



2º Congresso Brasileiro de
P&D em PETRÓLEO & GÁS

2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

CARACTERIZAÇÃO DE BORRACHA DE PNEU MOÍDO E DE ASFALTO MODIFICADO ORIUNDO DE PETRÓLEO BRASILEIRO

Exedito F. dos Santos⁽¹⁾, Judith P. A. Feitosa⁽¹⁾, Jorge B. Soares⁽²⁾ Leni F. M. Leite⁽³⁾

⁽¹⁾ Dep. de Química Orgânica e Inorgânica, ⁽²⁾ Dep. de Engenharia de Transporte
Universidade Federal do Ceará, ⁽³⁾ Centro de Pesquisa da Petrobrás – CENPES
Caixa Postal 12200, Campus do Pici, Fortaleza, Ce, Brasil, CEP 60455-760

judith@dqi.ufc.br, exeditoflavio@uol.com.br

Resumo - Inicialmente foi feito um levantamento do comportamento térmico, composição granulométrica e do teor de elastômero de uma amostra de borracha de pneu moído. Constatou-se resistência térmica da borracha e um teor de elastômero variando de 56 a 68%. O CAP Brasileiro oriundo da Fazenda Alegre, Estado do Espírito Santo foi modificado com 2, 5, 8, 12, 17 e 22% de BPM. O asfalto modificado apresentou menor penetração do que o CAP puro. O asfalto puro e modificado foi envelhecido pelo sistema RTFOT. Foi observado o aparecimento de banda de C=O em consequência da oxidação. No asfalto modificado com 2 e 5% de borracha foi constatado um menor efeito oxidativo do que no asfalto puro, o que sugere maior resistência ao envelhecimento. Análise de viscosidade aparente mostrou que o asfalto puro tem comportamento newtoniano a partir de 150°C. O comportamento pseudoplástico do asfalto modificado aumenta com a concentração de borracha.

Palavras-Chave: asfalto, borracha de pneu

Abstract - Initially it was made an evaluation of the thermal behavior, grain composition and elastomer content of a crumb rubber sample. It was verified a thermal resistance of the crumb rubber and an elastomer content ranging from 56 to 68 %. The asphalt binders were obtained from Brazilian CAP (Fazenda Alegre, State of Espírito Santo) and blended with crumb rubber from 2 to 22 %. The asphalt binder presented smaller penetration than pure CAP. The pure asphalt and binder was aged by the RTFOT system. It was observed a C=O band due oxidation. In the asphalt binder with 2 and 5 % of crumb rubber was verified a smaller effect of the oxygen than in the pure asphalt, which suggests larger aging resistance. Apparent viscosity analysis showed that the pure asphalt has a Newtonian behavior in temperature higher than 150°C, while a pseudoplastic behavior of the asphalt binder increases with crumb rubber concentration.

Keywords: asphalt, crumb rubber

1. Introdução

A malha rodoviária brasileira constitui a principal via de circulação de bens e pessoas do país. Dentre os 1.670.000 km de estradas existentes, apenas 8% são pavimentadas. A grande maioria das rodovias pavimentadas no Brasil são de recobrimento asfáltico (Leite, 1999).

Há cerca de trinta anos foi verificado que a adição de polímeros ao asfalto melhora suas propriedades (Thompson, 1967). Por isso, vem ganhando importância a utilização de asfaltos modificados por borrachas. Existem muitas razões para a substituição do asfalto tradicional pelo asfalto modificado. Dentre elas estão: uso em rodovias com alto volume de tráfego; resistência à formação de trilhas de rodas, ao envelhecimento e à oxidação; aumento da elasticidade; redução de custos de manutenção (Leite, 1999).

1.1. O cimento asfáltico de petróleo

O cimento asfáltico de petróleo (CAP) é uma mistura complexa de várias espécies químicas. Sua estrutura e propriedades são dependentes da temperatura. À temperatura ambiente é de cor preta, pegajoso, semi-sólido e muito viscoso (ASTM D8-55, 1955). Os principais constituintes do CAP são os asfaltenos, os compostos saturados e os aromáticos polares e naftênicos (Corbett, 1984). Portanto o CAP é formado essencialmente por hidrocarbonetos. A Tabela 1 mostra a composição química média dos principais asfaltos (Petersen, 1984). O asfaleno é o mais importante componente do asfalto. É formado de aglomerados de anéis aromáticos e exerce grande influência nas propriedades reológicas do asfalto.

Tabela 1: Composição química média de asfaltos.

Elemento	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)	N (%)	V (ppm)	Ni (ppm)
Teor	84,8	10,4	3,2	0,25	0,68	4 - 1380	0,4 - 109

A Figura 1 mostra a estrutura provável de uma molécula de asfaleno (Corbett, 1984).

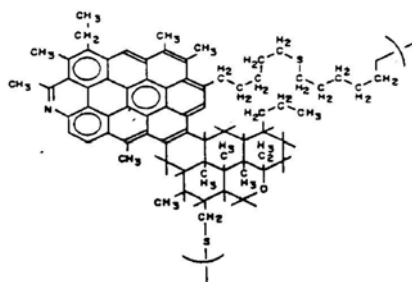


Figura 1: Estrutura provável de uma molécula de asfaleno.

1.2. A borracha de pneu moído

Os pneus são produzidos a partir de elastômeros vulcanizados, aço, fibras e cargas. Os polímeros mais utilizados são as borrachas natural (NR), de butadieno (BR), de estireno-butadieno (SBR), cujas concentrações variam de acordo com o fabricante e com a utilização do pneu. Pneus de caminhão representam 20% do total da frota e carros 80% (Billiter, 1996).

Os pneus inservíveis (PI) são materiais que vem chamando a atenção de ambientalistas e da comunidade acadêmica há muito tempo. Somente nos EUA são produzidos 250 milhões de PI todos os anos, que somados aos anos anteriores, alcança a casa de bilhões de unidades (Billiter, 1996). No Brasil, o montante de pneus/ano colocados no mercado chega a 68 milhões (ANIP, 2000). Atualmente existem espalhados no país cerca de 900 milhões de PI, sendo que somente 50% do total estão descartados de forma adequada (ANIP, 2000).

De acordo com resolução N° 258 de agosto de 1999 os fabricantes de pneus são responsáveis pelo destino final dos seus produtos. Dessa forma, a partir de 2002 para cada quatro pneus fabricados, a empresa deve se responsabilizar pelo destino final de uma unidade. Já em 2004 as empresas deverão recolher 100% dos pneus colocados no mercado (CONAMA, 1999).

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é a obtenção de um CAP modificado pela incorporação de borracha de pneu moído (BPM) com características melhoradas no que diz respeito à elasticidade, às propriedades reológicas e à resistência à oxidação.

3. Parte experimental

3.1. Materiais

Cimento asfáltico de petróleo (CAP) – 50/60 da Fazenda Alegre. Fornecido pela Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste (LUBNOR), Fortaleza, CE.

Borracha de pneu moído (BPM). Fornecido pela *Renovadora de Pneus Matos*, Fortaleza, CE. O material é um subproduto da operação de renovação de pneu.

3.2. A modificação do CAP.

Pela incorporação de 2, 5, 8, 12, 17 e 22 % de BPM de granulometria # 30 mesh. A Figura 2 mostra o sistema. Mistura em baixa cura (Billiter, 1996): 170°C, 60 min (agitação), 300 rpm (velocidade do motor). Motor Viatex, modelo VS 330, manta aquecedora da Quimis, modelo Q-321A26, balão Pyrex de 2000 mL.



Figura 2: Sistema utilizado na modificação do CAP pela incorporação de BPM. Palheta no detalhe.

Procedimento: Pré-aquecimento do asfalto até 110°C em estufa → transferência para o balão → aquecimento até 170°C sob agitação lenta → incorporação gradativa da BPM ao asfalto e agitação lenta → estabilização da temperatura em 170°C e ajuste da rotação do motor.

3.3. Análises

O ensaio de penetração foi realizado de acordo com ASTM D5, para materiais betuminosos. Condições de ensaio: 100 g, 25 ± 0,5 °C e 5 segundos. Utilizou-se um penetrômetro universal da marca Solotest, com divisões em 0,01 mm.

O ensaio de ponto de amolecimento para materiais betuminosos foi baseado na ASTM D36. Utilizou-se um equipamento ISL RB 36.

O ensaio de resiliência foi conduzido de acordo com a ASTM D5329 para materiais betuminosos. Condições de ensaio: 100 g, 25 ± 0,5 °C. Utilizou-se um penetrômetro universal da marca Solotest, com divisões em 0,01 mm.

Utilizou-se o sistema *rolling thin film oven test* (RTFOT) de acordo com a ASTM D 2872 - 97. Condições da oxidação: pressão de 20 psi, fluxo de ar de 4 litros por minuto e temperatura de 163°C. Estufa da marca Despatch.

Os ensaios de reologia foram feitos tendo a ASTM D 4402 como base. Utilizou-se um viscosímetro Brookfield RVDV –II+ Viscometer, aquecimento Thermosel e spindles SC4-27 (10,2 a 30,6 rpm) e SC4-29 (7,5 a 22,5 rpm) para permitir o enquadramento da medida na faixa de torque aceitável (10 a 90%).

O espectro na região do infravermelho foi obtido utilizando-se equipamento da marca *Perkin Elmer Spectrum 1000* do CAP puro e modificado em pastilhas de KBr.

A análise de TGA foi feita em aparelho *Shimadzu TGA-50H*. A massa da amostra foi de ≈ 10 mg, em cadinho de alumínio e atmosfera de He/N₂ (fluxo de 50mL/min). A curva foi obtida pelo aquecimento da amostra até 600°C, numa razão de 10°C/min.

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização dos materiais

A composição e o comportamento térmico da BPM foram determinados. A Figura 3 apresenta curvas de DTG de borracha de pneu de marcas conhecidas e desconhecidas. As curvas de marcas desconhecidas (**d**, **e**, **f**) foram obtidas a partir de amostras aleatorias de um único lote. Observa-se dois eventos nas curvas **a**, **b**, **e** e **f**, um relacionado à borracha natural, ocorrendo em ≈ 380°C e outro atribuído à borracha sintética, situado entre 448 e 470°C (Maurer, 1981). As curvas **c** e **d** apresentam um único evento, em 460°C (borracha sintética) e em 380°C (borracha natural).

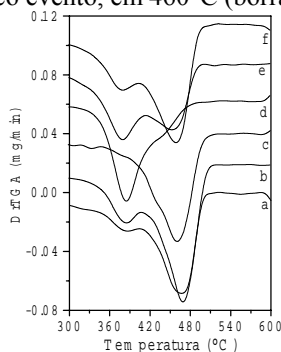


Figura 3: Análises térmicas de pneus: Pirelli (**a**), Michelin (**b**), Goodyear (**c**) e de marcas desconhecidas (**d**, **e**, **f**).

De acordo com as curvas de TGA apresentadas na Figura 3, verifica-se diferentes tipos e concentração de polímeros na BPM. As concentrações de borracha foram obtidas a partir da intensidade do evento verificado em cada amostra. Foi constatado um teor de elastômero na BPM variando de 56 a 68%. A concentração de BN varia de 22 a 39% e de borracha sintética de 22 a 44%.

A Tabela 2 apresenta valores da composição granulométrica e do comportamento térmico da BPM. A amostra foi escolhida aleatoriamente e retrata uma situação específica, já que não existe uma seletividade de tipos e marcas de pneus por parte das empresas renovadoras de pneus no descarte deste resíduo.

Tabela 2. Perfil granulométrico e comportamento térmico da BPM

Granulometria (mesh)	Composição granulométrica (%)	Resíduo em 600°C (%)	Início da decomposição (°C)
4	91	36	194
9	70	37	182
12	59	37	178
16	44	38	193
30	22	37	187
40	12	36	172
80	1,29	37	153
200	0,60	44	95

Constata-se estabilidade térmica em partículas maiores que 80 mesh, com início de decomposição em 172°C. Grãos passáveis em 200 mesh iniciam perda de massa em 95°C, temperatura abaixo de 170°C, na qual se obteve a mistura. Observa-se, em 600°C, um percentual médio de resíduo de matéria inorgânica na BPM de 38%.

O CAP em estudo é classificado por penetração, sendo designado CAP 50/60. O CAP apresenta considerável estabilidade térmica, com início de decomposição em 230°C e teor de resíduo de 17% em 600°C. A Figura 4 mostra o espectro de infravermelho (IV) do CAP, através do qual pode-se identificar principalmente as bandas relativas a hidrocarbonetos.

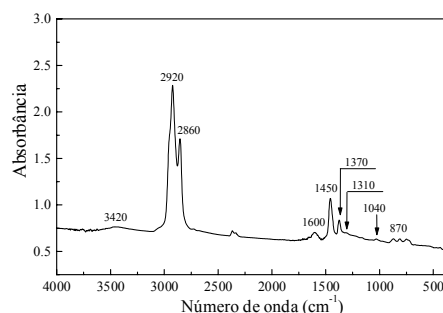


Figura 4: Infravermelho do CAP da Fazenda Alegre.

A Tabela 3 contém a lista de atribuições dos estiramentos observados no espectro de infravermelho do asfalto.

Tabela 3. Lista de atribuições para os estiramentos presentes no espectro de IV do asfalto (Lamontagne *et al*, 2001).

Número de onda (cm ⁻¹)								
750 a 870	1040	1310	1375	1450	1600	2860	2920	3420
γCH_2	$\nu\text{S}=\text{O}$	νSO_2	$\delta_s\text{CH}_3$	$\delta_{as}\text{CH}_3, \text{CH}_2$	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu_s\text{CH}_3, \text{CH}_2$	$\nu_{as}\text{CH}_3, \text{CH}_2$	νOH ou νNH

Foi feito um levantamento do comportamento reológico do CAP da Fazenda Alegre por meio da análise da viscosidade aparente. De acordo com a Figura 5, observa-se que o CAP é fluido newtoniano acima de 150°C.

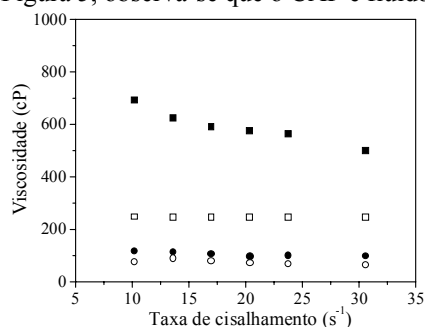


Figura 5: Gráfico da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para o CAP. Temperaturas: 135 °C (○); 150 °C (□); 175 °C (●); 190 °C (■).

4.2. Caracterização do asfalto modificado

A Figura 6 apresenta resultados dos ensaios de penetração, ponto de amolecimento e resiliência para o CAP e para a mistura CAP/BPM. Observa-se uma diminuição na penetração nas misturas com até 17% de BPM e aumento no ponto de amolecimento e na resiliência. A BPM em presença do CAP incha devido à migração das frações aromática e saturada do asfalto para a borracha (Holleran e Reed, 2000), resultando no endurecimento do produto CAP/BPM em função do aumento da fração asfáltica (pesada) como observado nos gráficos da Figura 6. Outro fator que contribui para a diminuição da penetração e o aumento do ponto de amolecimento são as cargas (negro de fumo) presentes nas formulações dos pneus. O aumento da resiliência se deve principalmente a elastômeros da BPM.

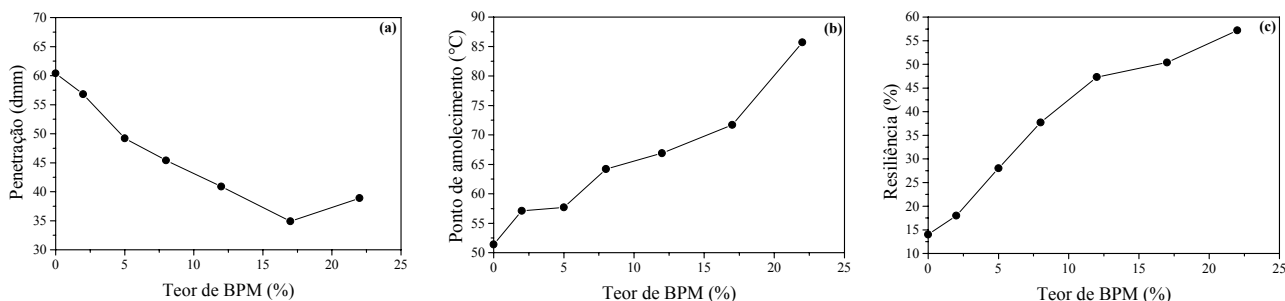


Figura 6: Resultados dos ensaios de penetração (a), ponto de amolecimento (b) e resiliência (c) para o CAP e CAP/BPM.

A Figura 7 apresenta o estudo reológico dos produtos CAP/BPM em várias temperaturas. Observa-se aumento generalizado da viscosidade com a concentração de BPM e com o inverso da temperatura. Verifica-se também que todas as formulações apresentam características pseudoplásticas em 135°C. Em 150°C a pseudoplasticidade é evidente em formulações contendo 8% ou mais de BPM. CAP/BPM com 17 e 22% é pseudoplástico em todas as temperaturas.

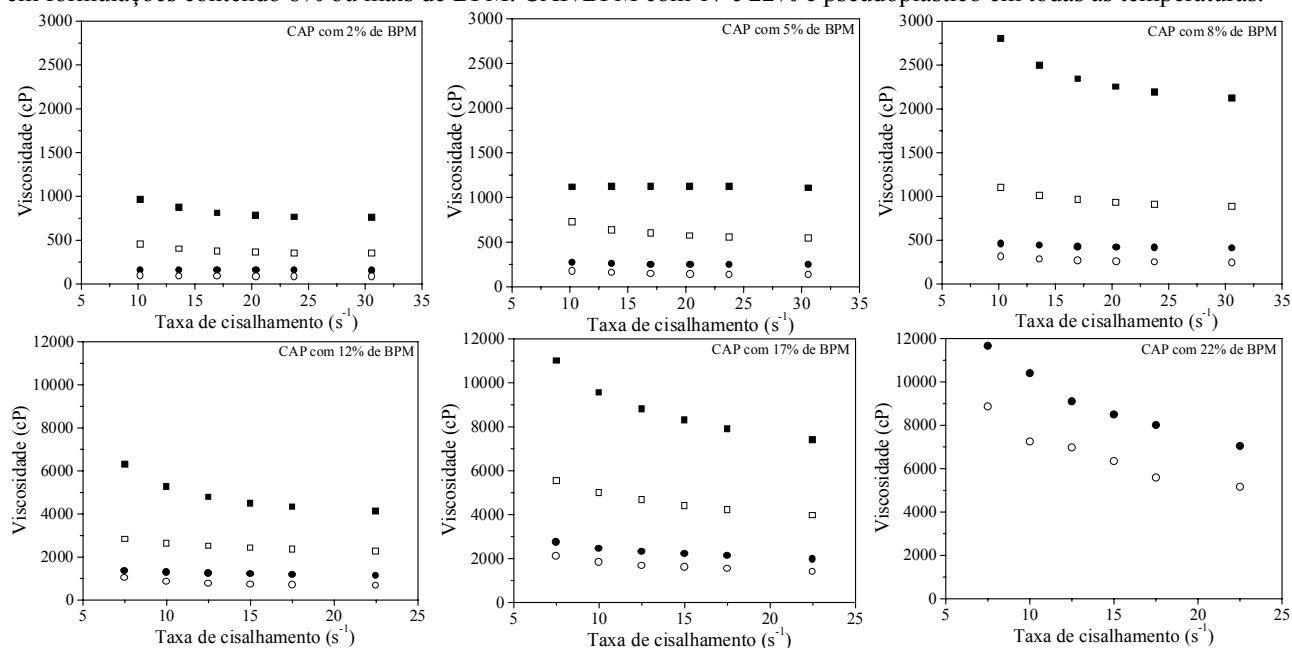


Figura 7: Gráficos da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para CAP/BPM (2 a 22% de BPM)
Temperaturas: 135 °C (○); 150 °C (□); 175 °C (△); 190 °C (◻).

O envelhecimento do CAP puro e modificado pela adição de 2, 5, 8 e 12% de BPM, foi estudado por infravermelho (IV). O envelhecimento foi simulado em sistema RTFOT nas condições de oxidação e perda de massa semelhante a usinagem. A Figura 8 apresenta os espectros de IV. A banda em 1600 cm^{-1} de $\nu\text{C}=\text{C}$ é tomada como referência para as variações ocorridas em 1650 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} e 1740 cm^{-1} , todas referentes à $\nu\text{C}=\text{O}$. CAP puro (a); CAP puro oxidado (b); CAP com 12% de BPM (c); CAP/BPM oxidado: 2% (d), 5% (e), 8% (f) e 12% (g) de BPM.

Observa-se o aparecimento de ombro em 1700 e 1650 cm^{-1} em b quando comparado com a, devido a oxidação do CAP. Pelo espectro c conclui-se que o processo de mistura em baixa cura não causou oxidação de CAP/BPM com 12% de BPM, porque o espectro não apresenta bandas $\text{C}=\text{O}$. Verifica-se o crescimento da banda em 1700 cm^{-1} na seqüência d, e e f devido a oxidação do CAP na mistura CAP/BPM. De fato existe uma maior exposição da fração asfáltica, rica em $\text{C}=\text{C}$. O mesmo é verificado para a banda em 1650 cm^{-1} na seqüência d, e, f e g. Uma banda em 1740 cm^{-1} se manifesta com maior intensidade em g (12% de BPM), embora esteja presente em e e f. Provavelmente a oxidação da BPM seja responsável por este estiramento, uma vez que ele não aparece em b (CAP puro oxidado).

Comparando **c** e **g** (CAP/BPM 12% não oxidado e oxidado) conclui-se que o CAP e a BPM sofrem simultaneamente os efeitos da oxidação.

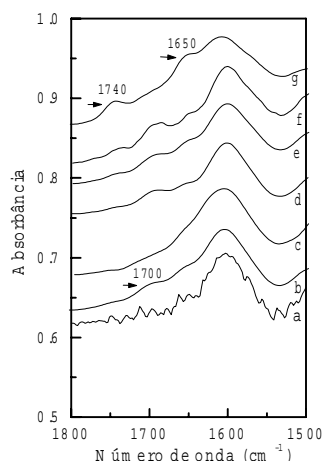


Figura 8: Espectros de infravermelho. CAP (a), CAP oxidado (b), CAP/BPM com 12% (c); CAP/BPM oxidado: com 2% (d), 5% (e), 8% (f) e 12% (g) de BPM.

O crescimento das bandas de C=O com o teor de BPM observado nos espectros da Figura 8 sugere que o produtos com 2 e 5% de BPM sofreram menos os efeitos da oxidação do que os produtos com 8 e 12%. Nos dois primeiros casos, a oxidação se deu principalmente no CAP, enquanto que nos últimos, tanto o CAP quanto a BPM foram oxidados.

5. Conclusões

A BPM apresenta 60% de elastômeros. Grânulos de BPM menores que 200 mesh iniciam perda de massa em 95°C. O produto CAP/BPM apresenta diminuição penetração e aumento no ponto de amolecimento, na resiliência e na viscosidade com o teor de BPM. O produto CAP/BPM com 2 e 5% de BPM se mostrou mais resistente à oxidação do que CAP/BPM com 8 e 12% de BPM. O CAP puro é fluido newtoniano a partir de 150°C, enquanto no produto CAP/BPM o comportamento pseudo-plástico aumenta com o teor de BPM e com o inverso da temperatura..

6. Agradecimentos

ANP pela bolsa concedida, LUBNOR e Rômulo J. Mesquita pelo suporte técnico.

7. Referências

- LEITE, L. F. M., *Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímeros*, Tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (1999).
- THOMPSON, P. D., Natural Rubber as an Additive to Road Materials, *Rubber Journal*, v. 149, p. 134 (1967).
- ASTM D 8-55, *Terms Relating to Materials for Roads and Pavements*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1955)
- CORBETT, L. W., *Refining processing of asphalt cement*. TRB, Transportation Research Record 999 (1984).
- PETERSEN, J. C., *Chemical composition of asphalt as related to asphalt durability – State of the art – TRB*, Transportation Research Record 999 (1984).
- BILLITER, T. C., *The characterization of asphalt – rubber binder*, Dissertation Doctor of Philosophy, University of Texas, Texas, USA (1996).
- ANIP, Associação Nacional de Indústrias de Pneumáticos, Brasil (2000).
- CONAMA, *Resolução n° 258*, Conselho Nacional de Meio Ambiente, Brasil (1999).
- MAURER, J. J., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, (1º ed.), Academic Press INC, New Jersey, USA (1981).
- LAMONTAGNE, J.; P. DUMAS; V. MOUILLET; J. KISTER, *Comparison of Fourier Transform (FTIR) Spectroscopy of Different Ageing Techniques: Application to Road Bitumens*, Fuel, v. 80, p. 483-488 (2001).
- HOLLERAN, G.; J. R. REED, Emulsification of asphalt rubber blends, *Anais do Asphalt Rubber – The pavement Material of the 21st Century*, Portugal, p. 383-409 (2000).