



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS
GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA

ESTUDO DA ADIÇÃO DE ÓLEO DECANTADO DE
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO AO ASFALTO

Guilherme Meireles Silva

Belo Horizonte - MG

2012



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS
GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA

ESTUDO DA ADIÇÃO DE ÓLEO DECANTADO DE
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO AO ASFALTO

Guilherme Meireles Silva

Monografia apresentada ao Curso de
Química Tecnológica do CEFET-MG como
parte das exigências da disciplina Trabalho
de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Prof. Dr. Patterson Patrício

Banca Examinadora:

Prof. Dr.

Profª Dra.

Prof. Dr.

Monografia aprovada em 2012.

Belo Horizonte - MG

2012

AGRADECIMENTOS

Lista de Abreviaturas

ABEDA	Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Asfalto
AMP	Asfalto Modificado por Polímeros
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society of Testing and Materials
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CBUQ	Cimento betuminoso usinado a quente
CENPES	Centro de Pesquisa Leopoldo Moreira - Petrobrás
cP	Viscosidade Centipoise
DNER	Departamento Nacional de Estradas de Rodagem
DNIT	Departamento Nacional de Infra-Estrutura de Transportes
EVA	Poli(etileno-co-acetato de vinila)
GOP	Gasóleo Pesado de Vácuo
GOR	Gasóleo Intermediário de Vácuo
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás
IST	Índice de Susceptibilidade Térmica
NPA	Neutro Aromático Pesado
OD	Óleo Decantado proveniente do Craqueamento Catalítico
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S. A.
REGAP	Refinaria Gabriel Passos
RV	Resíduo de Vácuo
SBR	Copolímero de butadieno-estireno (estireno butadieno rubber)
SBS	Poli (estireno-co-butadieno-co-estireno)
RTFOT	Rolling Thin Film Oven Test

Lista de figuras e fluxogramas

Figura 3-1: Estrutura proposta por Yen, (Yen, 1991)	13
Figura 3-2: Produção de CAP em um estágio (Bernucci et al., 2008).	15
Figura 3-3: Produção de CAP com unidade de desasfaltação a propeno (Bernucci et al., 2008)	15
Figura 3-4: Produção de CAP em dois estágios (Bernucci et al., 2008).	16
Figura 3-5: Produção de CAP por mistura de RV de baixa e de alta viscosidade (Bernucci et al., 2008).	16
Figura 3-6: Produção de CAP por mistura de RASF e diluente (Bernucci et al., 2008).	17
Figura 3-7: Produção de CAP por semi-sopragem (Bernucci et al., 2008).	17
Figura 3-8: ODA - Densidade g / cm ³	20
Figura 3-9: ODB - Densidade g/cm ³	20
Figura 3-10: ODA - Teor de cinzas	21
Figura 3-11: ODB - Teor de cinzas	21
Figura 3-12: ODA - Viscosidade a 60° C cSt	21
Figura 3-13: ODB - Viscosidade a 60° C cSt	22
Figura 4-1: Penetrômetro manual e esquema básico do ensaio	24
Figura 4-2: Ensaio do ponto de amolecimento manual	25
Figura 4-3: Reômetro rotacional Brookfield	26
Figura 4-4: esquema de ensaio e foto da estufa de RTFOT	27
Figura 4-5: Índice de envelhecimento do ligante (Whiteoak, 1980, apud Shell, 2003)	29
Figura 4-6: Equipamento manual e esquema do ensaio	30

Lista de Tabelas e quadros

Tabela 3-1: Especificação de Asfaltos no Brasil.....	14
Tabela 5-1: Compostas 1 com ODA	32
Tabela 5-2: Compostas 2 com ODA	33
Tabela 5-3: Compostas 3 com ODA e ODB	33
Tabela 5-4: Compostas 4 com ODB	34
Tabela 5-5: Viscosidade de amostras de ODA	34
Tabela 5-6: Viscosidade de amostras de ODB	35

SUMARIO

Lista de Abreviaturas.....	4
Lista de figuras e fluxogramas	5
Lista de Tabelas e quadros	6
SUMARIO.....	7
Resumo	8
1 Introdução.....	9
2 Objetivo	11
2.1 Objetivos Específicos	11
3 Revisão Bibliográfica	11
3.1 Produção de Cimento Asfáltico de Petróleo	13
3.2 Composição Química do asfalto.....	18
3.3 Óleo decantado proveniente do Craqueamento Catalítico....	19
3.3.1 Características do óleo decantado	20
4 Materiais e Métodos	23
4.1 Penetração.....	23
4.2 Ponto de Amolecimento	24
4.3 Viscosidade Brookfield	26
4.4 RTFOT - Rolling Thin Film Oven Test.....	27
4.5 Ponto de Fulgor Cleaveland	29
4.6 Índice de Suceptibilidade Térmica (IST) ou índice de penetração (IP).....	30
5 Resultados e discussões	32
6 Conclusão.....	36
7 Referências.....	37

Resumo

ESTUDO DA ADIÇÃO DE ÓLEO DECANTADO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO AO ASFALTO.

SILVA, G. M.

Um dos principais processos de produção do asfalto é o processo de refino de petróleo. O asfalto é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e outros compostos que tem uma grande aplicação na pavimentação, e conseqüente benefício para toda sociedade. A grande demanda de asfalto está exatamente no crescimento econômico do País através de suas estradas por onde passam pessoas e produtos oriundos das indústrias. Dentro do processo de refino de petróleo, uma das etapas do processo é denominada craqueamento catalítico. Esta etapa tem como finalidade quebrar moléculas de cadeias maiores em cadeias menores, e desta forma aumentar a produção de derivados de leves petróleo. Esta etapa produz também um óleo de alto teor de aromáticos, que por ser o produto mais pesado e ser retirado do fundo da torre de craqueamento, é denominado óleo decantado. O propósito deste estudo é conhecer as características físicas e a composição química de cada um dos dois produtos, asfalto e óleo decantado, e verificar se é possível a adição de óleo decantado ao asfalto, sem prejuízo as propriedades determinadas na especificação do asfalto tipo CAP 50/70.

Palavras-chave: Asfalto, CAP, Óleo Decantado, craqueamento catalítico.

1 Introdução

O asfalto, também chamado de betume, é o principal ligante de agregados pétreos utilizado nos pavimentos flexíveis nas ruas e estradas do Brasil e do mundo. Sua produção tem demanda aumentada a cada ano com a expansão das cidades e a conseqüente ligação entre elas por rodovias. O ensaio de penetração, conforme norma ASTM D5, é a base da especificação dos asfaltos brasileiros e os valores de mínimos e máximos são reportados no tipo de asfalto comercializado no Brasil. O CAP - Cimento Asfáltico de Petróleo, é o nome dado ao produto oriundo das refinarias, que é o mesmo asfalto. A nomenclatura CAP50/70, indica o valor mínimo (ex: 50 dmm) e máximo (ex: 70 dmm), dados em dmm, do ensaio de penetração. A saber, no Brasil são especificados 4 tipos de CAP: CAP 30/45, CAP 50/70 e CAP 85/100 e CAP 150/200, sendo os mais utilizados o CAP 30/45 e CAP 50/70.

Os termos "asfalto", "CAP", "ligante asfalto" e "mistura asfáltica" podem ter conceitos semelhantes e ao mesmo tempo diferentes. O termo "CAP", determina o produto oriundo de destilação do petróleo sem qualquer alteração na sua composição e que é utilizado como ligante asfáltico. O termo "ligante asfalto" indica o produto capaz de unir os agregados minerais na construção do pavimento. O ligante pode ser um CAP puro, uma emulsão asfáltica, ou mesmo um Asfalto Modificado por Polímero (AMP). A emulsão asfáltica é uma composição do CAP com uma fase aquosa, que possibilita o trabalho do ligante na forma líquida a temperatura ambiente. O AMP é uma composição de CAP com adição de algum polímero, cujos mais comuns são compostos de Butadieno-Estireno (Estireno-Butadieno-Rubber - SBR), Poli (Estireno-co-Butadieno-co-Estireno - SBS), Poli (Etileno-co-Acetato de Vinila - EVA) e pó de pneu. Existem outros modificadores de asfalto que atendem ao mesmo objetivo que é a melhoria de suas propriedades reológicas e químicas, quando em serviço no pavimento. Já o termo "asfalto" na maioria das vezes, na literatura científica é traduzido como CAP (ligante), na linguagem coloquial às vezes tem o sinônimo de pavimento (estrutura das estradas). O termo "mistura asfáltica" é empregado exclusivamente para designar uma composição de ligante com o agregado mineral. (MANOEL, 2008)

A produção do asfalto é feita a partir de uma escolha criteriosa do petróleo, em conformidade com o parque de refino instalado. Petróleos muito leves, com elevado grau API, acima de 20, são indicados para a produção de derivados leves como diesel, querosene, gasolina e GLP (gás liquefeito de petróleo). Petróleos pesados, com grau API menor que 15, são ótimos para produzir derivados pesados como o asfalto. De acordo com a capacidade instalada de uma refinaria, e com a demanda do mercado, o petróleo é previamente “escolhido” para ser processado. As variações das composições químicas dos petróleos são determinantes para a composição dos produtos refinados.

O asfalto é produzido, geralmente, na unidade de destilação a vácuo e, por ser retirado no fundo da torre, em geral pode ser chamado de “resíduo de vácuo”, porém, é um produto de alto valor agregado, e que possui uma especificação rígida definida pela ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, e de grande importância política. A especificação do CAP é composta por um conjunto de ensaios, que o caracterizam como “ligante asfáltico” para ser utilizado na pavimentação. Os valores limites são estabelecidos e normatizados pela ANP, visando adequá-lo as necessidades de trabalho em campo.

A unidade de destilação a vácuo que também produz o diesel, retira um produto intermediário chamado gasóleo pesado de vácuo. Este importante produto intermediário é a carga para a unidade de craqueamento catalítico, que promove a quebra de moléculas de cadeia longa em moléculas de cadeias menores. No entanto, esta unidade, em alguns casos, não consegue quebrar todas as ligações químicas dos anéis aromáticos das moléculas. Assim, o produto mais pesado desta etapa do processamento de petróleo é um óleo de características aromáticas, a que denominamos Óleo Decantado. A proposta deste trabalho é verificar se é possível a incorporação de parte do óleo decantado de craqueamento ao CAP, como diluente de um CAP de menor valor de penetração para um valor que atenda ao CAP 50/70. A utilização do óleo decantado na composição do CAP tem como grande benefício aumentar o volume de CAP a ser comercializado, sem que este fato acarrete perda da qualidade do produto.

2 Objetivo

O objetivo do trabalho é verificar a possibilidade de utilização de óleo decantado de Craqueamento Catalítico Fluido na composição do produto Cimento Asfáltico de Petróleo com penetração menor que 50 dmm.

2.1 Objetivos Específicos

Determinar o percentual do óleo decantado que pode ser utilizado na composição do cimento asfáltico de petróleo, de modo que este produto atenda às especificações do produto CAP 50/70 determinadas pela ANP.

3 Revisão Bibliográfica

O asfalto é um dos mais antigos e importantes materiais de construção utilizados em pavimentação. O revestimento asfáltico é a principal forma de pavimentação na maioria dos países do mundo. No Brasil, cerca de 95% das ruas e estradas pavimentadas são de revestimento asfáltico, (BERNUCCI et al., 2008).

Há várias razões para o uso intensivo do asfalto em pavimentação, sendo as principais: proporciona forte união dos agregados, agindo como um ligante que permite flexibilidade controlável; é impermeabilizante, é durável e resistente à ação da maioria dos ácidos, dos álcalis e dos sais, podendo ser utilizado aquecido ou emulsionado, em amplas combinações de esqueleto mineral, com ou sem aditivos, e resistindo à solicitação do tráfego (BERNUCCI et al., 2008).

O CAP é um líquido muito viscoso, semi-sólido ou sólido à temperatura ambiente, que apresenta comportamento termoplástico, ou seja, torna-se líquido quando aquecido e retorna ao seu estado original após o resfriamento. É quase totalmente solúvel em benzeno, em tricloroetileno e em dissulfeto de carbono. O CAP é o asfalto obtido especialmente para apresentar as qualidades e consistências próprias para uso direto na

construção de camadas asfálticas de pavimentos. Sob condições extremas o CAP se comporta como um sólido elástico (baixa temperatura e grande tempo de carregamento) ou como líquido viscoso (alta temperatura e grande tempo de carregamento). Portanto, a susceptibilidade à temperatura e ao tempo de carregamento de um CAP é uma variável importante no desempenho de pavimentos, devendo ser quantificada por ensaios reológicos que determinam as propriedades fundamentais dos materiais (ODA, 2000).

O asfalto é uma mistura extremamente complexa de mais de mil diferentes tipos de hidrocarbonetos, lineares e cíclicos, parafínicos, aromáticos ou naftênicos, saturados ou insaturados, com ou sem grupos funcionais ou heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio e enxofre. As massas moleculares destes vários constituintes variam entre 600 e 2000 Daltons. (VARGAS et al., 2008.)

O asfalto é considerado uma dispersão coloidal, com agregados moleculares grandes, chamados de Asfaltenos, formando a fase dispersa (com tamanho aproximado de 100 nm) e as parafinas saturadas, óleos aromáticos e as resinas constituem a fase contínua, também chamada de Maltenos. As propriedades macroscópicas do asfalto são extremamente dependentes da temperatura e com a fração volumétrica de asfaltenos. (VARGAS et al., 2008)

Os asfaltenos contribuem para a melhoria da suscetibilidade térmica e pela resposta viscosa do CAP. (YEN, 1991). Os maltenos, responsáveis pela resposta elástica do CAP, possuem três grupos de compostos: aromáticos, resinas e saturados. Os aromáticos agem como plastificantes, contribuindo para a melhoria de suas propriedades físicas. As resinas são compostos polares e polarizáveis poliaromáticos, com alto teor de heteroátomos e peso molecular inferior ao dos asfaltenos e têm influência negativa na suscetibilidade térmica, mas contribuem na melhoria da ductilidade e dispersão dos asfaltenos. Os saturados têm influência negativa na suscetibilidade térmica. Em maior concentração, amolecem o produto (CORBETT, 1978).

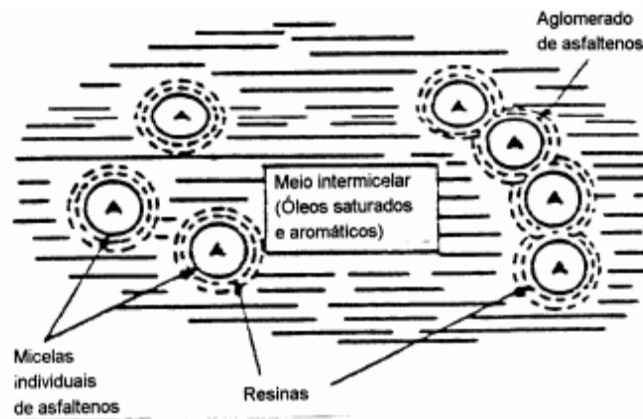


Figura 3-1: Estrutura proposta por Yen, (Yen, 1991)

3.1 Produção de Cimento Asfáltico de Petróleo

O refino de petróleo consiste em separar o óleo bruto através do processo de destilação em frações, de acordo com a temperatura de corte na torre de destilação à pressão atmosférica, seguida por uma destilação à pressão reduzida, chamada destilação a vácuo.

A produção pode ocorrer de vários modos. Geralmente as refinarias brasileiras processam em dois estágios, porém existem outros modos de produção, conforme os esquemas que serão mostrados.

- Especificação do cimento asfáltico de petróleo

A especificação do CAP é regulamentada pela ANP, que tem como referência o DNIT (Departamento Nacional de Infra-Estrutura de Transportes).

Tabela 3-1: Especificação de Asfaltos no Brasil

Características	Unidades	CAP			
		30-45	50-70	85-100	150-200
Penetração (100g, 5s, 25°C)	dmm	30-45	50-70	85-100	150-200
Ponto de amolecimento (mín)	°C	52	46	43	37
Viscosidade Saybolt-Furol					
a 135 °C, mín		192	141	110	80
a 150 °C, mín	S	90	50	43	36
a 177 °C, mín		40-70	15-60	15-60	15-60
e/ou Viscosidade Brookfield					
a 135 °C, (mín)		374	274	214	155
a 150 °C, (mín)	cP	203	112	97	81
a 177 °C, (mín)		76-133	57	28-114	28-114
Índice de suscetibilidade térmica	-	(-1,5) a (+0,7)			
Ponto de fulgor, (mín)	°C	235	235	235	235
Solubilidade em tricloroetileno, (mín)	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5
Ductilidade a 25°C, (mín)	cm	60	60	100	100
Efeito do calor e do ar (RTFOT) a 163°C, 85 min					
Variação em massa (máx)	%massa	0,5			
Ductilidade a 25°C, mín	cm	10	20	50	50
Aumento do Ponto de amolecimento, (máx)	°C	8	8	8	8
Penetração retida, (mín)	%	60	55	55	50

Fonte: PETROBRAS, (2006).

O processo de produção pode ocorrer em um ou mais estágios, dependendo do petróleo e das instalações das refinarias. Por exemplo, o processo de desasfaltação por solvente, que é a extração de alcanos de baixa massa molar oriundos de resíduo de destilação a vácuo, é utilizado quando se processa petróleo leve ou intermediário.

- Abaixo os esquemas de produção de CAP.

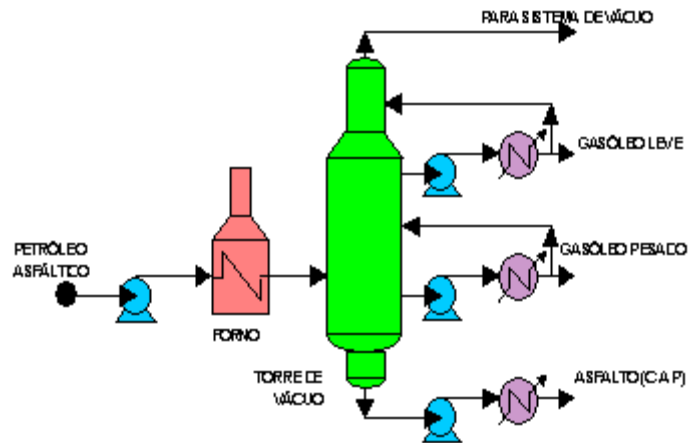


Figura 3-2: Produção de CAP em um estágio (Bernucci et al., 2008).

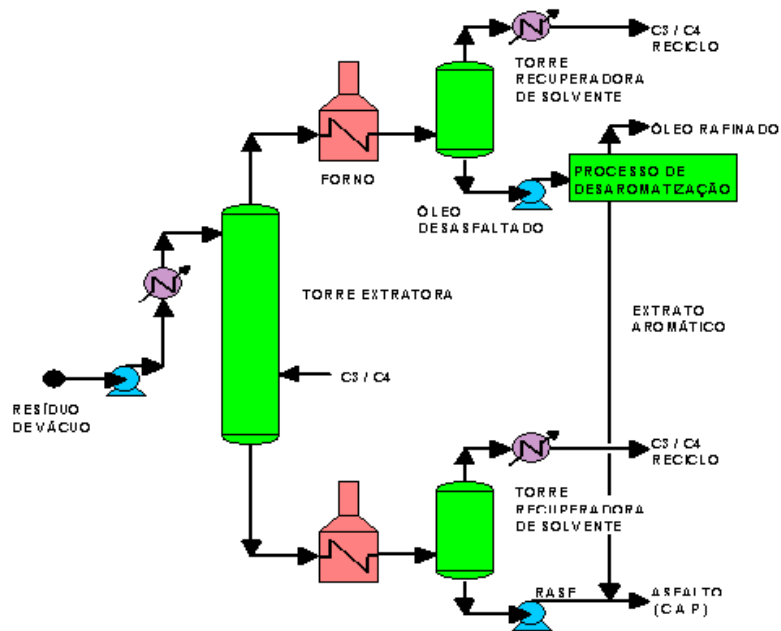


Figura 3-3: Produção de CAP com unidade de desasfaltação a propeno (Bernucci et al., 2008)

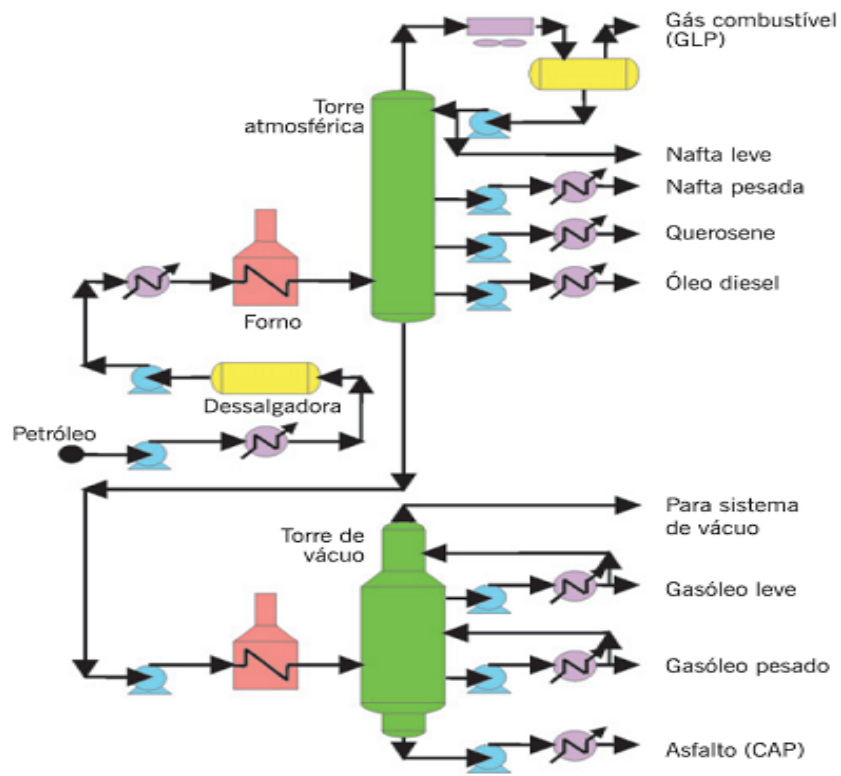


Figura 3-4: Produção de CAP em dois estágios (Bernucci et al., 2008).

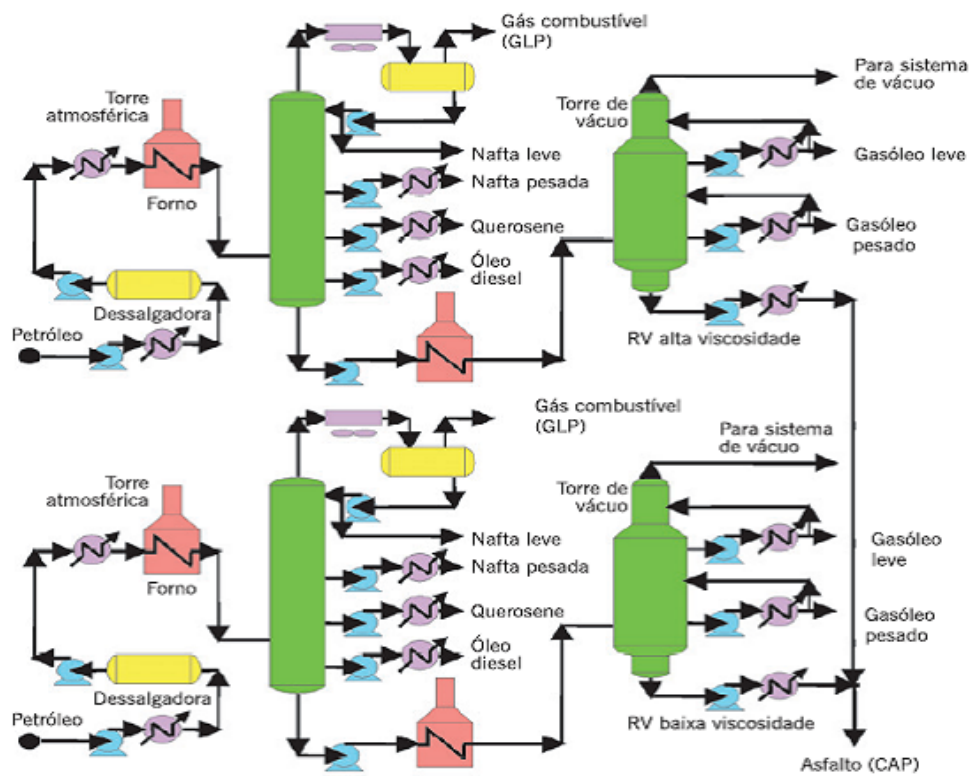


Figura 3-5: Produção de CAP por mistura de RV de baixa e de alta viscosidade (Bernucci et al., 2008).

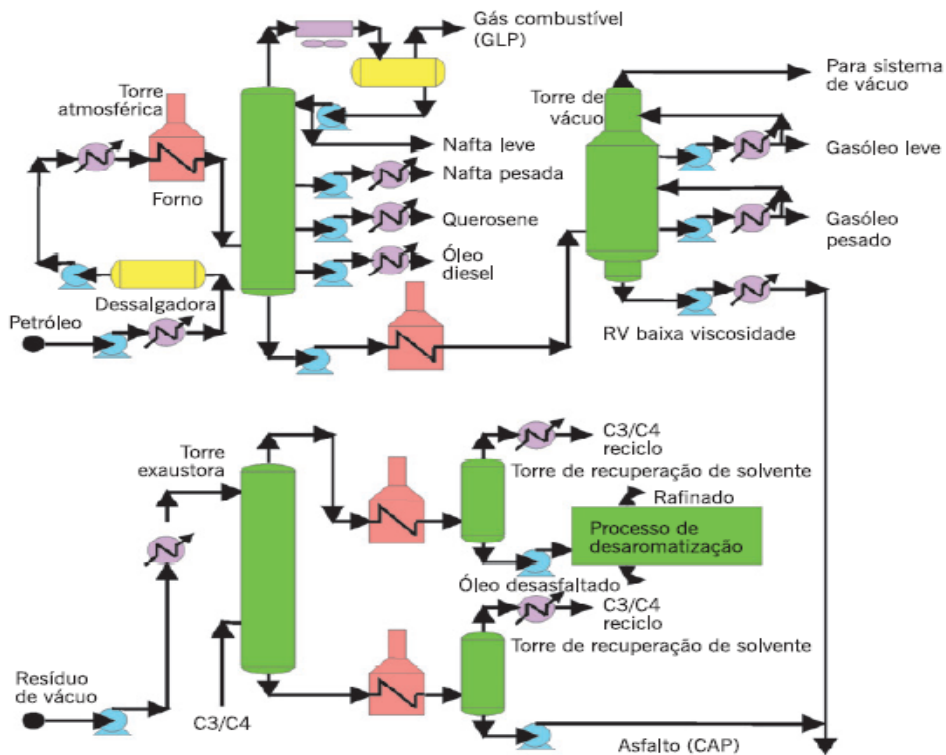


Figura 3-6: Produção de CAP por mistura de RASF e diluente (Bernucci et al., 2008).

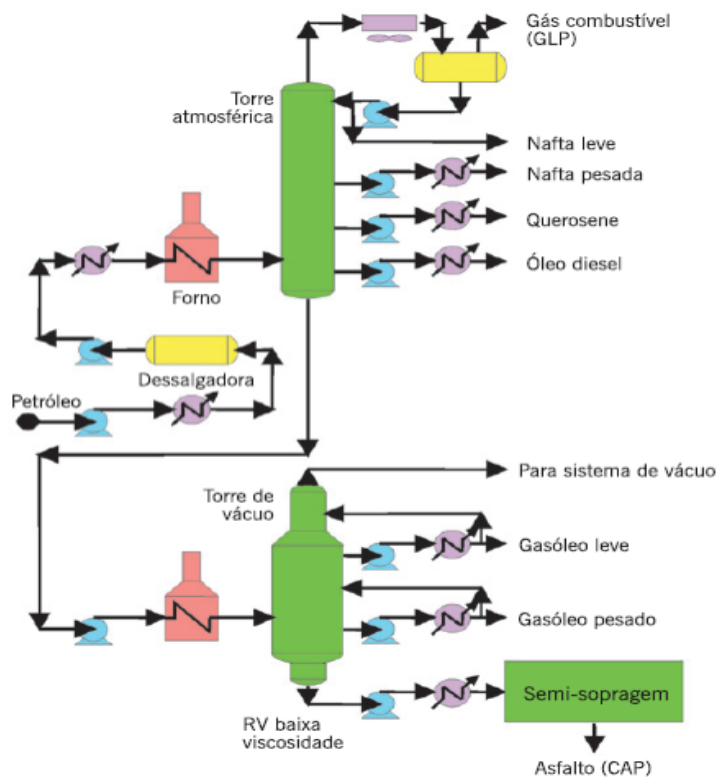


Figura 3-7: Produção de CAP por semi-sopragem (Bernucci et al., 2008).

3.2 Composição Química do asfalto

Os petróleos ou óleos crus diferem em suas propriedades físicas e químicas, variando de líquidos negros viscosos até líquidos castanhos bastante fluidos, com composição química predominantemente parafínica, naftênica ou aromática. Existem perto de 1.500 tipos de petróleo explorados no mundo, porém somente uma pequena porção deles é considerada apropriada para produzir asfalto (SHELL, 2003). Como os óleos crus têm composições distintas dependendo de sua origem, os asfaltos resultantes de cada tipo também terão composições químicas distintas.

Os petróleos distinguem-se pela maior ou menor presença de asfalto em sua composição. Petróleos venezuelanos, como o Boscan e o Bachaquero, são reconhecidos mundialmente como os de melhor qualidade para a produção de asfalto para pavimentação (LEITE, 1999).

Atualmente no Brasil existem petróleos com qualidade semelhante ao Bachaquero que são utilizados para a produção de asfalto. No Brasil e em outros países são raras as plantas de produção de asfalto a partir de um único petróleo, sendo mais comum unidades de refino que produzem asfalto a partir da mistura de diversos petróleos.

Os CAPs são constituídos de 90 a 95% de hidrocarbonetos e de 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais – vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio) unidos por ligações covalentes. Os cimentos asfálticos de petróleos brasileiros têm baixo teor de enxofre e de metais, e alto teor de nitrogênio, enquanto os procedentes de petróleos árabes e venezuelanos têm alto teor de enxofre (LEITE, 1999).

A composição química é bastante complexa e o número de átomos de carbono por molécula varia de 20 a 120. A composição química do CAP tem influência no desempenho físico e mecânico das misturas asfálticas, mas sua maior influência será nos processos de incorporação de agentes modificadores tais como os polímeros.

Uma análise elementar dos asfaltos manufaturados pode apresentar as seguintes proporções de componentes (SHELL, 2003): carbono de 82 a 88%; hidrogênio de 8 a 11%; enxofre de 0 a 6%; oxigênio de 0 a 1,5% e nitrogênio de 0 a 1%. A composição varia com a fonte do petróleo, com as

alterações provocadas pelos processos de refino e durante o envelhecimento na usinagem e em serviço.

A composição química também varia com o tipo de fracionamento a que se submete o ligante asfáltico, sendo o método mais moderno atualmente empregado, normalizado pela ASTM D 4124-01, aquele que separa as seguintes frações: saturados, nafteno-aromáticos, polar-aromáticos e asfaltenos. Os asfaltenos são separados primeiro por precipitação com adição de n-heptano, e os outros constituintes, englobados na designação genérica de maltenos, são solúveis no n-heptano e separados por cromatografia de adsorção. Na Europa utiliza-se método similar conhecido como SARA (S de saturados, A de aromáticos, R de resinas e A de asfaltenos), sendo a separação dos constituintes realizada por cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama (WHITEOAK, 2003).

3.3 Óleo decantado proveniente do Craqueamento Catalítico

O processo de craqueamento catalítico de frações pesadas em outras mais leves de petróleo consiste em aquecer a mistura de hidrocarbonetos pesados adicionada de um catalisador específico em um reator, até a quebra destas moléculas de cadeia grande. Este processo, no entanto, possui limitações de quebra de certas moléculas de acordo com a capacidade do processo, que varia de acordo com o projeto de cada unidade para atuar de forma mais ou menos severa. Desta forma, algumas unidades têm a capacidade de quebrar cadeias lineares de hidrocarbonetos em cadeias menores, mas não possuem capacidade para a quebra de anéis aromáticos (SZKLO, 2005). Nestas unidades, o produto líquido mais pesado do craqueamento será o óleo decantado, que possui alto teor de aromáticos policondensados, e finos de catalisador. Algumas das aplicações deste óleo indicam a utilização como diluente de óleo combustível ou como resíduo aromático, que é utilizado como matéria-prima para a obtenção de negro de carbono. Este óleo pode ainda compor a carga da unidade de coqueamento retardado, uma das etapas do refino de petróleo, com a vantagem de ajudar a melhorar a cristalinidade do coque, por favorecer o mecanismo de condensação de aromáticos na formação do sólido. (QUELHAS, 2011).

3.3.1 Características do óleo decantado

As características propriedades apresentadas dos óleos decantados são provenientes de varias amostras de dois tipos de óleo, aqui agrupados como Óleo Decantado A (ODA) e Óleo Decantado B (ODB).

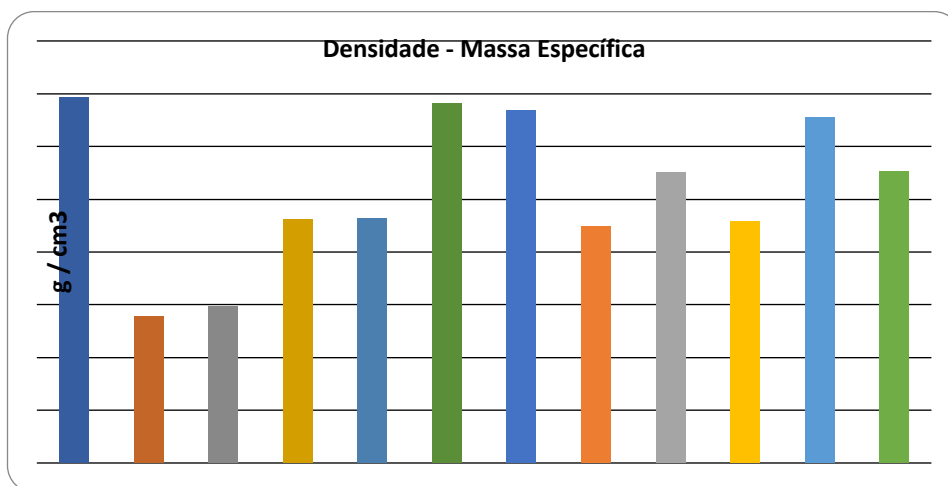


Figura 3-8: ODA - Densidade g / cm³

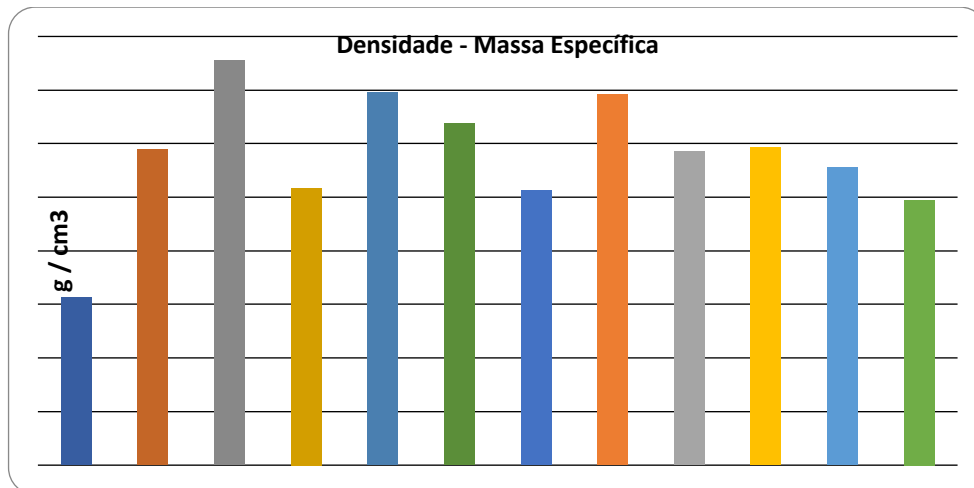


Figura 3-9: ODB - Densidade g/cm³

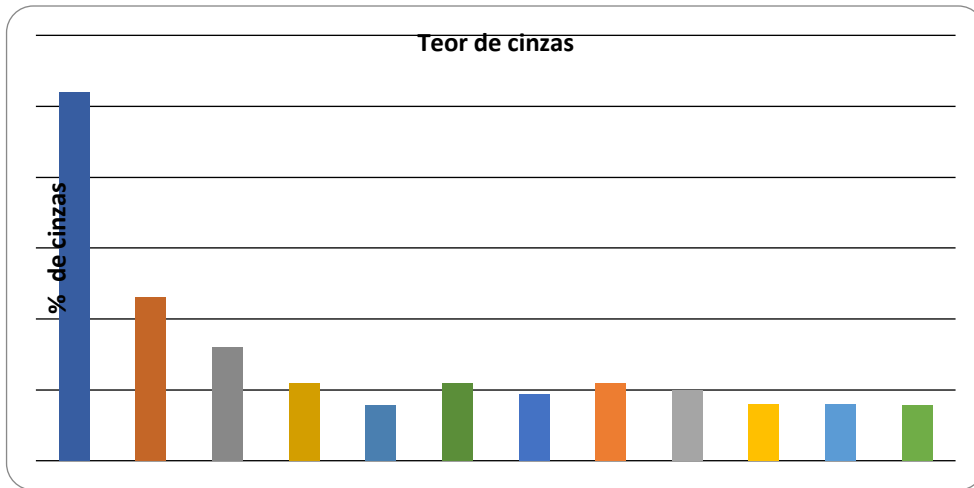


Figura 3-10: ODA - Teor de cinzas

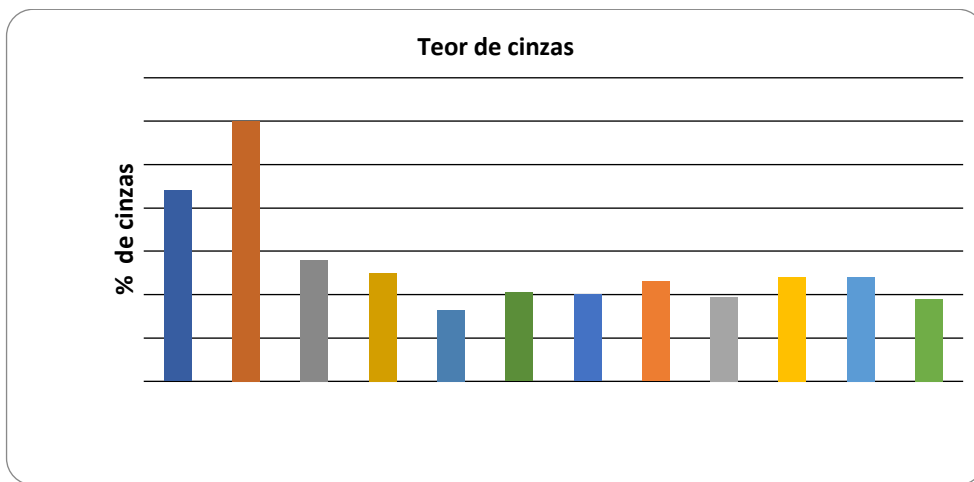


Figura 3-11: OBD - Teor de cinzas

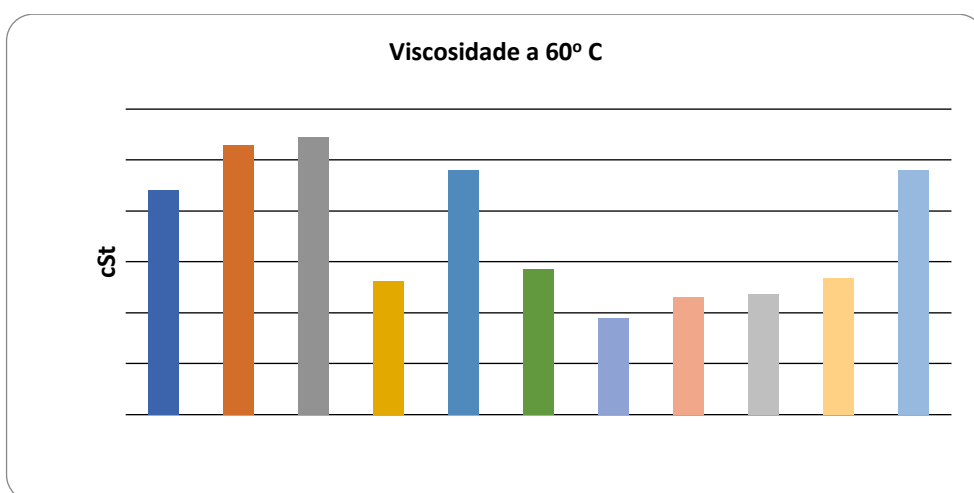


Figura 3-12: ODA - Viscosidade a 60° C cSt

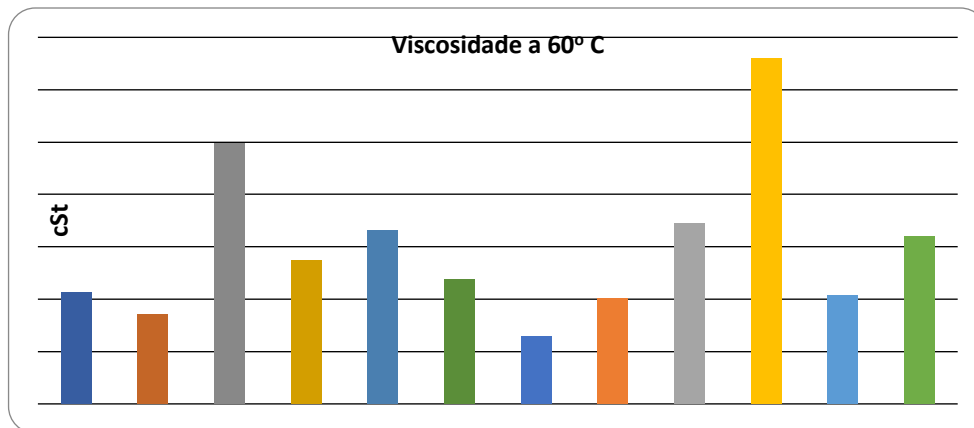


Figura 3-13: ODB - Viscosidade a 60° C cSt

As características apresentadas pelo óleo, juntamente com o conhecimento de sua composição química e o conhecimento das propriedades físicas e composição química do asfalto, indicam a possibilidade utilizá-lo como diluente do produto CAP. Isto porque estima-se que a interação entre os dois produtos se dê com a solubilização do óleo decantado na fase dos óleos maltenos do asfalto, promovendo uma melhoria na susceptibilidade térmica.

4 Materiais e Métodos

Toda a metodologia utilizada é baseada em normas da American Society for Testing and Materials - ASTM, normas estas que são as referências utilizadas pela ANP para padronizar a especificação do produto CAP.

Os procedimentos de mistura e de preparo foram realizados sempre do mesmo modo a fim de evitar variações nos testes.

Os ensaios realizados são descritos separadamente.

4.1 Penetração

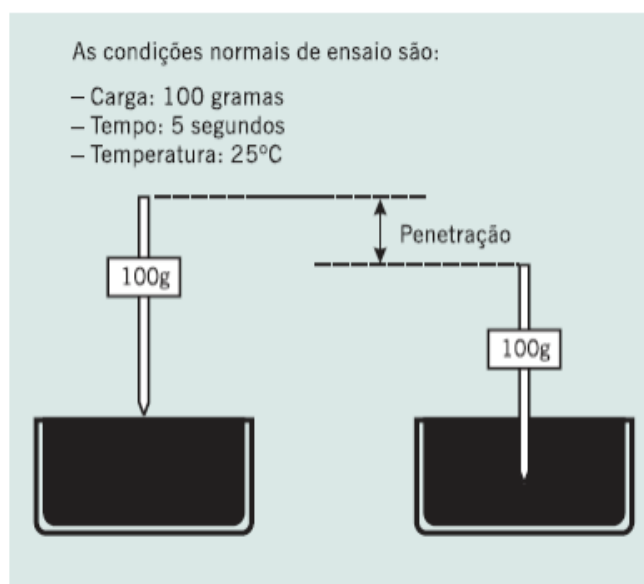
O teste de penetração é usado como uma medida de consistência. Expressa como a distância em décimos de milímetro, que uma agulha padrão penetra verticalmente uma amostra do material, sob condições conhecidas de carga, tempo e temperatura.

A amostra é fundida (se iniciando à temperatura ambiente) e resfriada sob condições controladas. A penetração é medida com um penetrômetro por meio do qual uma agulha padrão é aplicada na amostra sob condições específicas. Valores altos de penetração indicam consistência macia.

O ensaio de penetração determina a classificação do CAP, que indica o valor máximo e mínimo para cada classificação.



(a) Equipamento manual



(b) Esquema básico do ensaio

Figura 4-1: Penetrômetro manual e esquema básico do ensaio

Materiais, reagentes e equipamentos.

- Béqueres de 1L e de 250 mL
- Latas de penetração com diâmetro mínimo de 55 mm e profundidade de 35 mm.
- Agulhas de penetração de aço inoxidável
- Banho de água capaz de manter a temperatura em 25° C.
- Penetrômetro capaz de medir no mínimo 200 décimos de mm.
- Estufa capaz de aquecer amostras a no mínimo 135°C.
- Querosene e acetona para limpeza.

4.2 Ponto de Amolecimento

O ponto de amolecimento é útil na classificação de asfaltos, como um elemento no estabelecimento da uniformidade de carregamentos ou fontes de suprimento, e é indicativo da tendência do material fluir a temperaturas elevadas encontradas em serviço.

Asfaltos são materiais viscoelásticos, sem pontos de fusão nitidamente definidos; eles gradualmente tornam-se mais moles e menos viscosos a medida que a temperatura eleva-se. Por esta razão, os pontos de amolecimento devem ser determinados por um método arbitrário e bem definido se resultados reprodutíveis são desejados.

Dois discos horizontais de betume, moldados em anéis de latão rebaixados, são aquecidos a uma taxa controlada em um banho líquido, enquanto cada um suporta uma bola de aço. O ponto de amolecimento é reportado como a média das temperaturas na qual os dois discos amolecem o suficiente para permitir que cada bola, envolvida em betume, caia uma distância de 25 mm (1.0 pol.).



Figura 4-2: Ensaio do ponto de amolecimento manual

Materiais, reagentes e equipamentos.

- Béqueres de 1L e de 250 mL
- Dois anéis de latão rebaixados
- Placa de Escoamento de latão plana, polida, com aproximadamente 50 por 75 mm.
- Duas bolas de aço, de 9.5 mm de diâmetro, cada uma tendo uma massa de 3.50 ± 0.05 g.

- Duas guias de latão para centralização das bolas de aço, uma para cada anel.
- Béquer de vidro, capaz de ser aquecido, com no mínimo 85 mm de diâmetro interno e não menos que 120 mm de profundidade.
- Equipamento automático de Ponto de Amolecimento.
- Estufa capaz de aquecer amostras a no mínimo 135°C.
- Querosene e acetona para limpeza.

4.3 Viscosidade Brookfield

Um fluido é uma substância que se deforma continuamente sob a aplicação de uma tensão de cisalhamento. A viscosidade é a medida deste cisalhamento que pode ter comportamento Newtoniano ou não Newtoniano. O CAP segue um comportamento não Newtoniano, a baixas temperaturas, que deve ser caracterizado nas condições de utilização. Em especial, o resultado da viscosidade deve levar a indicação da temperatura de mistura para CBUQ (cimento betuminoso usinado a quente), temperatura ideal para emulsões e para aplicações destas emulsões. Atualmente, o viscosímetro mais empregado nos Estados Unidos e na Europa para medida da viscosidade de asfaltos é o chamado Brookfield que permite obter a curva de viscosidade dinâmica expressa em centipoise (cP), em função da temperatura, e outras propriedades reológicas.



Figura 4-3: Reômetro rotacional Brookfield

Materiais, reagentes e equipamentos.

- Béqueres de 1L e de 250 mL
- Reômetro rotativo Brookfield modelo DV-III
- Copos específicos para Reômetro rotativo Brookfield.
- Spindles para Reômetro rotativo Brookfield modelo DV-III
- Estufa capaz de aquecer amostras a no mínimo 135°C.
- Querosene e acetona para limpeza.

4.4 RTFOT - Rolling Thin Film Oven Test

Esse ensaio mede o envelhecimento por oxidação e evaporação, porém de forma mais severa por estar continuamente expondo nova porção do ligante ao efeito do ar. Nesse ensaio, uma fina película de asfalto de 35g é continuamente girada dentro de um recipiente de vidro a 163°C por 85 minutos, com uma injeção de ar a cada 3 a 4 segundos. O endurecimento do asfalto durante o ensaio, que causa queda na penetração e aumento no ponto de amolecimento, de acordo com dados reportados na literatura, tem-se correlacionado bem com o endurecimento do ligante que ocorre durante a usinagem de uma mistura asfáltica. O RTFOT, que está padronizado pela ASTM desde 1970 (ASTM D 2872-97), e pela Shell desde 1973, e, em 2005, foi aprovada no Brasil a especificação ABNT NBR 15235/2005, substituindo o ensaio ECA na caracterização de ligantes asfálticos (Bernucci et al., 2008).

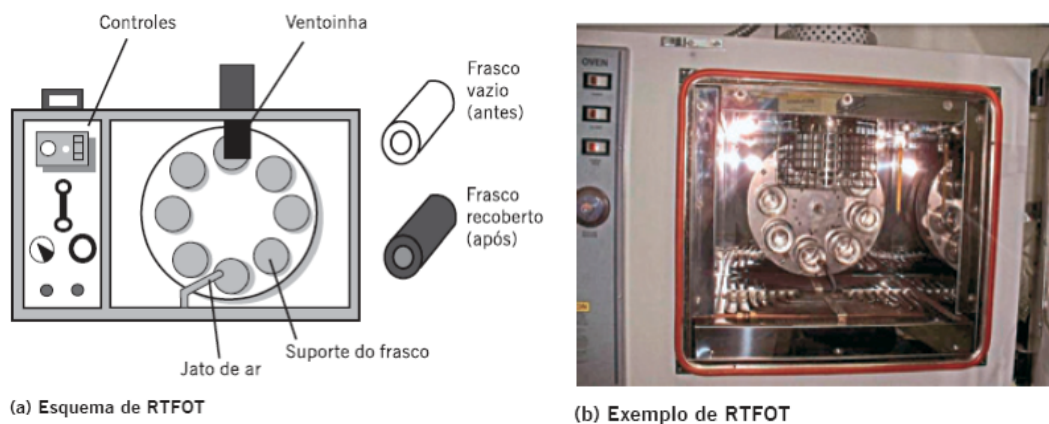
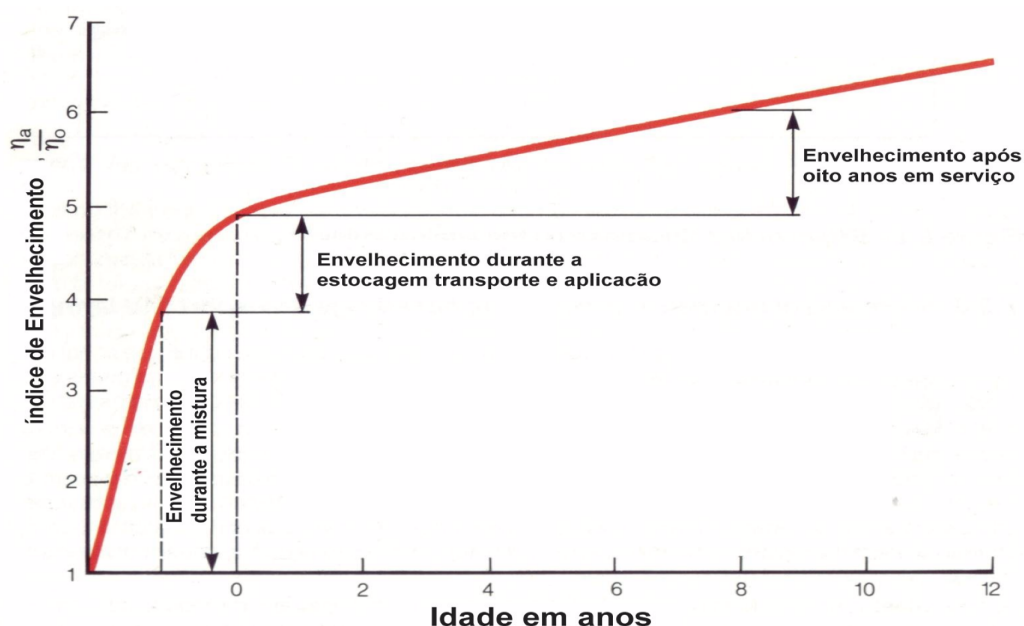


Figura 4-4: esquema de ensaio e foto da estufa de RTFOT

A Figura seguinte mostra um exemplo de um gráfico de medida do efeito do envelhecimento nas várias etapas de uso do ligante, feita por um índice de envelhecimento que é a relação entre a viscosidade a cada tempo (η_t) e a viscosidade inicial (η_0) do ligante recém produzido (Whiteoak, 1980, apud Shell, 2003). As maiores perdas ocorrem durante a usinagem, transporte e compactação. Nessas etapas o ligante é submetido simultaneamente aos três fatores necessários para que ocorra o envelhecimento acelerado: altas temperaturas, elevada relação área superficial de agregados e volume de



ligante (baixa espessura de película) e exposição ao ar (mistura solta). O gráfico seguinte mostra com clareza a necessidade de controles tecnológicos bem orientados nas usinas de asfalto durante a produção da mistura asfáltica, e os efeitos que este descontrole pode gerar no ligante. O envelhecimento precoce torna o ligante quebradiço e sem adesividade aos agregados minerais. O ligante também envelhece durante o período de vida útil no pavimento, devido à oxidação causada pela exposição a sol e chuva, porém, em menor dimensão que durante a usinagem.

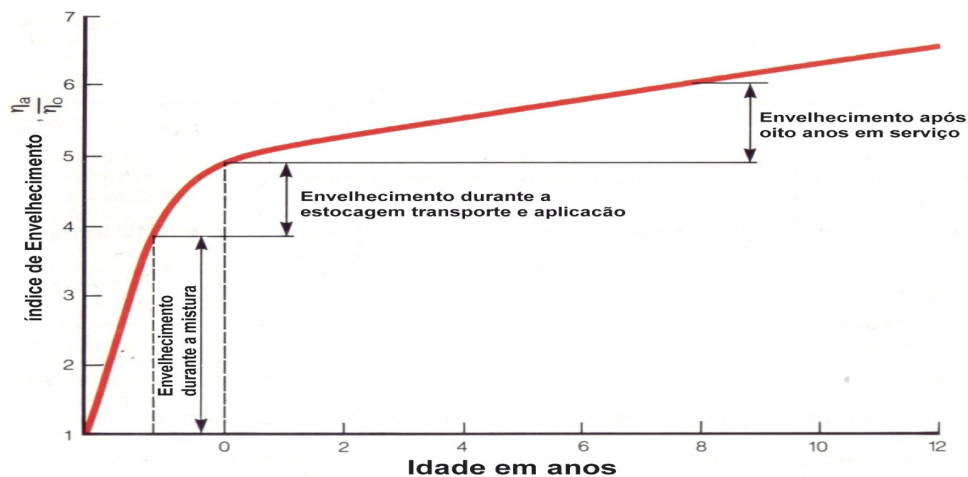


Figura 4-5: Índice de envelhecimento do ligante (Whiteoak, 1980, apud Shell, 2003)

Materiais, reagentes e equipamentos.

- Béqueres de 1L e de 250 mL
- Estufa capaz de aquecer amostras a no mínimo 135°C.
- Estufa específica para o teste de RTFOT, capaz de manter temperatura de ensaio em 163° durante todo o ensaio, e com capacidade de suportar 8 frascos de teste.
- Copos de vidro para teste RTFOT.
- Querosene e acetona para limpeza.

4.5 Ponto de Fulgor Cleveland

O ponto de fulgor é um ensaio ligado à segurança de manuseio do asfalto durante o transporte, estocagem e usinagem. Representa a menor temperatura na qual os vapores emanados durante o aquecimento do material asfáltico se inflamam por contato com uma chama padronizada. Valores de pontos de fulgor de CAP são normalmente superiores a 230°C. A Figura seguinte mostra um arranjo esquemático do ensaio e foto de equipamento utilizado para executá-lo segundo a norma ASTM D92 - 11 Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester.

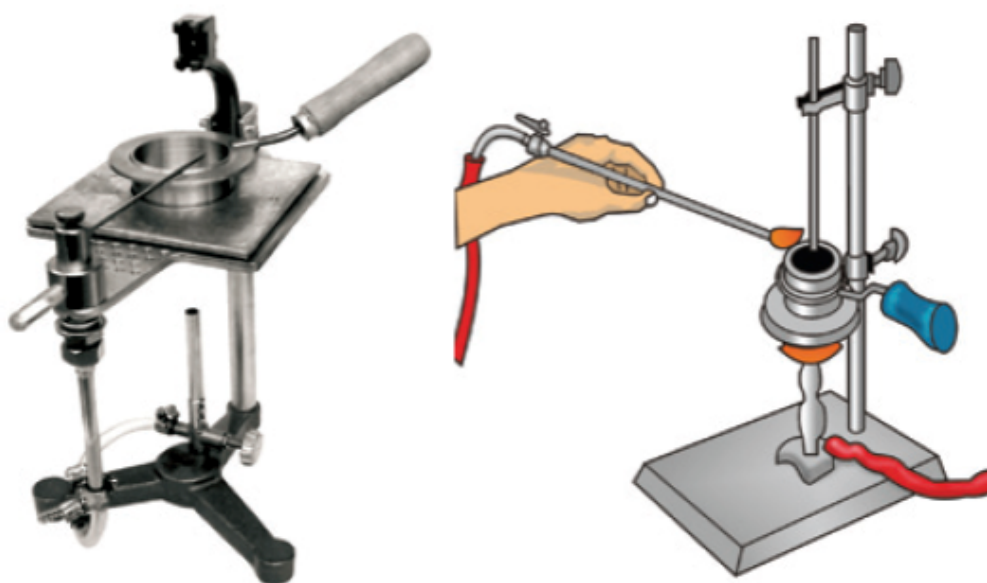


Figura 4-6: Equipamento manual e esquema do ensaio

Materiais, reagentes e equipamentos.

- Béqueres de 1L e de 250 mL
- Estufa capaz de aquecer amostras a no mínimo 135°C.
- Equipamento automático de Ponto de Fulgor Cleaveland.
- Cuba de amostra específica para o equipamento
- Querosene e acetona para limpeza.

4.6 Índice de Suceptibilidade Térmica (IST) ou índice de penetração (IP)

A suscetibilidade térmica indica a sensibilidade da consistência dos ligantes asfálticos à variação de temperatura. Trata-se de uma propriedade importante dos ligantes asfálticos uma vez que se eles forem muito suscetíveis à variação de estado ou de propriedades frente à variação de temperatura, não serão desejáveis na pavimentação. É desejável que o ligante asfáltico apresente variações pequenas de propriedades mecânicas, nas temperaturas de serviço dos revestimentos, para evitar grandes alterações de comportamento frente às variações de temperatura ambiente.

Quanto menor o IP (índice de penetração) de um cimento asfáltico, em valor absoluto, menor será a sua suscetibilidade térmica. A atual norma brasileira que classifica os CAPs estabelece uma faixa admissível para o IP entre (-1,5) e (+0,7)

A maioria dos cimentos asfálticos tem um IP entre (-1,5) e (0). Valores maiores que (+1) indicam asfaltos oxidados (pouco sensíveis a elevadas temperaturas e quebradiços em temperaturas mais baixas); valores menores que (-2) indicam asfaltos muito sensíveis à temperatura.

Assumindo a hipótese da penetração (P) de qualquer CAP à temperatura correspondente ao ponto de amolecimento (PA) ser próxima de 800 (0,1 mm), conforme Pfeiffer e Van Doormaal, a suscetibilidade térmica é definida simplesmente a partir da expressão matemática, que é a forma de estimativa da suscetibilidade térmica dos ligantes que consta da especificação brasileira de CAP:

$$IST = \frac{500 \log(Pem) - 20Pa - 1951}{120 - 50 \log(Pem) - Pa} \quad (4-1)$$

Onde: Pen = penetração em dmm; Pa = ponto de amolecimento em °C.

5 Resultados e discussões

Os resultados dos ensaios executados são apresentados nas tabelas em sequência. Foram realizados ensaios críticos da especificação nas amostras puras de CAP de propriedades diferentes entre si, com o objetivo de se conhecer o produto inicial, e nas misturas destes produtos com os dois tipos de óleo decantado, A e B. O objetivo, na realização das misturas, era atingir a faixa de especificação de penetração entre 50 e 70 dmm.

Tabela 5-1: Compostas 1 com ODA

Ensaio	CAP puro	+2% ODA	+3% ODA	+4% ODA	Especificação
Penetração	38	47	55	63	50 a 70
Ponto Amolecimento	53,4	51	48,9	49,6	46 mín.
IST	-0,99	-1,09	-1,26	-0,75	-1,5 a 0,7
Ponto de Fulgor	288	276	248		235 mín
Viscosidade 135° C	447	390	355	330	274 mín.
Viscosidade 150° C	218	192	177	166	112 mín
Viscosidade 177° C	78,5	70,0	65,7	62,8	57 a 285
RTFOT % massa	0,035	-0,308	-0,465	-0,664	0.5 max.

Os testes partiram de uma amostra de CAP com penetração 38, e com o aumento da adição em massa de ODA, houve o comportamento esperado que seria o efeito de diluição, fazendo com que o produto adquirisse propriedades de um produto mais leve. A amostra utilizada como diluente apresentou alto poder de diluição do asfalto, causando um aumento na penetração de 9 décimos de milímetros com 2% de adição do ODA, e com um percentual de 4% já foi suficiente para extrapolar os limites de especificação em dois ensaios: Penetração e RTFOT. Com estes resultados, verificamos que um OD com este alto poder diluente não é recomendado para a correção do produto, visto que dá uma margem muito pequena de trabalho.

Tabela 5-2: Compostas 2 com ODA

Ensaio	CAP puro	+2% ODA	+3% ODA	+4% ODA	+3% ODB	Especificação
Penetração	42	54	62	74	52	50 a 70
Ponto Amolecimento	52,2	48,4	49,6	50,6	50,4	46 min.
IST	-1,05	-1,43	-0,79	-0,06	-1,00	-1,5 a 0,7
Ponto de Fulgor		324	310	296	292	235 min
Viscosidade 135° C	385	341	298	280	342	274 min.
Viscosidade 150° C	191	172	152	143	172	112 min
Viscosidade 177° C	70,2	63,8	57,9	55	63,5	57 a 285
RTFOT % massa	0,085	-0,038	-0,075	-0,141		0.5 max.

Na segunda etapa dos testes, a amostra de asfalto utilizada era menos viscosa que a primeira, e verificamos o mesmo comportamento verificado na etapa 1 para o ODA, e como o CAP inicial já possuía valor de penetração mais alto, abaixo 4% de adição o produto final já se encontra fora dos limites permitidos. Com o ODB, verificou-se uma menor influência em todos os ensaios, comparando-se a mesma diluição com o ODA. A exceção foi apenas o ensaio de Ponto de Fulgor, mas com variação pouco expressiva e muito longe dos limites da especificação.

Tabela 5-3: Compostas 3 com ODA e ODB

Ensaio	CAP puro	+2% ODA	+3% ODA	+2% ODB	+3% ODB	Especificação
Penetração	35	44	50	39	45	50 a 70
Ponto Amolecimento	52,6	51	50,2	51,2	51	46 min.
IST	-1,33	-1,23	-1,14	-1,43	-1,18	-1,5 a 0,7
Viscosidade 135° C	450	388	357	393	380	274 min.
Viscosidade 150° C	219	193	178	195	189	112 min
Viscosidade 177° C	78,6	70,7	66,3	71,5	70	57 a 285
RTFOT % massa	-0,121	-0,358	-0,511	-0,123	-0,152	0.5 max.

Partindo-se de um CAP com Penetração 35, na terceira etapa, observou-se que a alta influência do ODA fez com que, mesmo estando no limite inferior da especificação da Penetração, a adição de 3% fez com que a mistura superasse o limite de perda de massa, determinada pelo ensaio de RTFOT,

indicando volatilidade inadequada para o produto final. O ODB permaneceu influenciando mais brandamente todas as propriedades testadas. Os resultados com ele obtidos não atingiram o limite mínimo de Penetração e indicam que um volume maior de OD pode ser adicionado ao produto final.

Tabela 5-4: Compostas 4 com ODB

Ensaio	CAP puro	+4% ODB	+5% ODB	+6% ODB	Especificação
Penetração	32	43	47	51	50 a 70
Ponto Amolecimento	53,5	51,3	50,5	50,2	46 min.
IST	-1,31	-1,21	-1,21	-1,10	-1,5 a 0,7
Viscosidade 135° C	522	395	375	344	274 min.
Viscosidade 150° C	252	195	187	172	112 min
Viscosidade 177° C	87,7	71,4	68,1	64	57 a 285
RTFOT % massa	-0,043	-0,175	-0,215	-0,267	0.5 max.

Nas três etapas anteriores, verificou-se que o ODB apresentou melhor comportamento para os objetivos do trabalho. Assim, a terceira etapa foi realizada adicionando apenas percentuais em massa deste óleo a uma amostra de CAP com 32 dmm de Penetração.

Os resultados obtidos permitiram verificar que o percentual inicial para se atingir a especificação foi de no mínimo 6%, sem extrapolar nenhum limite dos outros parâmetros de qualidade. Estes resultados são adequados ao proposto pelo estudo, visto que permite uma incorporação de um volume maior de OD ao CAP.

Tabela 5-5: Viscosidade de amostras de ODA

Amostra	Viscosidade de 25°C (cP)	Viscosidade e 35°C (cP)	Viscosidade 50°C (cP)	Viscosidade 60°C (cP)	Penetração c/ 5% ao CAP 32
ODA Amostra 1		7250	867	615	43
ODA Amostra 2		1975	342	145	46
ODA Amostra 3	1706	525	132	66,3	46
ODA Amostra 4	547	208	66	36,5	52
ODA Amostra 5	507	195	63	34,9	55

A etapa 5 foi realizada de modo distinto das apresentadas anteriormente. A tabela 6.5 mostra 5 amostras de ODA pura de diferentes viscosidades, e mostra na última coluna uma composição de 5% com um CAP com

penetração inicial de 32 dmm. Deste modo, foram realizados 4 ensaios de viscosidade para cada amostra de óleo decantado, e em seguida, o ensaio de Penetração da mistura de CAP mais 5% de cada uma delas.

Os resultados obtidos mostraram que as amostras apresentavam propriedades bem distintas entre si. Assim, como já era esperado, as amostras mais viscosas causaram menor aumento nos valores do ensaio de Penetração, onde três das cinco amostras não conseguiram atingir o limite mínimo com apenas 5% de adição. Estes resultados reafirmam que as amostras de óleo decantado mais viscosas causam uma menor diminuição do IST, e melhoram a performance do asfalto diante de maiores variações de temperatura. Seguindo o mesmo parâmetro de análise, também foram compostas amostra com ODB, conforme segue:

Tabela 5-6: Viscosidade de amostras de ODB

Amostra	Viscosidade de 25°C (cP)	Viscosidade de 35°C (cP)	Viscosidade e 50°C (cP)	Viscosidade de 60°C (cP)	Penetração c/ 9,5% ao CAP 32
ODB Amostra 1	54.558	9320	1176	410	57
ODB Amostra 2	51.116	8930	1170	415	58
ODB Amostra 3	33.855	6150	830	304	59
ODB Amostra 4	23.438	4575	675	255	61
ODB Amostra 5	9350	2186	387	163	70

A etapa 6 teve o mesmo objetivo da etapa 5 e foi realizada seguindo o mesmo modelo, mudando apenas o ODA pelo ODB, e aumentando-se o percentual de óleo adicionado ao CAP de 5% para 9,5%.

As viscosidades verificadas de cada amostra pura de ODB apresentaram menor variação entre si, demonstrando novamente a melhor adequação do ODB ao proposto, por permitir melhor margem de trabalho para a realização de misturas com faixas percentuais mais amplas.

Os valores obtidos de penetração nas misturas estiveram todos dentro da faixa desejada, mesmo as viscosidades das amostras tendo variado em torno de até três vezes o menor valor em relação ao maior.

6 Conclusão

As características apresentadas pelas amostras de óleo decantado analisadas indicam a possibilidade da utilização deste produto como diluente e aumentando a susceptibilidade térmica do produto final.

Os dois tipos de óleos decantados estudados nos mostraram que o óleo decantado tipo B se enquadra melhor que o tipo A para a proposição do trabalho. Isto porque seu impacto nos valores de Viscosidade e Penetração são sempre menores, quando os dois são comparados, e isto permite uma faixa de adição percentual mais ampla que aquela apresentada pelo ODA. As menores variações de massa, na realização do ensaio de RTFOT também indicam a melhor adequação do ODB em relação ao ODA. O menor impacto no ponto de fulgor, causado pelo ODB é outro ponto a ser observado e conduz à mesma conclusão. Este ensaio informa a temperatura limite para se trabalhar com segurança com o produto, e o óleo mais volátil, o ODA pode comprometer este limite. Naturalmente, devemos realizar mais testes de modo a verificar os efeitos secundários da adição de decantados na formulação do CAP, incluindo a viabilidade da operação com relação às temperaturas de composição, pelo aspecto já citado do ponto de fulgor. Ensaio futuros também deverão ser conduzidos para verificar a questão da estabilidade a estocagem da composição.

7 Referências

American Society for Testing and Materials. **ASTM D2872 - 04** Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test). West Conshohocken, 2004.

_____. **ASTM D36 / D36M - 09** Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus). West Conshohocken, 2009.

_____. **ASTM D4402 - 06** Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer. West Conshohocken, 2006.

_____. **ASTM D5 - 06e1** Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials. West Conshohocken, 2006.

_____. **ASTM D92 - 11** Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester. West Conshohocken, 2011.

BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M. G.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B.; **Pavimentação Asfáltica – formação básica para engenheiros**. 1a ed. Rio de Janeiro: Editora Petrobras - ABEDA, 2008.

CORBETT, L. W. & PETROSSI, U. **Differences in distillation and solvent asphalt -Industrial Engineers Chemical Production**, Research & Development, vol 17, 1978.

LEITE, L. F. M.; **Estudo de preparo e caracterização de asfaltos modificados com polímeros**. 1999. Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MANOEL, G. F. **Contribuição ao estudo da formulação de emulsões asfálticas e da modificação de asfaltos com polímeros**. 2008.

Dissertação (Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

ODA, S. **Análise da viabilidade técnica da utilização do ligante asfalto-borracha em obras de pavimentação.** 2000. Tese (Engenharia Civil) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

QUELHAS, A. D.; PASSOS, C. N.; LAGE, D. F. S.; ABADIE, E.; SOUSA, E. C. M.; CORDEIRO, F. G.; KRAHL, I. M.; FARAH, M. A.; ARAUJO, M. A. S.; BRASIL, N. I.; CAMARGO, P. R. C.; PINTO, R. R. C. **Processamento de Petróleo e Gás.** 1a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

SHELL BITUMEN. **The Shell Bitumen Handbook.** 1a ed. Surrey: East Molesey, 1990.

SZKLO, A. S. **Fundamentos do Refino de Petróleo.** 1a ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2005.

YEN T.F - **Asphaltene/Resin plus oil interconversion: an investigation into colloidal model of asphaltenes** - Proceedings of Workshop - The chemical components and structure of asphaltic materials – Rome, 1991.