

ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE MINERAIS BASÁLTICOS E ASFALTENOS E CIMENTOS ASFÁLTICOS NA PRODUÇÃO DE ASFALTO

R. C. C. RIBEIRO^{1,2}, J. C. G. CORREIA¹, P. R. SEIDL², & A. MIDDEA¹

1. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) – Av Ipê, 900, Cidade da Ilha do Fundão, Cep 21941-590, Rio de Janeiro – RJ, E-mail: rcarlos@cetem.gov.br, jguedes@cetem.gov.br, amiddea@cetem.gov.br
2. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (EQ/UFRJ), Cidade Universitária, Ilha do Fundão, 21949-900, Rio de Janeiro, Brasil, E-mail: pseidl@eq.ufrj.br

Agregados minerais basálticos são largamente empregados em pavimentação, juntamente com cimentos asfálticos (CAPs), estes apresentam em sua composição asfaltenos e maltenos. Os asfaltenos representam a fração insolúvel em heptano, mas solúvel em tolueno, composta de sistemas aromáticos condensados, anéis naftênicos, cadeias parafínicas e heteroátomos. Segundo o DER, agregados, como os minerais basálticos, constituem um dos principais componentes da pavimentação rodoviária, tendo como principais finalidades manter a estabilidade mecânica e suportar o peso do tráfego. O objetivo deste trabalho é estudar o grau de adesão de CAPs de diferentes refinarias com um mineral basáltico, propondo critérios para ranquear o seu comportamento. Para tal proposta, utilizamos a seguinte metodologia: os agregados minerais basálticos serão caracterizados por meio de ensaios de análise granulométrica, densidade real e aparente, absorção de água, abrasão Los Angeles, lameralidade e angularidade. Os ligantes serão caracterizados segundo as especificações da ANP para se obter a viscosidade, o ponto de amolecimento, a perda em massa (envelhecimento) e ductilidade. O ensaio mecânico de resistência à tração indireta será realizado para que se possa obter um ranqueamento dos asfaltos produzidos. Por fim os asfaltenos serão extraídos dos CAPs sendo estudada a adsorção dos mesmos com os minerais e dos cimentos asfálticos com os minerais. Os resultados de caracterização indicaram adequação dos agregados minerais basálticos e dos ligantes para fabricação do asfalto, segundo as normas do DNER, comprovando o a aplicação industrial deste mineral. Obteve-se um ranqueamento desses asfaltos de acordo com a resistência à tração. Esse ranqueamento foi confirmado quando se estudou a interação entre os cimentos asfálticos isolados e o mineral. Porém, observou-se que a resistência à tração está relacionada diretamente com adsorção dos asfaltenos com o mineral, pois quando extraídos e analisados isoladamente, apresentaram maiores valores de adsorção, indicando que a presença dos maltenos (outro componente do CAP) prejudica a interação com o mineral.

PALAVRAS-CHAVE: Asfalto, Asfaltenos, Basalto, Minerais industriais.

ÁREA TEMÁTICA: Minerais Industriais

INTRODUÇÃO

A especificação brasileira (EB-78) do Instituto Brasileiro do Petróleo (IBP) e da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), IBP/ABNT-EB-78, define o cimento asfáltico de petróleo como o asfalto obtido especialmente para atender as qualidades e consistências próprias para uso direto na construção de pavimento, tendo uma penetração a 25°C entre 5 e 300 decímetros de milímetro sob uma carga de 100 gramas, aplicada durante 5 segundos (JOHN *et al*, 2000).

Os CAPs surgem durante a destilação do petróleo, e constituem o resíduo da torre de destilação à vácuo. Por meio da inserção de petróleo pré-aquecido na torre de destilação, e o aquecimento do mesmo a uma temperatura entre 300° e 350°C, separa-se as gasolinas e os gasóleos do restante que é o CAP, ou seja, a sobra da destilação (JOHN *et al*, 2000).

A consistência do CAP de petróleo é sólida ou semi-sólida, a temperatura ambiente e sua composição consiste numa predominância absoluta de betumes, onde se encontram duas fases distintas: os asfaltenos e os maltenos ou resinas (JOHN *et al*, 2000).

Os pesquisadores postulam, como estrutura dos asfaltenos, um núcleo poliaromático condensado que sustenta substituintes alquílicos e hidroaromáticos contendo heteroátomos. É uma estrutura com características macromoleculares, apresentando peso molecular entre 1.000 a 10.000 Daltons (BESTOUGEFF e BYRAMJEE, 1994).

Os maltenos ou resinas formam um grupo de compostos heterorgânicos de alto peso molecular, que correspondem ao maior percentual na composição dos cimentos asfálticos. São constituídos de 80-95% de carbono e hidrogênio. Enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais normalmente se apresentam na estrutura. São semilíquidos ou quase sólidos a temperatura ambiente, apresentando coloração variando do marrom escuro ao preto, com massa específica em torno de 1 e peso molecular entre 500 e 2000 daltons.

A adsorção de asfaltenos e maltenos sobre superfícies sólidas ou partículas minerais acontece por meio da interação dos grupos polares de suas moléculas, com os grupos polares da superfície sólida. Na produção de óleo de xisto pelo processo PETROSIX, acontece a formação de borras de rejeito contendo partículas minerais que retêm até 16% de óleo firmemente aderido às partículas sólidas.

A capacidade de adsorção desses compostos em superfícies minerais é amplamente aproveitada na formação do asfalto, uma vez que o cimento asfáltico é o responsável pela ligação com os agregados minerais durante sua compactação.

Em estradas e rodovias há geralmente até quatro camadas de rochas britadas, sendo a camada mais externa composta por agregados minerais adsorvidos com cimento asfáltico. Denomina-se assim o pavimento asfáltico (DNER).

O pavimento é uma estrutura em camadas construída sobre uma fundação, denominada de subleito. De modo geral, as camadas mais próximas da superfície têm melhores características e custos mais elevados. Do ponto de vista estrutural a camada mais importante é a base. Sobre ela, para suportar os efeitos destrutivos do tráfego e das intempéries, está o revestimento ou camada de rolamento. Abaixo da base, como transição ao subleito, pode haver uma sub-base e/ou um reforço do subleito.

Um dos defeitos que pode ocorrer em um pavimento é o deslocamento das camadas inferiores de agregados, acarretando desalojamento das partículas dos agregados do pavimento, afetando as superfícies da rodovia, levando à ocorrência de desprendimentos da camada mais externa, rachaduras, depressões e trincas, levando à deterioração completa do pavimento como ilustrado na figura 01(ASPHALT INSTITUTE, 1995).



Figura 01: Exemplo de um possível problema em um pavimento

Baseado nestes problemas, o objetivo principal deste trabalho é estudar a adsorção entre diferentes cimentos asfálticos brasileiros, e seus constituintes, maltenos e asfaltenos, com um agregado mineral da região de São Carlos – SP, a fim de se produzir um asfalto de melhor qualidade.

DESENVOLVIMENTO

Segundo LEITE *et al* (2002), São Paulo é o estado que mais consome cimentos asfálticos para pavimentações no Brasil (cerca de 45% do mercado). Sendo assim, o agregado mineral selecionado foi o basalto proveniente das pedreiras Bandeirantes Ltda, localizadas na zona rural de São Carlos – SP. A amostragem era constituída por cerca de 300 kg de brita 1, 300 kg de pedrisco, 300 kg de pó de pedra e 300 kg de areia.

Quanto aos cimentos asfálticos, utilizou-se quatro diferentes CAPs 20 provenientes do petróleo nacional, que serão chamados de A, B, C e D.

Extração dos Asfaltenos e Maltenos

O método constituiu em misturar 5g de cimento asfáltico com n-heptano na razão 1:40. A solução foi mantida sob refluxo a 60°C, em aparelhagem Soxhlet, apresentada na figura 3.1, por cinco dias, tempo suficiente para que o solvente se tornasse incolor. Após esse tempo, o material foi retirado da aparelhagem e filtrado, o sólido retido no filtro foi submetido a lavagens com n-heptano. Neste ponto, o solvente foi substituído por tolueno para

extração dos asfaltenos. Em seguida o tolueno foi evaporado em roto-evaporador sob vácuo a uma temperatura de 40°C.

Quanto aos maltenos, estes foram recuperados a partir da evaporação do heptano proveniente da solução residual da extração em Soxhlet, seguindo os mesmos procedimentos utilizados com os asfaltenos.

De posse dos constituintes isolados do cimento asfáltico, preparou-se soluções 0,1% p/v dos mesmos em tolueno, de onde foram retiradas diferentes alíquotas para os ensaios de adsorção.

Ensaio de adsorção

Nos ensaios de adsorção, pesou-se 0,5 g de agregado mineral, que consistia de uma mistura de brita 1, pedrisco, pó de pedra e areia, que foram britados e peneirados (Diâmetro de partícula < 0,149 mm), respeitando as normas de dosagem Marshall estabelecidas pelo DNER (DNER ME 043/95), que foram colocados em 10 tubos de centrifuga. A cada tubo adicionou-se 25 mL de uma solução de concentração específica, sendo elas: 0,0005; 0,001; 0,0015; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,0125; 0,015 e 0,02 mg/L. A seguir, os tubos foram agitados em mesa agitadora Shaker, marca Ika Labortechnik, modelo HS501 digital, durante quatro horas e 200 r.p.m.. Após esse período o material foi centrifugado durante 30 minutos a 3000 r.p.m, em centrifuga marca FANEM, modelo 209. Cada material sobrenadante foi analisado em espectrofotômetro de Ultravioleta - visível, em comprimento de onda fixo em 402 nm.

Com isso, pôde-se obter os valores de absorvância após a adsorção com os agregados minerais. De posse destes valores pôde-se obter os valores das concentrações finais e conseqüentemente das adsorções que cada CAP ou seu constituinte teve com o agregado mineral. Com esse experimento se foi possível classificar qual dos constituintes do cimento asfáltico, asfalteno ou malteno, exerceu maior influência na adsorção com os agregados, bem como indicou qual dos cimentos asfálticos foi o mais adequado para formação de um asfalto de melhor qualidade para o agregado em estudo.

Confeção dos corpos de prova de asfalto e ensaio LOTTMAN

No processo de confecção dos corpos de prova de asfalto, fez-se necessário previamente verificar a adequabilidade dos agregados minerais, segundo as normas estabelecidas pelo DNER, por meio de ensaios de granulometria, abrasão pelo método Los Angeles e angulosidade.

O ensaio de granulometria utilizou-se 2.500g de agregado graúdo (pedrisco ou brita). A classificação granulométrica foi realizada a seco, por meio da separação das frações numa série de dez peneiras, marca Granutest, variando de 1/2" a 200 malhas tipo Tyler (1/2", 3/8", 4 #, 8 #, 16#, 30 #, 50 #, 80 #, 100 #, 200 #). A torre de peneiras foi agitada mecanicamente por 10 minutos. Após esse tempo, o material retido em cada peneira foi pesado para que se pudesse

calcular a distribuição granulométrica do agregado graúdo. A mesma análise foi repetida para os agregados miúdos (areia e pó de pedra), porém a quantidade de material utilizada foi de 1.000g.

O ensaio de abrasão utilizando o método Los Angeles foi realizado em um moinho de bolas, marca Electra Motors Dresser, modelo 8E-64300 OJ, onde somente 2500 g dos agregados graúdos foram utilizados. O equipamento ficou em operação a 500 r.p.m., durante 40 minutos. Após esse período todo material foi peneirado (# 4 ou < 2 mm), sendo o retido na peneira lavado, seco e pesado. O valor da abrasão, corresponde ao percentual de finos gerados.

Para o ensaio de angulosidade, utilizou-se apenas os agregados miúdos (areia e pó de pedra), onde 190g dos mesmos foram colocados em um funil com o fundo bloqueado. Quando todo material estava no funil, o fundo foi removido e o material espontaneamente caiu em um tubo cilíndrico de volume conhecido (V). Todo excesso em cima do tubo foi retirado e o material dentro do tubo foi pesado obtendo-se assim o valor espontâneo de agregado que caiu no tubo sem compactação (F). Para se calcular o percentual de vazios não compactados (v. n. c.) utiliza-se a fórmula descrita pela equação $\% \text{ v. n. c.} = \frac{V - (F/V)}{V} \cdot 100$.

V

Para confecção de peças de asfalto, utilizou-se o conjunto de agregados minerais da região de São Carlos com os quatro diferentes CAPs utilizados anteriormente. Os corpos de prova de asfalto foram confeccionados e submetidos ao ensaio LOTTMAN, a fim de se obter uma classificação dos diferentes cimentos asfálticos, quanto à resistência à compressão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quanto a extração dos constituintes dos cimentos asfálticos, verificou-se um teor de asfaltenos em torno de 2 e 3% para os CAPs A e C, e entre 4 e 6% para os CAPs B e D.

A Figura 02, apresenta os resultados dos ensaios de adsorção entre CAPs e agregados minerais, onde observa-se uma maior aderência dos CAPs A e C com os agregados, chegando a valores em torno de 4,5 mg/g. Isso ocorre possivelmente devido a similaridade em suas estruturas químicas, uma vez que resultados de análise elementar de C, H, N, S e metais Ni e V com estes CAPs mostraram-se semelhantes, como por exemplo a relação C/H que se apresentou em torno de 0,7 e os teores de oxigênio que apresentaram valores em torno de 1,4%. Esses resultados indicam que os CAPs A e C poderão ser os melhores asfaltos gerados com o agregado mineral em questão. Porém, isso só poderá ser comprovado por meio de ensaios de resistência a tração (LOTTMAN).

Na Figura 03, pode-se observar a interação entre maltenos e agregados minerais. Estes resultados, indicam o mal desempenho de adsorção dos maltenos com os agregados minerais, uma vez que os valores de adsorção não ultrapassaram 0,5 mg/g. Este fato indica que a presença dos maltenos na estrutura dos CAPs, prejudica a adsorção com os agregados minerais, já que quando se analisa o sistema asfaltenos/agregados minerais (Figura 04), observa-se um substancial aumento de adsorção, chegando a valores em torno de 6,8 mg/g para o CAP A.

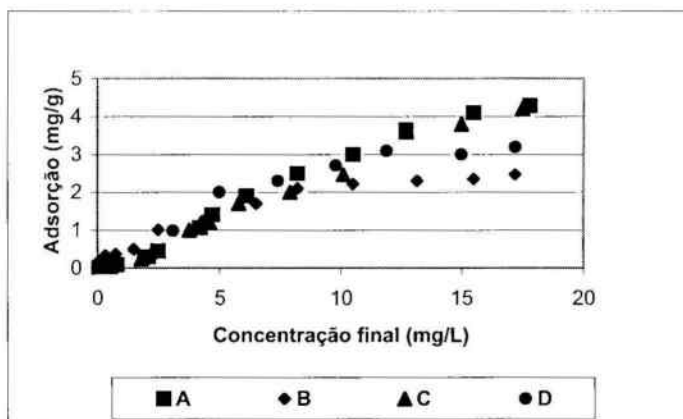


Figura 02 – Adsorção (mg/g) dos diferentes cimentos asfálticos em função da concentração final (mg/L).

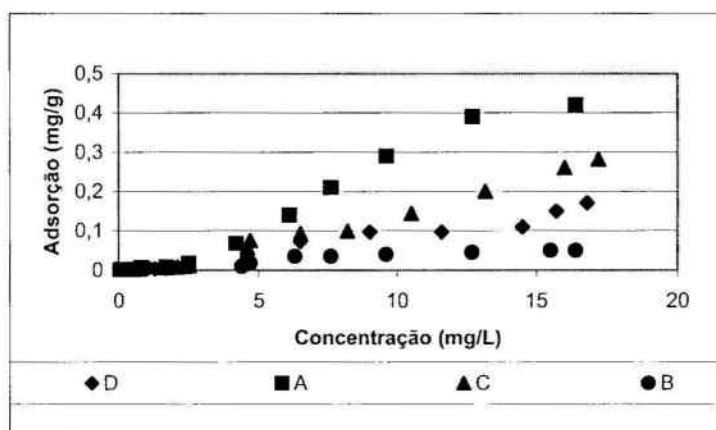


Figura 03 – Adsorção (mg/g) dos maltenos oriundos dos cimentos asfálticos em função da concentração final (mg/L).

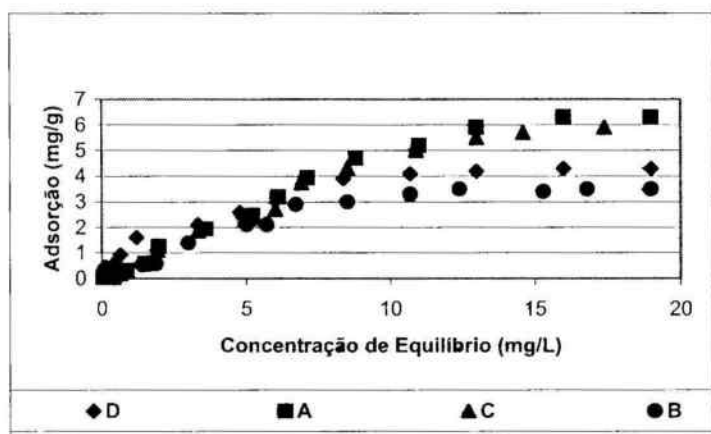


Figura 04 – Adsorção (mg/g) dos asfaltenos oriundos dos cimentos asfálticos em função da concentração final (mg/L).

A tabela 01 apresenta os valores da razão de resistência à tração dos cimentos asfálticos em estudo. Pode-se observar que os CAPs A e C apresentaram os valores adequados com as normas estabelecidas pelo DNER (superior a 80%), indicando serem os mais adequados na formação de um asfalto de boa qualidade com o agregado mineral em questão, sendo que o CAP A apresenta uma maior resistência que os demais. Estes resultados corroboram os estudos de adsorção, que já indicavam os CAPs A e C como os mais adequados.

Tabela 01: Valores de razão de resistência a tração dos cimentos asfálticos.

	A	C	D	B
Razão de Resistência à tração (%)	114,46	104,64	74,54	69,49

Analisando-se os resultados obtidos com os agregados, verificou-se que a distribuição granulométrica apresentou a tendência “escada”, onde a brita 1 apresentou maior retenção nas peneiras iniciais, seguido do pedrisco, pó de pedra e areia. Em relação aos valores de abrasão, verificou-se um valor percentual em tono de 12% para brita e 22% para o pedrisco, indicando a boa resistência desses materiais, uma vez que se observou uma baixa produção de finos, além disso, as normas estabelecidas pelo DNER estipula valores ideais abaixo de 50%, consolidando-se assim os bons resultados obtidos. Quanto aos resultados de angulosidade, verificou-se valores em torno de 40% tanto para areia como para o pó de pedra, indicando a boa compactação que estes agregados poderão realizar quando submetidos a moldagem dos corpos de prova

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que o conjunto de agregados minerais estão adequados para utilização em pavimentação, segundo as normas estabelecidas pelo DNER.

Conclui-se também que o CAP A é o mais adequado para formação de um asfalto de melhor qualidade com os agregados minerais da região de São Carlos. Além disso, verificou-se que os asfaltenos são os responsáveis principais pela adsorção com os agregados minerais na composição do asfalto, sendo os maltenos, constituintes que atrapalham tal interação.

BIBLIOGRAFIA

ASPHALT ISNTITUTE - **Norms for Asphalt Production**. 1995

- BESTOUGEFF, M. A. E BYRAMJEE, R. J. - **Chemical Constitution of Asphaltenes**. In: YEN, T. F., CHILINGARIAN, G. V. Ed: Asphaltenes and asphalts. Elsevier. P: 67-93, (Developements in Petroleum Science, 40A). Amsterdam. 1994.
- JOHN, V. M., VILELA, L. O., WU L. e YUKI, M. A - **Materiais Betuminosos para Pavimentação**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2000.
- LEITE, L. F. M., RIBEIRO, R. C. C., DA SILVA, P. D., A., BORGES, P., e MORÃO, F. -**Comportamento Mecânico de Misturas Asfálticas Quanto ao Deslocamento**. Relatório Técnico - CENPES. Rio de Janeiro. 2002.