

MODELAGEM MOLECULAR COMO FERRAMENTA DE AVALIAÇÃO DO PAVIMENTO ASFÁLTICO

Karen G. Rachele, Júlio C. Guedes & Roberto C. da C. Ribeiro

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon 900, Ilha da Cidade Universitária, 21941.908, Rio de Janeiro - RJ - E-mail: krachele@cetem.gov.br

RESUMO

Na busca por melhorias nas condições dos pavimentos asfálticos brasileiros, estudou-se por meio de modelagem molecular o processo de interação química entre as matérias-primas (agregados minerais e cimentos asfálticos de petróleo - CAPs) utilizados na geração dos pavimentos. Para tal, utilizou-se os agregados minerais basalto, gnaiss e calcário, e um CAP. Analisou-se os agregados minerais por meio de análises mineralógica e química. Para caracterização do CAP realizou-se análise elementar, ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^1H e determinação da massa molecular média. O processo de interação CAP/Agregado foi avaliado por meio da técnica de modelagem molecular interagindo os minerais feldspato, quartzo e calcita, principais constituintes dos agregados minerais utilizados, com o asfalto constituinte do CAP, verificando-se qual interação foi mais efetiva. Além disso avaliou-se o processo de interação por meio de estudos de adsorção físico-química em laboratório. Os resultados laboratoriais indicam maior adsorção entre o CAP e os agregados minerais basalto e gnaiss. Tal fato foi compreendido por meio dos resultados da modelagem molecular, que indicam valores termodinâmicos mais estáveis na interação do asfalto com o mineral feldspato que compõem estes agregados. Dessa forma verificou-se que a técnica de modelagem molecular é uma alternativa viável para o estudo do processo de interação CAP/Agregado.

PALAVRAS-CHAVE: asfaltos, agregados minerais, modelagem molecular.

ABSTRACT

In the search for improvements in conditions of Brazilian asphalt pavements, it was studied by molecular modeling the process of chemical interaction between the raw materials (mineral aggregates and asphalt cements of petroleum - CAP's) used in the generation of pavements. To this end, were used the mineral aggregates basalt, gneiss and calcareous, and a CAP. Were analyzed the mineral aggregates by means of mineralogical and chemical analysis. For characterization of the CAP were realized elemental analysis, nuclear magnetic resonance of ^{13}C and ^1H and determination of its average molecular masses. The process of interaction CAP/Aggregate was assessed through the technique of molecular modeling interacting the minerals feldspar, quartz and calcite, the main mineral constituents of aggregates used, with the asphaltene constituent of the CAP, verifying which interaction was more effective. Also evaluated the process of interaction by means of physical-chemistry adsorption studies in the laboratory. The laboratory results indicate greater adsorption between the CAP and the mineral aggregates gneiss and basalt. This fact was understood by the results of molecular modeling, indicating thermodynamic values more stable in the interaction of asphaltene with the mineral feldspar that compose these aggregates. Thus, it was verified that the technique of molecular modeling is a viable alternative for the study of the interaction CAP/Aggregate.

KEY WORDS: asphaltenes, mineral aggregates, molecular modeling.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Asfalto

Asfalto é considerado como resíduo formado no processo de destilação a vácuo do petróleo, sendo utilizado como ligante dos agregados minerais na formação do pavimento asfáltico. No Brasil este ligante é conhecido como cimento asfáltico de petróleo (CAP) e é usado para confecção de misturas asfálticas convencionais, usadas a quente para pavimentação de ruas, estradas e rodovias, proporcionando revestimentos flexíveis e duráveis (Leite, 1999).

O CAP é um sistema coloidal constituído por duas fases distintas: os maltenos, em maior proporção, e os asfaltenos. Esses últimos apresentam um número significativo de anéis aromáticos, cadeias alquílicas e cicloalquílicas, além de grupos polares contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio (Murgich *et al.*, 1996).

1.2. Agregados Minerais

Os agregados minerais correspondem a um conjunto de rochas que, segundo o DNIT (Departamento Nacional de Infra-Estrutura e Transporte), constituem um dos principais componentes da pavimentação rodoviária, tendo como principais finalidades manter a estabilidade mecânica dos revestimentos e suportar o peso do tráfego. Dentre inúmeras rochas encontradas no Brasil, as rochas basálticas, as gnáissicas e as calcárias apresentam grande utilização em pavimentação.

O basalto é uma rocha magmática extrusiva e, em geral, constituída por minerais do tipo piroxenos, feldspatos básicos e, quando o resfriamento se deu de maneira brusca, observa-se a presença de quartzo. O gnaisse é uma rocha de origem metamórfica, caracterizada pela presença de quartzo, mica e feldspatos. Já os calcários são rochas sedimentares constituídas por carbonato de cálcio e/ou magnésio, denominadas de calcitas ou dolomitas, respectivamente (Dana, 1970 e Deer *et al.*, 1966).

1.3. Capacidade de Interação CAP/Agregado

Segundo Ribeiro (2003), a adsorção de CAPs aos agregados minerais está relacionada, principalmente, na capacidade dos asfaltenos presentes na estrutura dos CAPs se interligarem à superfície mineral, sem que haja uma contribuição significativa por parte dos maltenos.

O programa SHRP (*Strategic Highway Research Program*) propõe que forças intra e intermoleculares, apresentadas na Tabela I, sejam as responsáveis pela formação de redes tridimensionais que resultam no processo de interação dos asfaltenos. Porém o processo de interação π - π é o mais aceito.

Tabela I. Tipos de Interações Existentes e o Tipo de Agregação

Tipo de Interação (Intra ou Intermolecular)	Compostos que se Agregam
Van der Waals	Longas Cadeias Alifáticas
Dipolo-Dipolo/ Ligações de Hidrogênio	Polares/Heteroátomos
Atrações π - π	Aromáticos

Segundo o SHRP (1993), a quantidade de anéis aromáticos, presentes no asfalto, afeta o processo de adesão. Um estudo de interação entre pireno e naftaleno com sílica, mostrou que o primeiro, com 4 anéis aromáticos apresentou melhor adsorção que o segundo, com 2 anéis. A parte aromática da cadeia asfáltica, tem uma maior afinidade com a superfície do mineral e tende a se aderir fortemente com o agregado.

Além disso, a presença de grupos polares nos asfaltenos, contendo carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre, bem como íons metálicos, também permite a agregação destas moléculas entre si, ou pela interação com outros compostos polares, contidos em superfícies minerais. A co-existência de partes polares e apolares na estrutura asfáltica determinará sua adsorção e orientação nas interfaces.

1.4. Modelagem Molecular

A modelagem molecular é uma técnica computacional relativamente recente que permite a construção e consequente visualização da estrutura de determinadas substâncias, analisando a posição dos átomos que as compõem e permitindo que se executem medições de distâncias entre diferentes moléculas. Esta peculiaridade permite prever algumas propriedades químicas, físicas e termodinâmicas das mesmas, além de simular as melhores condições de algumas reações, bem como os melhores reagentes a serem utilizados (Correia *et al.*, 1998).

Baseado nisto, o objetivo deste trabalho é estudar o processo de interação química entre o asfalto constituinte do CAP e os minerais que constituem agregados frequentemente utilizados em pavimentação, por meio da modelagem molecular, e comparar tais resultados com estudos de adsorção físico-química realizados em laboratório, indicando que há possibilidade de se obter um pavimento de melhor qualidade utilizando-se asfaltos e agregados minerais ideais.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Origem dos Agregados Minerais

Utilizou-se um basalto oriundo de São Carlos - SP; um gnaisse, oriundo de Santo Antônio de Pádua - RJ e um calcário oriundo do município de Santana do Cariri - CE.

2.2. Análise dos Agregados Minerais

Analisou-se os agregados minerais por meio de análises mineralógica e química, realizadas pelo Laboratório de Análises Químicas da Coordenação de Análises Minerais (COAM), do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

2.3. Análise do Asfalto

2.3.1. Análise elementar (C, H, N, S): Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados por um analisador elementar (CHN), os teores de enxofre determinados pelo analisador Leco e o oxigênio foi determinado por diferença.

2.3.2. Ressonância magnética nuclear (RMNT) de ^1H e ^{13}C : Os resultados de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Varian modelo INOVA-300.

2.3.3. Massa molecular média: A determinação da massa molecular média do asfalto foi efetuada por meio da técnica da crioscopia.

2.4. Avaliação da Interação Asfalto/Mineral por meio de Modelagem Molecular

2.4.1. Modelagem da estrutura do asfalto: Por meio do programa *Hyperchem 7.0*, modelou-se a estrutura hipotética do asfalto constituinte do CAP com base em sua análise elementar, RMN de ^1H e ^{13}C e peso molecular.

2.4.2. Dinâmica de otimização da estrutura do asfalto: Otimizou-se a geometria da estrutura, através do módulo *geometry optimization*. Em seguida realizou-se a dinâmica molecular, simulada a uma temperatura de 300 K, em um tempo de 35 ps e com 0,001 ps de intervalo para descrição de cada conformação por meio do módulo *Molecular Dynamics*. As informações de cada conformação do asfalto foram salvas e das 35.000 conformações escolheu-se a mais estável.

2.4.3. Simulação das estruturas dos minerais: Confeccionou-se as estruturas dos principais minerais constituintes dos agregados utilizados em pavimentação por meio do módulo *crystals* do programa *Hyperchem 7.0*, utilizando-se parâmetros cristalográficos - distâncias interatômicas e ângulos de ligação - encontrados na literatura (Downs e Hall-Wallace, 2003). Os minerais foram simulados com cristais de uma célula unitária, baseado nos resultados de análises mineralógica e química.

2.4.4. Interação Asfalto/Mineral: Interagiu-se a conformação mais estável do asfalto com a célula unitária do cristal de cada mineral e por meio da otimização da geometria das duas espécies juntas obteve-se a energia potencial do sistema. O processo de interação foi realizado em quatro posições diferentes. Nas posições 1 e 2 o cristal foi posicionado na parte da frente e de trás da estrutura do asfalto, respectivamente, ambas nas proximidades do plano formado pelos anéis aromáticos. Sendo que na posição 1 o cristal fica ainda mais próximo do grupo polar contendo enxofre, cuja ligação está tensionada para a parte da frente do plano dos anéis. Já nas posições 3 e 4 o cristal foi posicionado nas laterais direita e esquerda da estrutura do asfalto, respectivamente, ambas nas proximidades das ramificações de cadeias alifáticas saturadas.

2.5. Ensaio de Adsorção Físico-Química

A fim de comprovar os resultados obtidos no processo de interação CAP/Agregado, pela técnica de modelagem molecular, realizou-se o ensaio de adsorção físico-química utilizando-se o método descrito em PI 012384, desenvolvido pelo grupo de pesquisadores da Coordenação de Apoio Tecnológico a Pequena e Média Empresa (CATE) do CETEM.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Análise dos Agregados Minerais

A Tabela II apresenta os resultados da análise mineralógica realizada com os agregados minerais. Observa-se um alto teor de feldspato para o basalto e gnaïsse. Verifica-se também a presença de quartzo para esses dois agregados, no entanto de forma mais significativa no gnaïsse. Já o calcário apresenta predominantemente a forma calcítica, chegando-se a valores em torno de 97%.

Tabela II. Composição Mineralógica dos Agregados Minerais.

Minerais (%)	Calcário	Basalto	Gnaïsse
Feldspato	--	63,7	61,8
Piroxênios	--	30,0	--
Quartzo	--	6,3	25,1
Mica	--	--	13,1
Calcita	97,4	--	--

Os resultados obtidos na análise química estão apresentados na Tabela III. Verifica-se resultados muito semelhantes para o basalto e o gnaïsse, apresentando um alto teor de sílica e alumina, presentes possivelmente nos minerais feldspato e quartzo. Já o calcário apresenta um baixo teor de sílica e alumina e um alto teor de cálcio, confirmando se tratar de um calcário calcítico.

Tabela III. Análise Química do Agregados Minerais

Composição (%)	Calcário	Basalto	Gnaïsse
SiO ₂	1,1	72,4	67,14
Al ₂ O ₃	0,22	15,04	17,92
K ₂ O	0,045	6,69	5,18
Na ₂ O	Traços	2,1	2,93
Fe ₂ O ₃	0,61	2,44	4,86
CaO	54	1,2	1,91
MgO	0,69	0,1	0,03

3.2. Avaliação do Asfalteno

3.2.1. Análise elementar: A análise elementar indicou 83,9% de carbono; 9,8% de hidrogênio e 4,4% de enxofre. No entanto teores bem menos significativos foram observados para oxigênio e nitrogênio, sendo 1,4% e 0,5% respectivamente.

3.2.2. Ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C: Os resultados de RMN de ¹H e ¹³C estão apresentados na Tabela IV. Verifica-se altos teores de carbono e hidrogênio saturados e aromáticos, indicando a presença de anéis aromáticos com ramificações de cadeias alifáticas saturadas longas.

Tabela IV. Parâmetros Moleculares Médios do Asfalteno por RMN de ¹H e ¹³C

Parâmetros Moleculares	CAPA
% C Aromáticos	38,0
% C Saturados	62,0
% C Aromáticos ligados a alquila	11,8
% C Aromáticos não substituídos	13,0
Fa (fator de aromaticidade)	0,38
% H Aromáticos	8,0
% H saturados	92,0
% C metílicos terminais	1J
% C metílicos em ramificação	2 2

3.2.3. Massa molecular média: O asfalto apresentou valor para a massa molecular média de $791 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, valor compatível com os altos teores de carbono, hidrogênio e enxofre.

3.3. Avaliação da Interação Asfalto/Mineral por meio de Modelagem Molecular

3.3.1. Modelagem e otimização da estrutura dos asfaltos: Com base nos resultados obtidos na análise do asfalto (item 3.2), confeccionou-se a estrutura apresentada na Figura 1. Os carbonos estão representados pela cor preta, os hidrogênios pelo branco e o enxofre pelo cinza. Depois de otimizado, o valor de energia potencial obtido para a conformação mais estável da estrutura é de 18,741934J.

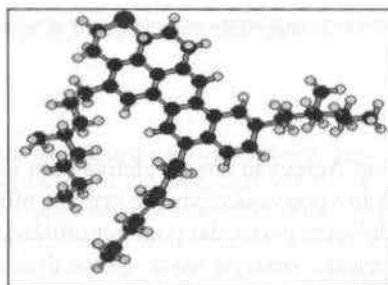


Figura 1. CAPA

3.3.2. Simulação das estruturas dos minerais: Baseado nos resultados das análises mineralógica e química simulou-se a estrutura de uma célula unitária dos cristais de feldspato e quartzo, principais constituintes dos agregados minerais basalto e gnaiss, e uma célula unitária do cristal de calcita, principal constituinte do calcário.

3.3.3. Interação Asfalto/Mineral: Os resultados obtidos no processo de interação Asfalto/Mineral estão apresentados na Tabela V. Observa-se que todos os sistemas apresentaram valores de energia potencial inferiores ao valor apresentado pelo asfalto isolado (18,741934J), indicando que a interação é favorável. O menor valor foi obtido na interação com o feldspato (1,634259J) representando a melhor interação entre os minerais. Tal fato pode estar relacionado à presença em sua estrutura do átomo de alumínio altamente polarizante capaz de produzir uma forte atração dipolo-dipolo com a estrutura do asfalto. A interação com o quartzo apresentou o segundo melhor desempenho (13,441295J), mas uma interação bem menos efetiva do que com o feldspato, já que o valor de energia potencial obtido foi significativamente maior. Os valores de energia potencial obtidos na interação com a calcita estão próximos do valor obtido para o asfalto isolado, chegando a 18,648791J, indicando que a interação é pouco favorável e a pior dentre as interações analisadas. Verifica-se também que os valores de energia potencial obtidos nas posições 1 e 2 foram os mais baixos para os três minerais. Assim podemos perceber que a interação se deu de forma mais efetiva nas proximidades do plano dos anéis aromáticos, confirmando a teoria proposta por Ribeiro (2003) e pelo programa SHRP, de que a interação Asfalto/Mineral está relacionada com a atração dos elétrons π presentes nos anéis aromáticos, aos sítios deficientes em elétrons da superfície mineral. A interação foi ainda mais efetiva na posição 1, principalmente com o feldspato, indicando ainda, que a proximidade do grupo polar contendo enxofre também proporciona uma melhor interação, já que o grupo polar pode atuar como uma base de Lewis, atraindo também os sítios deficientes em elétrons da superfície mineral, havendo uma interação dipolo-dipolo.

Tabela V. Energia Potencial dos Sistemas Asfalto/Mineral

Energia (J)	Posição 1	Posição 2	Posição 3	Posição 4
CAP/ Feldspato	1,634259	5,572314	14,869843	14,929226
CAP/Quartzo	13,441295	13,591949	17,755276	18,116024
CAP/ Calcita	16,491039	16,940760	18,433509	18,648791

3.4. Ensaio de Adsorção Físico-Química

Os resultados obtidos neste ensaio estão apresentados na Figura 2 e confirmam os resultados obtidos previamente por meio da modelagem molecular. Observa-se que o CAP adsorve preferencialmente à estrutura dos agregados minerais basalto e gnaiss, que apresentam feldspato e quartzo em sua composição, ao invés do calcário calcítico.

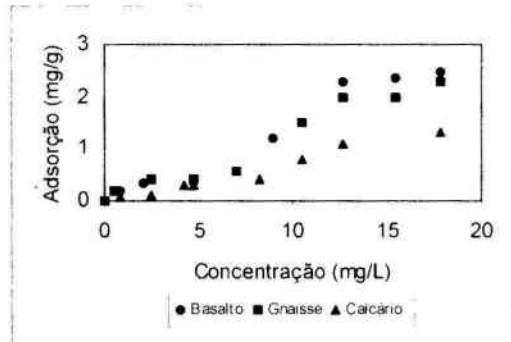


Figura 2. Adsorção do CAP na superfície dos agregados minerais *versus* concentração

4. CONCLUSÕES

Pôde-se concluir que a interação Cap/Agregado é mais efetiva com os agregados minerais basalto e gnaiss que possuem feldspato em sua composição e conseqüentemente geram a mistura asfáltica de melhor qualidade. Verificou-se também que a técnica de modelagem molecular pode ser utilizada como uma nova alternativa para o estudo do processo de interação CAP/Agregado, sem que hajam gastos desnecessários em laboratório.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Correia, J. C. G., Leal, L. S. F. e SEIDL, P. R. Modelagem Molecular Aplicada à Flotação de Minerais -Estudo de Caso, Série Tecnologia Mineral, CETEM, Rio de Janeiro, 1998.
- Dana, J. D. Manual de Mineralogia, vols. 1 e 2, EDUSP, São Paulo, 1970.
- Deer, W. A., Howie, R. A. e Zussman, J., "Minerais Constituintes das Rochas - Uma Introdução", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 1966.
- Downs, R.T. & Hall-Wallace, M., The American Mineralogist Crystal Structure Database, American Mineralogist 88, 2003, pp. 247-250.
- Leite, L. F. M., "Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímero", Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas - IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 1999.
- Murgich, J. e Abanero, J. A., Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins, Energy and Fuels, vol. 10, pp. 68-76, 1996.
- PI 012384, Processo de avaliação da interação CAP/Agregado.
- Ribeiro, R. C. C. "Interação entre cimentos asfálticos e seus constituintes com agregados minerais na formação do asfalto", Tese de Mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.
- SHRP - Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, DC, 1993.