

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR FTIR DO LIGANTE ASFÁLTICO CAP 50/70
ADITIVADO COM LIGNINA

AUTORES:

Ana Letícia Nóbrega Rabello Tavares

Conrado Cesar Vitorino Pereira da Silva

Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande - UFCG

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9º PDPETRO.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR FTIR DO LIGANTE ASFÁLTICO CAP 50/70 ADITIVADO COM LIGNINA

Abstract

Asphalt paving is the most used type of lining in most countries and mainly in Brazil, which accounts for almost all paved roads. This aspect becomes even more important when it is known that the most used mode of transport in the country is road transport, and that the roads are lacking in investments not only for maintenance and recovery, but also for research and development of new technologies for this type of pavement from the construction phase. In the last decades, the reduction of the lifespan of the pavements has driven the search for asphaltic cements of better quality oil. The addition of modifiers to improve the quality of CAP and asphalt mix performance is a currently common practice. Modification of asphalt binders aims to improve the mechanical behaviour and, consequently, the functional performance of the pavements. Thus, overcoming some disadvantages of the pure binder, since it can mainly provide the increase of the resistance to the accumulation of permanent deformations, resistance to the appearance of cracks by fatigue and thermal contraction, and also delay the premature aging of the CAP and improve the interaction with the aggregates. Lignin is a by-product of the cellulose and paper industry, and it is obtained through it on a larger scale as generates millions of tons each year. This polymer can be extracted in different wood pulping processes. The Kraft Process (wood reaction with sodium hydroxide + sodium sulphide) is the most common in the Brazilian industrial context as 81% of the processing is carried out in this way. The process has a relatively similar structure from the macromolecular point of view to the components of the CAP and as with the association of the other polymers with the binder, in which the compatibility between the two is crucial to obtain better performances; this material can also bring improvements to the conventional asphalt with respect to their rheological properties. Thereby, the objective of this work was to characterize chemically the lignin-enhanced CAP 50/70 in the contents of 1,5% Fourier transform fluorescence technique. It was observed that the cap with addition of lignin presents bands characteristic of presence of hydroxyl, methylene groups, stretching of the C = O group and stretching C-C, C = O.

Introdução

O Brasil é um país de dimensões continentais, ocupando a classificação do 5º maior país do mundo. Portanto, é necessária a utilização de meios de transporte que possibilitem a locomoção de cargas e pessoas com eficiência e segurança, sendo que o principal modal de transporte no Brasil é o transporte rodoviário (VIANNA, 2007). No Brasil, bem como na maioria dos países do mundo, a pavimentação asfáltica é a principal forma de revestimento das estradas.

Todo pavimento está submetido a fatores como cargas móveis e intempéries que, ao longo do tempo, alteram as características físicas e mecânicas do revestimento. Consequentemente, sabendo que a malha rodoviária pavimentada tem trechos com idades diferentes e condições de serventia variáveis, a mesma pode apresentar algum tipo de comprometimento no pavimento, no decorrer do tempo, quanto à questão estrutural e/ou funcional, afetando a economia e segurança dos usuários.

O CAP, dentre todos os componentes da mistura asfáltica, é o que sofre maior impacto com as cargas solicitantes do tráfego e intempéries, o que faz com que seja criteriosamente avaliado e categorizado de acordo com as condições as quais será exposto durante sua vida útil. Sendo assim, a adoção de

modificadores a fim de melhorar a qualidade do CAP e o desempenho da mistura asfáltica está se tornando uma prática bastante usual, visando melhorar o comportamento mecânico e, consequentemente, o comportamento funcional dos pavimentos. A modificação de ligantes asfálticos pode suprir falhas do ligante puro, possibilitando, principalmente, o aumento da resistência ao acúmulo de deformações permanentes, resistência ao aparecimento de trincas por fadiga e contração térmica, mas também retardar o envelhecimento prematuro do CAP e melhorar a interação com os agregados.

Neste sentido, a busca por novas tecnologias construtivas e de conservação sustentáveis, duráveis e econômicas, adaptadas à realidade nacional é uma tendência atual na engenharia rodoviária. As pesquisas para uso de materiais não convencionais tem mostrado que o emprego de resíduos ou subprodutos de outras atividades produtivas podem trazer ganhos no desempenho estrutural e funcional. A lignina é um exemplo de subproduto da indústria de papel e celulose que pode ser empregada como bioaditivo às misturas asfálticas.

Segundo Souto (2013), a lignina é um polímero natural aromático complexo, responsável por cerca de 30% dos carbonos da biosfera. Tem sua origem na desidrogenação dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico. Existem diferentes tipos de extração/recuperação da lignina, o processo mais comum é o Kraft (reação da madeira com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio), utilizado nas indústrias de polpação, papel e celulose, correspondendo a cerca de 85% da lignina recuperada no mundo. As indústrias de papel e celulose geram, durante o seu processo, toneladas de lignina como subproduto, porém menos de 2% desta é utilizada comercialmente.

A lignina é um material termoplástico, componente de recursos renováveis, uma macromolécula fenólica, com estrutura complexa, heterogênea, tridimensional presente em todos os vegetais e ocupa a posição de segunda macromolécula orgânica mais abundante da natureza. Do ponto de vista macromolecular, a lignina possui uma estrutura relativamente semelhante aos componentes do CAP, fato que é essencial para a obtenção de melhor desempenho na associação, podendo, assim, trazer melhorias ao asfalto convencional quanto a suas propriedades reológicas.

Segundo D'Almeida (1988) a lignina pode ser classificada de acordo com os grupos vegetais (ligninas das gymnospermas ou coníferas, ligninas das angiospermas ou folhosas e ligninas das gramíneas). Os grupos vegetais são caracterizados pela presença de uma ou as duas unidades básicas que constituem a estrutura desse polímero.

Nas indústrias de papel e celulose, as madeiras mais utilizadas como matéria-prima são as das espécies de pinus (coníferas) e as das espécies de eucalipto (folhosas) (LIMA et al., 1988). A composição elementar da lignina consiste de carbono, hidrogênio e oxigênio.

De um modo geral, são diversos os processos pelos quais a lignina pode ser isolada, sejam eles laboratoriais ou mais comumente industriais. Assumpção et al. (1988) define o processo de polpação como sendo o processo de separação das fibras da madeira por meio de energia química e/ou mecânica. Quando a energia química é utilizada, resulta numa deslignificação mais elevada que no processo mecânico. Os processos químicos para obtenção da pasta celulósica podem ser divididos em: ácidos (ex. processo sulfito) e alcalinos (ex. processo kraft) (D'ALMEIDA, 1988).

Assim, esta pesquisa objetiva caracterizar quimicamente através do método de FTIR o CAP 50/70 com incorporação de 1,5% de lignina, visando definir o potencial de uso como bioaditivo e obter os possíveis ganhos em termos de vida útil do pavimento asfáltico.

Metodologia

Materiais

Foi utilizado na pesquisa o ligante asfáltico classificado por penetração como um CAP 50/70, doado pela Empresa JBR Engenharia LTDA. Como aditivo, foi utilizada Lignina. O licor negro contendo a lignina foi obtido do Laboratório de celulose e papel da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Minas Gerais. A planta da qual obteve-se o material, por meio do processo Kraft, é resultante de um cruzamento genético entre a *Eucalyptus Grandis* e a *Eucalyptus Urophylla*. Para a obtenção da lignina propriamente dita, foi realizado o procedimento de precipitação a fim de separar do licor negro a fração do material destinado a esta pesquisa.

Metodos

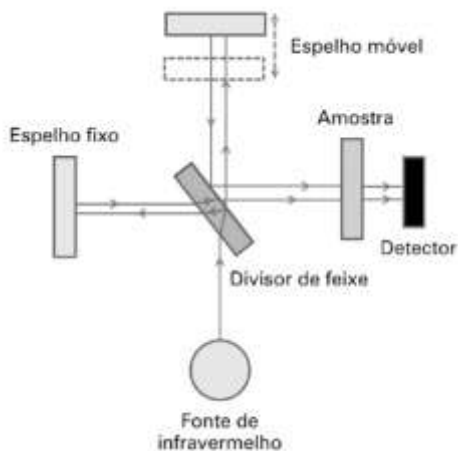
Ensaio Químico – Fourier Transform Infrared (FTIR)

O FTIR é um ensaio importante na determinação dos grupos funcionais presentes em diversos materiais, bem como dos compostos derivados do processo de oxidação dos ligantes.

As amostras de lignina e de ligantes foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho médio com a utilização de um espectrômetro Pelkin Elmer Precisely, modelo Spectrum 400 Series (Figura 1), e de um Nicolet, modelo iS10, cujo esquema de funcionamento baseado na refletância encontra-se exposto na Figura 2.



Figura 1 – Equipamento FTIR (modelo Spectrum 400 Series)



Fonte: Dias et al., 2016.

Figura 2 – Esquema de funcionamento de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier.

Para realização do ensaio foi utilizada uma amostra de 1mg de Lignina previamente seca em dessecador, misturada a 250mg de Brometo de Potássio (KBR), transformada em pastilha por prensagem e submetida à análise na região do infravermelho, cuja faixa considerada foi de 400 – 700 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras. As amostras dos ligantes puro e modificado por adição de lignina foram ensaiadas nas mesmas condições, porém no módulo de refletância total atenuada (ATR), utilizado para amostras mais densas.

Resultados e Discussão

A Figura 3 ilustra o resultado obtido para o FTIR da lignina.

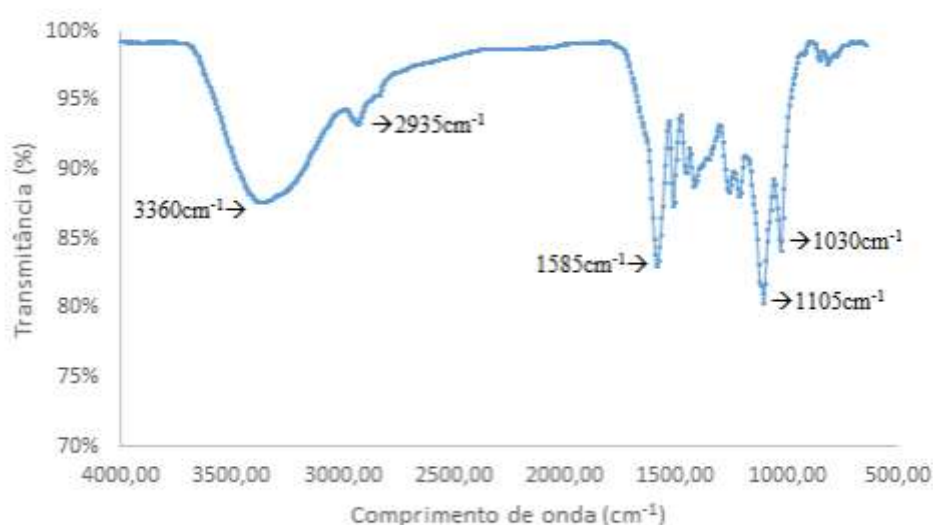


Figura 3: FTIR da lignina.

De acordo os resultados ilustrados na Figura 3, verifica-se que o espectro de FTIR da lignina apresenta as seguintes bandas características: banda em 3360 cm^{-1} indicando a presença de hidroxilas ligadas a cadeia, banda em 2935 cm^{-1} relacionada a grupos metilênicos, bandas em 1585 cm^{-1} , 1515 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} , indicando a existência de esqueleto aromático, banda em 1265 cm^{-1} indicando vibrações de estiramento do grupo C=O, banda em 1215 cm^{-1} relativa a estiramento C-C, C=O e bandas em 1105 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} indicando deformação do plano CH aromático.

A Figura 4 ilustra o FTIR do CAP 50/70 modificado por adição de lignina no teor de 1,5%.

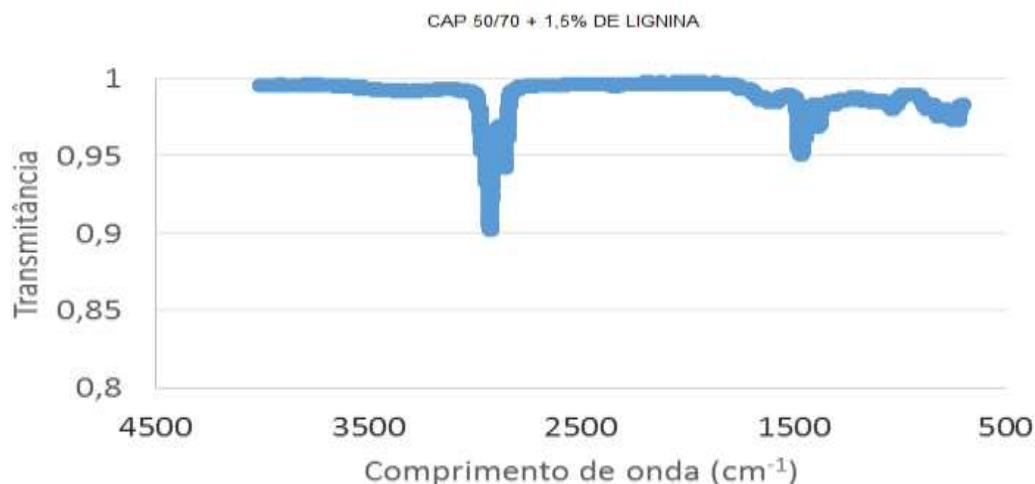


Figura 4: FTIR do CAP 50/70 modificado por adição de lignina no teor de 1,5%

De acordo com os resultados ilustrados na Figura 4, verifica-se que o espectro de FTIR do CAP com adição de lignina apresenta as seguintes bandas características: um dublete em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} indicando vibrações de estiramentos axiais de grupos CH_2 , CH_3 (alifático); banda em 1730 cm^{-1} indicando vibrações de estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$ (carbonila); as bandas em 1450 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} , são relativas às deformações axiais simétrica e assimétrica do CH_3 , respectivamente; banda em 1210 cm^{-1} , indicando a elongação de sulfonas (SO_2); banda em torno de 1030 cm^{-1} associadas a $\text{S}=\text{O}$ de grupos sulfóxidos e, em 718 cm^{-1} indicando a rotação de CH_2 de longas cadeias alifáticas.

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, pôde concluir:

A adição de lignina nos teores 1,5% conferiu ao CAP 50/70 a presença de bandas característica de hidroxila, grupos metilênicos, estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$ e estiramento $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$. E, de acordo com a profundidade dos poços e as dimensões dos picos, pode-se verificar que a mesma atuou como um antioxidante, contribuindo desta forma para a preservação das propriedades do CAP.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Engenharia de Pavimentos da Universidade Federal de Campina Grande;

A Empresa JBR Engenharia LTDA;

A Universidade Federal de Campina Grande;

Ao Laboratório de celulose e papel da Universidade Federal de Viçosa;

Ao Laboratório de Química da Universidade Federal de Sergipe.

Referências Bibliográficas

ASSUMPÇÃO, R. M. V.; PINHO, M. R. R.; CAHEN, R.; PHILIPP, P. Polpação química. In: PHILIPP, P. (Rev.); D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.). **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. São Paulo: Departamento de Divulgação do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A., 1988, p. 169-319.

DIAS, S. L. P.; VAGHETTI, J. C. P.; LIMA, E. C.; BRASIL, J. L.; PAVAN, F. A. Química Analítica: Teoria e práticas essenciais. **Bookman**, Porto Alegre, 2016.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Fontes de produção em fábricas de pasta celulósica**. In: PHILIPP, P. (Rev.); D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.). Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. São Paulo: Departamento de Divulgação do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A., 1988, p. 539-559.

LIMA, A. F.; JARA, E. R. P.; ALFONSO, V. A. **Madeira como matéria-prima para fabricação de pasta celulósica**. In: PHILIPP, P. (Rev.); D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.). Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. São Paulo: Departamento de Divulgação do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A., 1988, p. 129-168.

SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA, N. (2013). *Fibras de Carbono a Partir de Lignina: Uma Revisão da Literatura*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

VIANNA, G. A. B., *O Mito do Rodoviarismo Brasileiro* (2007) Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/50804833/3/Extensao-territorial-e-populacao> Acesso em 14 ago. 2017.