INTERCORR 2008
28° Congresso Brasileiro de Corrosão
2nd International Corrosion Meeting
Mar Hotel, Recife / PE • 12 a 16 de maio de 2008

Foto-degradação do concreto betuminoso usinado a quente

Maria de Fátima A S. Araújo[1], Vanessa F. C. Lins [2], Maria I. Yoshida[2], Vany P. Ferraz[3], Daniel M. Andrada[4], Fernando S. Lameiras[5]

Abstract

The asphalt degradation is usually studied considering the effects of temperature and oxygen in the process. Nevertheless, the effect of the solar radiation on the asphalt degradation can be considered very relevant because of the geographical condition of the Brazilian territory. The objective of this work is to investigate the aging of the asphalt due to the xenon radiation, which is similar to the solar radiation. The hot worked bituminous cement was submitted to the weathering testing using a weather-o-meter chamber cycles of 64 minutes of xenon arc radiation and 16 minutes of aspersion of water and radiation exposure under temperature of 60ºC. The sample degradation was evaluated using thermal analysis, Fourier transform infra-red spectroscopy, FTIR, and gel permeation cromatography, GPC. After the weathering testing, the thermal stability of the asphalt mixture diminished. The FTIR results indicated a systematic increasing of the OH and C=O bands comparing with the C-H groups, indicating an oxidation process during the intemperism process. The ratio of the area related to the Si-O-Si/OH groups decreased after the xenon radiation exposition. The results of the gel permeation cromatography showed a trend of reduction of the molecular weight of the bitumen after the sample exposure in the weathering chamber during 2000 hours.

Resumo:

A degradação do asfalto é geralmente estudada considerando-se o efeito da temperatura e do oxigênio no processo. Entretanto, o efeito da radiação solar na degradação do asfalto pode ser considerado bastante relevante devido à condição geográfica do território brasileiro. O objetivo deste trabalho é investigar o envelhecimento do asfalto sob o efeito da radiação de xenônio, cujo espectro é similar ao da radiação solar. O concreto betuminoso usinado a quente, CBUQ, foi submetido a testes de intemperismo em câmara Weather-O-Meter, com ciclos de exposição à radiação de arco de xenônio durante 64 minutos, e exposição à radiação de xenônio e aspersão de água por 16 minutos, à temperatura de 60ºC. A degradação das amostras foi avaliada utilizando-se a análise térmica e as técnicas de espectroscopia na região do infra-vermelho, FTIR, e cromatografia de permeação em gel, GPC. Após o teste de intemperismo, a estabilidade térmica do concreto betuminoso diminuiu. Os resultados de FTIR indicaram um crescimento sistemático das bandas dos grupos OH e C=O em relação às bandas dos grupos C-H, indicando um processo de oxidação durante o ensaio de intemperismo. A razão de área relacionada às bandas dos grupos Si-O-Si/OH diminuiu após exposição à radiação de xenônio. Os resultados da cromatografia de permeação em gel demonstraram uma tendência de redução da massa molar do asfalto, principalmente após exposição das amostras na câmara de intemperismo durante 2000 horas.

Palavras-chave: asfalto, degradação, radiação de xenônio, intemperismo**.**

[1] Mestre, Engenheiro Civil – DEPARTAMENTO DE ESTRADAS DE RODAGEM DE MINAS GERAIS
[2] Doutor, Engenheiro Químico – UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
[3] Doutor, Químico – UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
[4] Químico, Físico – CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA NUCLEAR
[5] Doutor, Físico - CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA NUCLEAR

Introdução

A causa principal da degradação atual da malha rodoviária brasileira é, sem dúvida alguma, a drástica redução do investimento público na conservação das rodovias públicas. Em segundo lugar, coloca-se o excesso de peso por eixo de caminhão, o que é verificado em quase todas as rodovias nacionais que não dispõem de postos de pesagem de veículos (CORTIZO, 2004).

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 principalmente dos raios ultravioleta do sol é um dos fatores responsáveis pela diminuição da sua vida útil. Isso é mais relevante no Brasil, tendo em vista as condições geográficas do país. A compreensão deste fenômeno é muito importante para que se possa reduzir este envelhecimento, seja modificando a composição química do cimento asfáltico de petróleo (CAP), através de aditivos que possam mitigar o problema ou de procedimentos na operação das usinas de asfalto.

Em termos de grupamentos funcionais, o processo de envelhecimento está associado ao aumento do teor de grupamentos carbonilas, hidroxilas e sulfóxidos no CAP, que podem ser identificados usando-se a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, FTIR (HUET, 1988).

Tia et al. (1994) afirmam que a razão da absorbância a 1700 cm^{-1} , correspondente ao grupo C=O, e a 1600 cm^{-1}, correspondente ao grupamento C=C de aromáticos, pode ser usada para expressar o nível de oxidação do ligante asfáltico. O valor alto de razão da carbonila indica alto nível de envelhecimento.

O objetivo deste trabalho é investigar o envelhecimento do asfalto sob o efeito da radiação de xenônio, cujo espectro é similar ao da radiação solar. O processo de degradação do asfalto foi avaliado usando-se análise térmica, espectroscopia no infravermelho e cromatografia de permeação em gel.

Metodologia

Para se avaliar o envelhecimento por ação das intempéries foram moldados corpos de prova de concreto betuminoso usinado a quente, CBUQ, no Laboratório de Asfalto do DER/MG – Departamento de Estradas de Rodagem do Estado de Minas Gerais.

Os ensaios de intemperismo em corpos de prova de CBUQ foram executados nos laboratórios de materiais da FIAT Automóveis – unidade Betim. No Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, CDTN, foram realizadas as análises usando-se espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Os ensaios de cromatografia por permeação em gel e análise térmica foram feitos no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

Intemperismo Acelerado

As amostras de CBUQ foram expostas em câmara de intemperismo marca Atlas CI65 em ciclos de 80 minutos, consistindo de 64 minutos de exposição à radiação e 16 minutos de exposição à radiação e aspersão de água, à temperatura de 60ºC e irradiação à 340 nanômetros, ou 0,35 w/m^2. A potência foi variável de 3500 a 6500 W para manter a intensidade da irradiação. As amostras foram expostas durante 500, 1000, 1500 e 2000 horas.

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

Os reagentes usados foram KBr - *Spectroscopic Grade KBr Powder* (Specac Limited, No. P/N 3610), e $CHCl_3$ - Synth, (№ C106201.BJ33).

Para as medidas de espectroscopia no infravermelho, foi usado o equipamento ABB Bomem, Modelo MB102, e foram obtidos espectros, em unidades de absorbância, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1}, registrados com 64 acumulações de leitura e resolução de 4 cm^{-1}, sobre uma pastilha de KBr ou na forma de um filme fino do ligante asfáltico sobre uma célula de KBr. O cálculo das áreas dos picos foi feito utilizando o programa PeakFit™ da SPSS Inc. nos espectros com correção de linha de base linear.

Posteriormente, devido à dificuldade de se obter uma boa dispersão do ligante no meio de KBr, optou-se pela solubilização da amostra em $CHCl_3$ e em seguida sua deposição, como um filme fino, em uma célula de KBr. Para deposição da amostra solubilizada sobre a placa de KBr, fez-se o gotejamento direto da solução obtida sobre a placa até a obtenção de uma camada fina e homogênea do ligante, que foi seca à temperatura ambiente.

Cromatografia Por Permeação em Gel – GPC

As amostras foram diluídas em tolueno, em uma concentração de 100 mg material/mL. O material foi agitado e centrifugado por 10 minutos a 12000 rpm.

Foi utilizado um cromatógrafo líquido Shimadzu, coluna: GPC-804 300 x 8 mm (Shimadzu) e fase móvel de terahidrofurano, fluxo de 1,0 mL/min, detector de ultra-violeta a 500 nm e volume de injeção de 20 µL do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

Análise Térmica

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada em um equipamento STA 409EP NETZSCH que permite executar simultaneamente as análises TG e DTA (análise térmica diferencial). As amostras de 30 mg foram aquecidas num cadinho padrão de alumina e os experimentos foram efetuados em atmosfera de ar a uma taxa de fluxo de 100 mL. min^{-1}, com razão de aquecimento de $10^oC\ min^{-1}$, da temperatura ambiente até a temperatura de 950^oC.

Resultados

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.

Foram realizadas medidas de espectroscopia no infravermelho, em substrato de KBr, das amostras das misturas asfálticas envelhecidas, e foi verificado em todos os resultados a presença significativa de vibrações possivelmente relacionadas com grupos de sílica.

Assim foram realizadas, separadamente, medidas com amostra de areia, brita e pó-de-pedra, e do ligante CAP, no sentido de verificar quais as bandas são relacionadas com o ligante e com os outros constituintes da mistura asfáltica.

Verificou-se que as vibrações relativas ao ligante estão no intervalo de 4000 a 1300cm^{-1} sendo que o intervalo de frequência mais baixo é relacionado com as vibrações da estrutura de materiais a base de sílica, sendo confirmada pela medida de um padrão de sílica. Entretanto, bandas a 1030 cm^{-1} são relacionadas também aos grupos S=O, que estão presentes no ligante e são também produzidos durante o envelhecimento. As bandas relativas ao grupo S=O estão na mesma faixa de freqüência das bandas dos grupos ν (Si-O-Si). A faixa de freqüência entre 1100 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} é também atribuída aos grupos ésteres C-O, que são um dos produtos de oxidação do ligante asfáltico.

Em uma segunda etapa, foi realizada a extração do ligante, em cada amostra envelhecida, com $CHCl_3$, e aplicada uma camada fina sob a célula de KBr, como um filme fino, e assim realizada a medida novamente no espectrofotômetro no infravermelho, evitando, dessa maneira, a interferência dos materiais a base de sílica.

Em seguida, foi calculada a área das bandas relativas aos grupos CH, C=O e OH, observando-se um crescimento sistemático dos grupos OH e C=O em relação aos grupos C-H, indicando um processo de oxidação, como mostrado na Figura 1.

Observou-se também o aparecimento de vibrações no espectro relacionadas com os grupos de sílica, que diminuem sistematicamente com o processo de envelhecimento (Figura 1), podendo indicar que o processo de envelhecimento estudado possa causar a redução das ligações da sílica com o ligante asfáltico, que parecem ocorrer covalentemente.

Análise usando-se Cromatografia de Permeação em Gel

A cromatografia de permeação em gel indica um aumento na massa molar do ligante asfáltico após usinagem e confecção dos corpos de prova de concreto betuminoso usinado a quente, demonstrando a degradação que ocorre durante o processo de usinagem do material, com o aumento provável da fração de asfaltenos do betume.

Entretanto, os resultados de cromatografia por permeação em gel demonstraram uma tendência de redução da massa molar do betume, principalmente após ensaio durante 2000 horas de exposição na câmara com radiação de arco de xenônio, conforme Tabela 1.

A oxidação do ligante asfáltico 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, 1994). Geralmente, o envelhecimento causa o aumento da fração de asfaltenos, e o endurecimento do asfalto, como observado que ocorreu durante a usinagem e produção do concreto betuminoso usinado a quente (RUAN et al, 2003). Como o resultado obtido usando-se cromatografia de permeação em gel foi o de redução da massa

molar média, não foi identificado o aumento na fração de asfaltenos. O processo de degradação após 2000 horas em câmara de arco de xenônio parece se encontrar na etapa de produção de produtos intermediários, como cetonas, álcoois, de menor massa molar. Os resultados obtidos através de análises por espectroscopia no infravermelho das amostras de asfalto e testes de intemperismo reforçam esta hipótese. Foi relacionada a área integrada no espectro relativo aos grupos CH ,C=O e OH observando um crescimento sistemático dos grupos OH e C=O em relação aos grupos C-H, indicando um processo de oxidação.

Uma outra explicação bastante provável para o resultado obtido pode ser a ocorrência de cisão das moléculas devido à radiação e ao longo tempo de exposição do teste.

Análise Térmica

A Figura 2 apresenta os resultados das análises termogravimétricas e de análise térmica diferencial das amostras de concreto betuminoso usinado a quente após exposição na câmara de intemperismo durante 500, 1000, 1500 e 2000 horas.

O CAP apresentou estabilidade térmica até temperaturas superiores a 300°C, quando começou a perda de massa. A perda de massa foi de 7,40% acima de 380°C; e de 65,24% no intervalo entre 380 e 500°C. Três eventos exotérmicos foram identificados a 386,6°C, 458,5°C e a 592,2°C. A amostra era de material orgânico e não apresentou resíduos após a análise térmica. O CBUQ teve um ganho inicial de massa e apresentou uma perda de 1,29% a 380°C. A perda de massa foi mais significativa a 400°C e temperaturas superiores. Dois eventos exotérmicos foram identificados a 361,6°C e a 499,5°C.

As amostras de CBUQ submetidas a câmara de intemperismo durante 500 a 2000 horas apresentaram ganho de massa de 1 a 5% a 250-300°C e então uma perda no intervalo de 550-575°C. As amostras de CBUQ após exposição na câmara de intemperismo apresentaram redução da estabilidade térmica. Dois eventos exotérmicos ocorreram a 356-363°C e 494-499°C. Em todos os experimentos, o resíduo final foi de aproximadamente 93%.

Conclusões

As amostras de concreto betuminoso usinado a quente após exposição em câmara para ensaio de intemperismo, com radiação de arco de xenônio, apresentaram alterações visíveis em sua superfície como trincas e manchas brancas indicando envelhecimento. As trincas não foram devido à aplicação de carga e tiveram sua origem na superfície, não sendo, portanto, devido à fadiga do revestimento, e foram observadas a partir de 500 horas de exposição à radiação.

Os resultados obtidos através de análises por espectroscopia no infravermelho das amostras de asfalto antes e após os testes de intemperismo indicaram um crescimento sistemático das bandas dos grupos OH e C=O em relação aos grupos C-H, um processo de oxidação.

Os resultados de cromatografia por permeação em gel (GPC) demonstraram que a massa molar do ligante asfáltico aumentou após usinagem e produção do concreto betuminoso usinado a quente. A análise usando-se GPC indicou uma tendência de redução da massa molar do betume, principalmente após ensaio durante 2000 horas de exposição na câmara com radiação de arco de xenônio.

As amostras de concreto betuminoso usinado a quente, após exposição durante 500 a 2000 horas na câmara de intemperismo apresentaram redução da estabilidade térmica.

Referências Bibliográficas

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. **Polymer Degradation and Stability,** Oxford, v. 86, p.275-82, 2004.

HUET, J . Spectrographie infrarouge et composition chimique globale des bitumes em cours dévolution dans des sections routières experimentales- Belgique. Centre des recherches routières 1998

LEITE, L.F.M.; CONSTANTINO R.S.; GONÇALVES, M.L.; AUGUSTO, Jr. F.; SANTOS, A R.; TONIAL, I.A. Utilização da análise térmica na avaliação do desempenho de ligantes asfálticos quanto à suscetibilidade térmica e ao endurecimento a baixas temperaturas. In: ENCONTRO DE ASFALTO DO INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 13, dezembro 1996, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, 1996.

RUAN, V.; DAVISON, R.R.; GLOVER, C.J. The effect of long-term oxidation on the rheological properties of polymer modified asphalts. **Fuel**, Oxford, v. 82, p.1763-73, 2003.

TIA, M.; RUTH, B.; HUANG, S.C.; CHIU, C.T.; RICHARDSON, D. Improved asphalt cement specifications to ensure better performance. Final Report U. F. Project 4910450434012 August 1994, Department of Civil Engineering, College of Engineering University of Florida, 1994.

Tabela 1 – Resultados da análise usando-se GPC do ligante asfáltico antes e após o teste de intemperismo

Amostra	Massa molar (g/mol)
Ligante asfáltico	22760
Concreto betuminoso usinado a quente (CBUQ)	33048
CBUQ após teste de intemperismo (500 horas)	33292
CBUQ após teste de intemperismo	30738

(1000 h)	
CBUQ após teste de intemperismo	
(1500 h)	30911
CBUQ após teste de intemperismo	
(2000 h)	28142

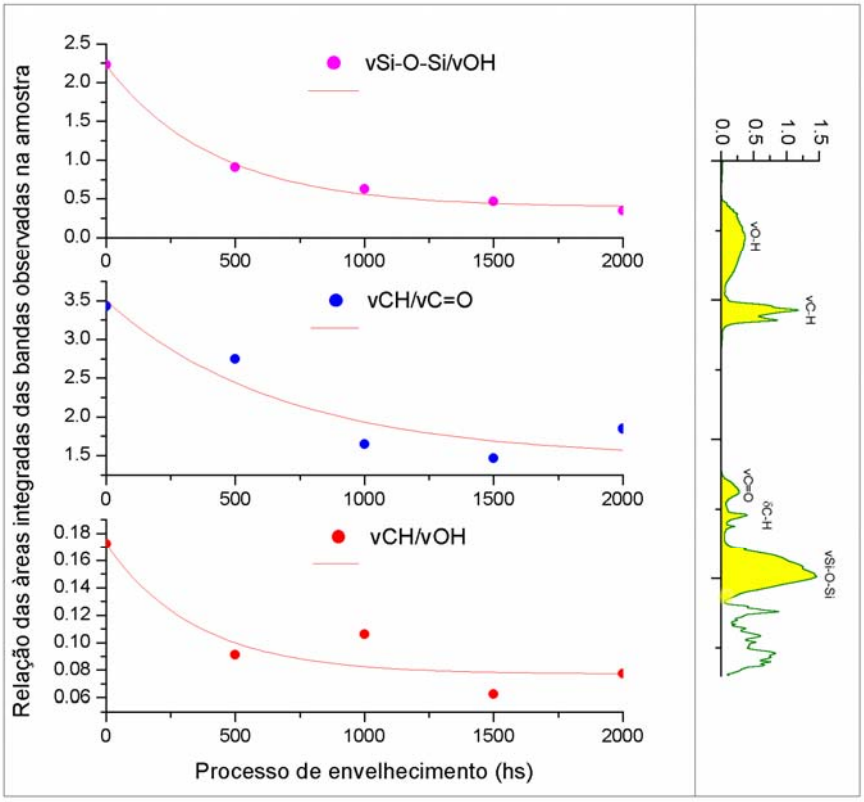

Figura 1 – Relação das áreas das bandas dos grupos Si-O-Si/OH, CH/C=O, e CH/OH da mistura asfáltica extraída em $CHCl_3$, durante o processo de envelhecimento. Região: 400-4000cm^{-1} Baseline: Linear

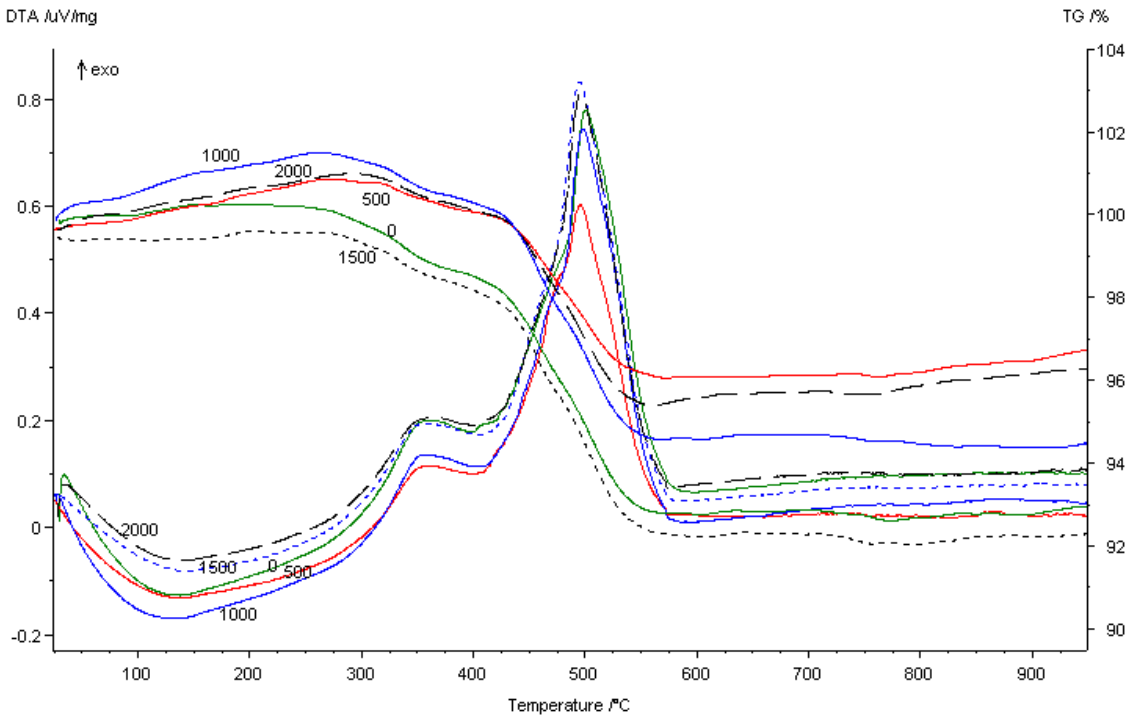

Figura 2 - Curvas TG e DTA superpostas das amostras de CBUQ expostas em câmara de intemperismo durante 500, 1000, 1500 e 2000 horas