latitude. A compreensão deste fenômeno é importante para que se possa reduzir este envelhecimento, seja modificando a composição química do CAP, através de aditivos que possam mitigar o problema ou de procedimentos na operação das usinas de asfalto.

A pesquisa foi desenvolvida com o cimento asfáltico de petróleo – CAP 20 fornecido pela Refinaria Gabriel Passos em Betim/MG, em abril de 2005, coletado pelo Laboratório de Materiais, tendo sido certificado pelos documentos números 1105-05 G. e 2412-05 S.

Os ensaios de intemperismo em câmara weather-O-meter, nos quais os corpos de prova de CBUQ (Concreto Betuminoso Usinado a Quente) foram expostos à radiação de xenônio, foram executados no Laboratório de Polímeros da FIAT Automóveis–unidade Betim. O ensaio de avaliação da degradação foi a cromatografia por permeação em gel, GPC, que determina a massa molar de materiais, realizada no Departamento de Química da UFMG e o de Raio X pelo CDTN.

Estudos mais aprofundados dos CAPs no campo da modelagem molecular (MURGICH et al., 1995), identificaram a presença de duas estruturas principais em sua constituição: os asfaltenos e os maltenos.

De uma maneira geral, rotula-se como asfalteno uma substância aromática de alto peso molecular, comumente encontrada no petróleo, sendo insolúvel em n-heptano. É esta insolubilidade que os distingue dos maltenos. Ambos, no entanto, são solúveis em benzeno, clorofórmio e dissulfeto de carbono (MOORE et al, 1965).

O envelhecimento do Ligante Asfáltico pode ser definido como sendo o processo de endurecimento que o CAP sofre durante a usinagem, estocagem, aplicação e em serviço, responsável pela alteração de suas características físicas, químicas e reológicas que causam um aumento na sua consistência. Assim como outras substâncias, o CAP oxida quando em contato com o ar. Os grupos polares oxigenados tendem a associar-se, formando micelas de alto peso molecular e, como consequência, ocorre um aumento da sua viscosidade. Essas transformações resultam em moléculas maiores e mais complexas que tornam o ligante mais duro e menos flexível (TONIAL, 2001).

O grau de oxidação depende fortemente da temperatura, tamanho da superfície e tempo de exposição ao ar e da espessura da película do ligante asfáltico. Para cada 10°C de aumento na temperatura do ligante, a taxa de oxidação dobra.

O envelhecimento do ligante asfáltico do revestimento ocorre em três etapas: a primeira, durante o processo de usinagem, representa 60% do envelhecimento total sofrido pelo ligante; a segunda, durante a estocagem (não é comum nas usinas brasileiras), transporte, espalhamento e compactação, representando aproximadamente 20% do envelhecimento total sofrido pelo ligante; na terceira etapa, o envelhecimento ocorre durante a vida útil do revestimento devido à ação do meio ambiente e represen-

ta 20% do envelhecimento total do ligante (WHITEOAK, 1990).

Ainda segundo WHITEOAK, 1990, são quatro os principais mecanismos responsáveis pelo envelhecimento do ligante asfáltico:

- a) **Oxidação** – como outras substâncias orgânicas, o ligante asfáltico oxida lentamente na presença de oxigênio. Durante o processo de usinagem, o ar, a grande superfície específica dos agregados e as altas temperaturas propiciam a oxidação;
- b) **Perdas de voláteis** – depende diretamente da temperatura e da condição de exposição. A perda é menor em ligantes asfálticos puros, uma vez que tem baixo teor de voláteis;
- c) **Endurecimento físico** – é atribuído à reordenação de moléculas e à cristalização de parafinas; ocorre à temperatura ambiente e é um fenômeno reversível;
- d) **Endurecimento exsudativo** – é consequência da migração dos componentes oleosos que exsudam do ligante asfáltico para dentro do agregado mineral. Depende da tendência de exsudação do ligante e da porosidade do agregado.

A configuração interna da estrutura de um ligante asfáltico é predominantemente determinada pela constituição química das espécies de moléculas presentes. Análises elementares de ligantes asfálticos oriundos de diferentes óleos crus,

mostram que a maior parte dos ligantes contém de 82-88% de C, e heteroátomos como S, O, e N.

Um dos fatores, segundo Mirza & Witczak (1995), que afetam o envelhecimento do ligante, é a sua composição inicial. Historicamente, os cimentos asfálticos são classificados por especificações baseadas em faixas de valores de consistência a uma ou mais temperaturas, devido à maior facilidade de medir propriedades físicas em comparação às propriedades químicas. A classificação dos ligantes asfálticos por propriedades físicas não é totalmente precisa, uma vez que mesmo que tenham os mesmos valores de viscosidade, podem ter composições químicas totalmente diferentes, devido às diferentes fontes de óleo cru, processos de refino e nível de aditivos presentes.

Tonial (2001) afirma que durante o processo de envelhecimento ocorre normalmente uma diminuição do teor dos aromáticos, que se transforma em resina, que, por sua vez, tem parte transformada em asfaltenos. Ao final do processo, ocorre uma diminuição dos aromáticos e um aumento no teor dos asfaltenos, com pequena ou nenhuma variação do teor dos saturados e resinas.

Bell & Sosnovske (1994) acreditam que a análise do envelhecimento do ligante asfáltico de forma isolada, sem levar em conta o tipo de agregado que está sendo utilizado para a confecção da mistura asfáltica, não é adequada e nem suficientemente representativa. Após estu-

darem o envelhecimento de trinta e duas diferentes combinações de quatro tipos de agregados e oito tipos de ligantes asfálticos, chegaram a resultados que mostraram que os agregados têm considerável influência no envelhecimento.

2. METODOLOGIA

As amostras de CAP fornecidas pela Refinaria Gabriel Passos foram previamente caracterizadas, segundo os testes padrão da refinaria e se encontravam em conformidade com as normas. As amostras foram submetidas a processo de envelhecimento segundo a norma ASTM D 2872 (RTFOT – Rolling Thin Film Oven Test), para simular o envelhecimento no processo de usinagem e, em seguida, submetidas à análise usando-se GPC (Gel Permeation

Chromatography – Cromatografia por Permeação em Gel).

Para se avaliar o envelhecimento por ação das intempéries, foram moldados corpos de prova de Concreto Betuminoso Usinado à Quente, CBUQ, utilizando o mesmo CAP, no Laboratório de Asfalto do DER/MG (Departamento de Estradas de Rodagem do Estado de Minas Gerais). Os corpos de prova foram feitos para simular a capa de CBUQ utilizada no trecho próximo à cidade de Juiz de Fora, usando os mesmos agregados, granulometria e espessura (Relatório 191/2005), Brita 1 proveniente da Pedreira Santa Mônica (gnaisse), Brita 0 (gnaisse), proveniente da Pedreira Sul, Pó de Pedra (gnaisse) proveniente da Pedreira Santa Mônica e areia do Areal Manchester.

Os materiais betume, areia, brita e pó de pedra, constituintes do concreto betuminoso usinado a quente, CBUQ, foram analisados, usando-se difratometria de raios-X pelo método do pó, empregando-se um difratômetro de raios-X de fabricação Rigaku, modelo Geigerflex, semi-automático e tubo de raios-X de cobre. As condições de operação do difratômetro de raios-X foram fator de escala (8x10³), constante de tempo (0,5s), velocidade do registrador (40mm/mim), velocidade do goniômetro (8°2 θ /min), intensidade de corrente (30mA) e tensão (40KV).

A identificação de fase cristalina foi obtida por comparação do difratograma de raios-X da amostra com o banco de dados da ICDD – International Center for Diffraction Data / Joint Committee on Powder

Tabela 1 – Resultados da análise usando-se a difração de raios-X do betume, areia, brita e pó de pedra constituintes do CBUQ

AMOSTRA	FASE CRISTALINA IDENTIFICADA			
	PREDOMINANTE (>30%)	MAIOR (<30%)	MENOR (<10%)	MINORITÁRIA (<3%)
CBUQ	Quartzo	Albita	Microclina Moscovita	Hematita Magnetita
Betume	Albita Quartzo	Microclina	-	Magnetita Moscovita
Areia	Quartzo	-	Gibbsita, Microclina, Moscovita	Albita, Espinélio, Hematita, Magnetita
Brita	Albita Quartzo	Microclina	Biotita	Ilmenita, Moscovita, Magnetita
Pó de pedra	Albita Quartzo	Microclina	Biotita	Clorita, Gibbsita, Hematita, Magnetita, Moscovita

Tabela 2 – Resultado das análises GPC das amostras de ligante asfáltico (CAP), asfalto submetido a testes RTFOT, e amostras de asfalto antes e após ensaio de intemperismo

IDENTIFICAÇÃO	AMOSTRA		PESO MOLECULAR MÉDIO PONDERAL MW
ASFAL.D07	CAP		22760
ASFAL.D01	Após	RTFOT	33877
ASFAL.D02	CBUQ	0H	33048
ASFAL.D03	CBUQ	500H	33292
ASFAL.D04	CBUQ	1000H	30738
ASFAL.D05	CBUQ	1500H	30911
ASFAL.D06	CBUQ	2000H	28142

Diffraction Standards – JCPDS (Sets 01 – 50; 2000).

As amostras de CBUQ foram, então, expostas em câmara de intemperismo Weather-O-meter da FIAT (unidade Belo Horizonte) durante 500, 1.000, 1.500 e 2.000 horas. Após os testes de intemperismo artificial, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios de cromatografia por permeação em gel por exclusão de tamanho, GPC.

Um cromatógrafo líquido Shimadzu foi utilizado, com concentração de 100 mg material/ml tolueno, coluna GPC-804 300 x 8 mm (Shimadzu). Foi usado o padrão de poliestireno.

Para o cimento asfáltico de petróleo, usou-se a fase móvel de tetrahidrofurano, fluxo de 1,0 ml/min, detector de ultra-violeta a 500 nm e volume de injeção de 20 ul.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE E MATERIAIS DO CIMENTO BETUMINOSO USINADO A QUENTE

A Tabela 1 apresenta as fases

cristalinas identificadas, usando-se a difração de raios-X do betume, areia, brita e pó de pedra constituintes do Concreto Betuminoso Usinado a Quente.

3.2 ESTUDO DO PROCESSO DE ENVELHECIMENTO SOBRE A MISTURA ASFÁLTICA ATRAVÉS DA CROMATOGRAFIA.

A Tabela 2 e a Figura 1 apresentam os resultados das análises usando-se cromatografia de permeação em gel das amostras de ligante asfáltico (CAP), asfalto submetido a testes RTFOT, e amostras de asfalto antes e após ensaio de intemperismo.

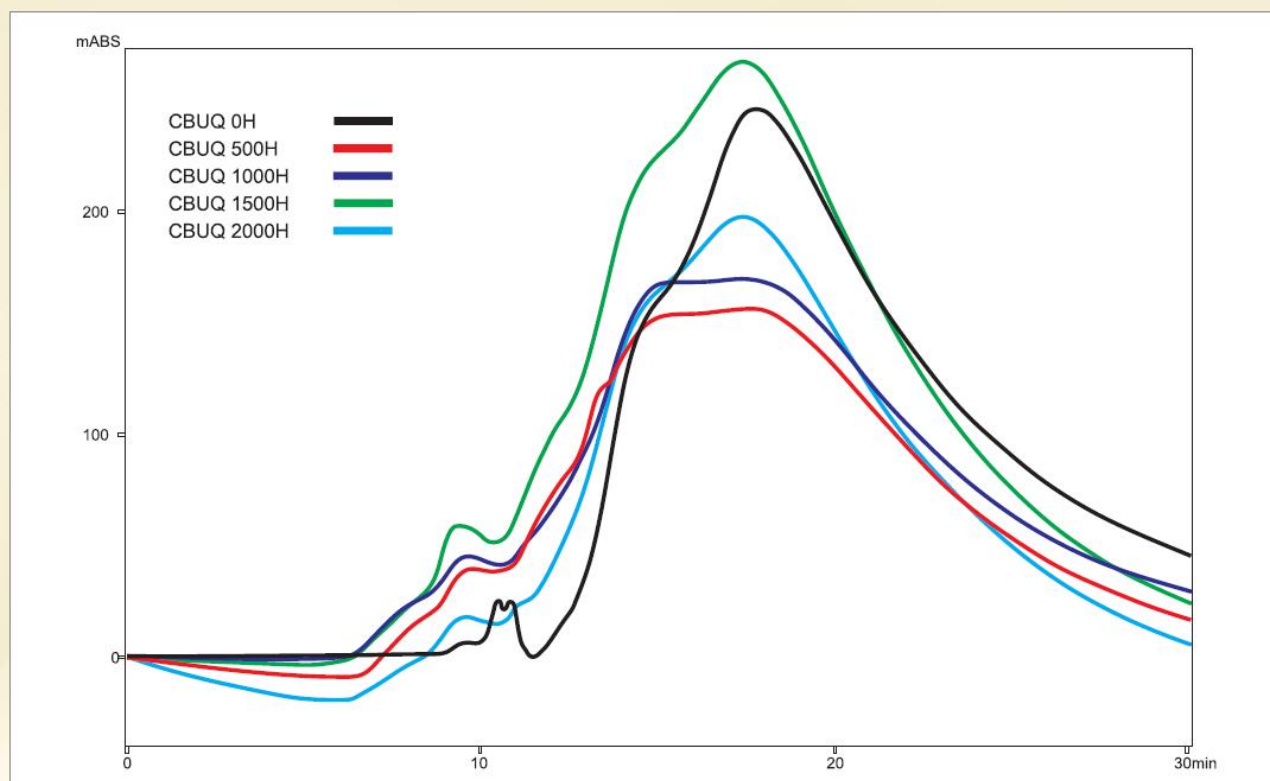
Os resultados de cromatografia por permeação em gel demonstraram uma tendência de redução da massa molar do asfalto, principalmente após ensaio durante 2.000 horas de exposição na câmara com radiação de arco de xenônio.

De uma forma simplificada, os asfaltos podem ser considerados uma dispersão coloidal de partículas de asfaltenos em um meio oleoso denominado malteno, formando

uma dispersão coloidal. A oxidação do CAP se efetua através da produção de radicais livres que geram hidroperóxidos, produtos intermediários como cetonas, álcoois, ácidos, fenóis, aldeídos e produtos finais, os asfaltenos (LEITE, 1999). Geralmente, o envelhecimento causa o aumento da fração de asfaltenos e o endurecimento do asfalto. Como o resultado obtido usando-se cromatografia de permeação em gel foi o de redução da massa molar, não foi identificado o aumento na fração de asfaltenos. O processo de degradação após 2.000 horas em câmara de arco de xenônio, parece se encontrar na etapa de produção de produtos intermediários, como cetonas, álcoois, de menor massa molar. Provavelmente, houve a formação de grupos polares oxigenados que ainda não se associaram, para formar as micelas de alto peso molecular e levar ao aumento da massa molar e da fração de asfaltenos, com o consequente endurecimento do material e nucleação de trincas.

Uma outra explicação para o re-

Figura 1 – Resultado das análises GPC das amostras de ligante asfáltico (CAP), asfalto submetido a testes RTFOT, e amostras de asfalto antes e após ensaio de intemperismo



sultado obtido pode ser a ocorrência de cisão das moléculas devido à radiação e ao longo tempo de exposição do teste, o que não impediria que ocorresse uma etapa posterior de associação de grupos polares das moléculas e aumento do teor de asfaltenos como citado acima.

4. CONCLUSÃO

As amostras de concreto betuminoso usinado a quente após exposição em câmara com radiação de arco de xenônio, apresentaram alterações visíveis em sua superfície como trincas e manchas brancas.

Os resultados de cromatografia por permeação em gel demonstraram uma tendência de redução da

massa molecular do asfalto, principalmente após ensaio durante 2.000 horas de exposição na câmara com radiação de arco de xenônio.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bell, C.A. & SOSNOVSKE, D., 1994, Aging: Binder Validation. Strategic Highway Research Program, National Research Council (SHRP-A-384), Washington-DC.
- MIRZA, M. W. & WITCZAK, M. W., 1995, Development of a Global Aging System for Short and Long term Aging of Asphalt Cements, Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists, AAPT, vol. 64, vol 74 pg 393-430.
- LEITE, LENI F.M., 1999, Estudos de Preparo e caracterização de Asfaltos Modificados por Polímero. Tese de Doutorado, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ
- PINTO, S., 1991, Estudo do comportamento à Fadiga de Misturas Betuminosas e Aplicação na Avaliação Estrutural de Pavimentos. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro/RJ.
- TONIAL, I. A., 2001, Influência do Envelhecimento do Revestimento Asfáltico na Vida de Fadiga de Pavimentos. Tese de MSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro/RJ
- WHITEOAK, D., 1990, Shell Bitumen Handbook. SHELL, Inglaterra.

Maria de Fátima Amazonas de Sá Araújo é Eng^a Civil, Chefe de Serviço de Aeroportos da Diretoria de Engenharia do DER/MG

Vanessa de Freitas Cunha Lins é Eng^a Química, D.Sc., Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície, Universidade Federal de Minas Gerais