

ANÁLISE ESPECTROMÉTRICA NO INFRAVERMELHO (FTIR) DO ASFALTO MODIFICADO COM RESÍDUOS DA INDÚSTRIA CALÇADISTA

Fábio Remy de Assunção Rios¹
Crislene Rodrigues da Silva Moraes²
Dalva Damiana Estevam da Silva³

INTRODUÇÃO

No Brasil o asfalto é utilizado em mais de 99% dos trechos pavimentos (CNT, 2019, p. 5). Muitos destes asfaltos com o tempo, ou mesmo num curto espaço de tempo, apresentaram sintomas de degradação, devido à pouca qualidade dessa variedade natural, com isso vieram os defeitos nas estradas e ruas. Em função disso foram desenvolvidos estudos sobre o asfalto e suas variações visando o aprimoramento desta tecnologia, para melhorar a sua durabilidade em uso (MENDES, GUEDES e D'OLIVEIRA, 2018).

Durante a vida dos pavimentos flexíveis o aparecimento de degradações contribui para a perda de sua qualidade (FONTES, 2017). Assim, a velocidade de deterioração de um pavimento varia, sobretudo em função dos seguintes fatores como: condições ambientais; capacidade de suporte do pavimento e das camadas estruturantes sub-base e base; qualidade dos materiais utilizados e do processo construtivo; volume de tráfego; e carga por eixo do caminhão (MENDES, GUEDES e D'OLIVEIRA, 2018).

Atualmente, estão sendo incorporados aos CAPs materiais como pneus e borrachas provenientes do processo industrial calçadista. Com o intuito de melhorar as "propriedades mecânicas das misturas asfálticas, bem como, reduzir o passivo ambiental causado pela crescente deposição inadequada [...] na natureza, muitos países vêm desenvolvendo tecnologia para a incorporação de borracha moída [...] em revestimentos asfálticos" (GÓMEZ-PABLO, 2017).

É importante ressaltar que não existe uma solução única, nem um modificador ideal para o asfalto. A melhor seleção deve ser feita de acordo com as necessidades e características de cada obra. Destaca-se, também, que o emprego de modificadores que melhoram o desempenho do pavimento não elimina a necessidade de solução dos problemas apresentados relacionados ao CAP convencional (CNT, 2019).

Cabe destacar que alguns especialistas consideraram que a utilização de CAP convencional, mesmo que nas qualidades e especificações adequadas, não atenderia, de forma apropriada, à atual composição do tráfego nas rodovias do Brasil. Por isso, a utilização de CAP modificado seria um futuro inevitável para o setor (CNT, 2019).

METODOLOGIA

Para a coleta de dados realizou-se visitas *in loco* em empresas que trabalham com a fabricação de sandálias para conhecer o processo de fabricação, bem como, o destino dos resíduos oriundos da fabricação das sandálias.

¹ Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande - PB, fabioremy@gmail.com;

² Professora Doutora do Departamento de Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB, crislene@dema.ufcg.edu.br;

³ Mestra em Engenharia Agrícola pela Universidade Federal de Campina Grande, Graduada em Gestão Ambiental - IFPB, Graduada em Licenciatura Plena em Geografia pela Universidade Estadual da Paraíba - PB, dalvaestevamifpb@gmail.com;

Os resíduos poliméricos dos calçados, denominados *RCA*, foi fornecido na forma de aparas e depois moído, é um composto de SBR, denominado *SBRr* e contém na composição traços do polímero EVA, denominado *EVAr*. O resíduo *RCA* tem como procedência a São Paulo Alpargatas situada em Campina Grande/PB, e o ligante asfáltico CAP50/70 é procedente da refinaria LUBNOR/CE (Figura 1).



Figura 1 - (A) Resíduos poliméricos RCA, (B) Resíduo moído e (C) Ligante asfáltico. Fonte: (A) O autor (2012), (B) e (C) Cambuim (2004).

O resíduo foi coletado e triturado em moinho de facas, com granulometria aproximadamente 96,94%, entre as malhas 0,075mm (#200ASTM) e 0,6mm (#30ASTM), dentro da faixa mais adequada, foram feitas as composições para a mistura com o ligante asfáltico.

Para o desenvolvimento da pesquisa foram utilizados 16 tipos diferentes de ligantes asfálticos, sendo um convencional produzido em escala industrial e 15 ligantes modificados pelo *RCA*. Foram realizadas as misturas (Ligante asfáltico CAP 50/70, *RCA*, Aditivos) conforme teor especificado a seguir: **CAPM1**: CAP 50/70+ (5% a 25%) *RCA* + 0,2% Enxofre + 2% MDG, produzido em laboratório com agitação e aquecimento; **CAPM2**: CAP 50/70 + CAP + (5% a 25%) *RCA* + 0,2% PBO, produzido em laboratório com agitação simples e aquecimento; **CAPM3**: CAP 50/70 + (5% a 25%) *RCA* + 2% MDG + 2% RSS, produzido em laboratório com agitação e aquecimento.

Após as realizações das misturas, foram efetivadas as caracterizações através das análises térmica e física. Os procedimentos metodológicos para análise do CAP modificado por polímero residual do processo calçadista consistiram de ensaios de caracterização termogravimétrica (TG) e análise da reologia em laboratórios. O estudo utilizou materiais tais como: resíduo polimérico *RCA* (*SBRr*, *EVAr*), resíduo da mineração da extração do granito (RRS), fornecido pela GRANFUGI, ligante CAP 50/70, reagentes, Peróxido de Benzoíla ($C_{12}H_{10}O_4$) e Metacrilato de Gricidila ($C_7H_{10}O$) e equipamentos que deram suporte na confecção das amostras e análises laboratoriais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise Espectrométrica no Infravermelho (FTIR) foi realizada nas amostras do *CAPM1*, *CAP PURO* e *RCA*, onde se verificou o comportamento das vibrações e a caracterização estrutural observando os espectros (Figura 2).

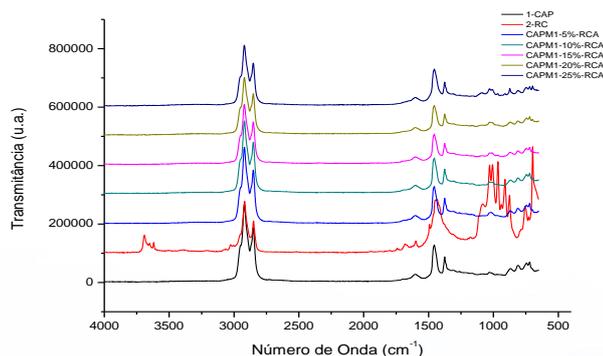


Figura 2 - CAPM1 - FTIR CAP modificado, CAP PURO, RCA. Fonte: O autor (2011).

Para o polímero SBRr, um comprimento de onda importante refere-se ao $\delta\text{C-H}$ (substituição aromática) de 699 cm^{-1} e linha de base para esta banda de 680 a 740 cm^{-1} (DUTRA, 2004). Para o EVAr, a banda característica que aparece em 1738 cm^{-1} é devido ao estiramento da C=O da unidade de acetato de vinila presente no copolímero, além disso, comprovando a existência deste comonômero aparece uma intensa banda em 1234 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$) característica dos grupos acetatos.

Segundo Xue et al., (1997), a banda de 1633 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação tipo estiramento C=C , entre 1590 - 1670 cm^{-1} . Pode-se ressaltar alguns comprimentos de onda característicos ao EVAr em diversos comprimentos de ondas, assim referindo a diferentes grupos funcionais na Tabela 1.

Tabela 1 - Bandas de espectrais, utilizadas na verificação de envelhecimento oxidativo de EVA.

Grupo Funcional	Comprimento de onda λ (cm^{-1})
$\delta\text{C-H}(-\text{CH}=\text{C}-)$	1050
$\text{CH}=\text{C}$	1500
$-\text{OH}$	3000

Fonte: YANG (2011).

Observa-se a partir da análise dos espectros, as seguintes bandas características para o CAP PURO, CAP modificado e RCA a seguir: as bandas em 2920 e 2848 cm^{-1} , relativas a presença de estiramentos C-H ; as bandas em 1635 - 1753 cm^{-1} , relativas a formação de carbonilas, em 1604 cm^{-1} relativas ao estiramento C=C de estruturas aromáticas, em 1457 e 1379 cm^{-1} relativas as de deformações CH_2 e CH_3 de estruturas alifáticas, 1031 cm^{-1} , decorrentes da presença de grupamentos sulfóxidos; 871 e 879 cm^{-1} caracterizada pela deformação de C-H de estruturas aromáticas substituídas. Bandas espectrais em 911 cm^{-1} , 964 cm^{-1} e 995 cm^{-1} surgem de insaturações (vinil e trans wag CH).

Os dados apresentados confirmam a estrutura do RCA, sendo que cada material apresenta uma banda característica concernente à estrutura do material. Para o ligante asfáltico CAP 50/70, alguns comprimentos de ondas característicos como carbonilas (C=O), bandas estruturais sulfóxidos (S=O) e aromáticos, por exemplo, podem ser elencados, entre outros, conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Bandas de carbonila e sulfóxidos utilizados na verificação de envelhecimento oxidativo de ligantes asfálticos.

Grupo Funcional	Comprimento de onda λ (cm^{-1})
Aromáticos	800
Carbonila	1700
H_2O	3000
S=O	1020

Fonte: SILVEIRA (2007) apud LIMA (2008).

Pode-se observar um fato importante nestes espectros de FTIR, o ligante asfáltico apresenta vibrações em mesmo comprimento de onda que o EVAr, bem como, o SBRr contido no resíduo de calçados RCA, entretanto, vibra em comprimentos de onda um pouco diferenciados. As principais absorções dos grupos presentes no ligante asfáltico são semelhantes às de outros ligantes asfálticos apresentados na literatura (MASSON et al., 2001; LAMONTAGNE et al., 2001; OUYANG et al., 2006).

Comparativamente, pode-se observar que as amostras que se referem ao CAPMI, apresentam os mesmos comprimentos de ondas que as amostras de referência que são o ligante asfáltico e o RCA, assim, subtende-se que em todas as composições, ambos os materiais estão presentes. Pode-se aferir também que os comprimentos de onda concernentes

ao SBR foram suavizados na mistura asfáltica, onde se pode associar a reações físico-químicas ocorridas neste composto.

Quanto ao envelhecimento oxidativo, que pode ser observado pelo grupo sulfóxido (S=O) que vibram no comprimento de onda de aproximadamente 1020 cm^{-1} , pode ressaltar que este pico apresentou aproximadamente a mesma intensidade que no ligante asfáltico puro, significando isto que a adição do reagente e o RCA não favoreceram o envelhecimento oxidativo. A região de interesse neste estudo foi a de 2500 a 3500 cm^{-1} , visto que será utilizado no estudo do CAP modificado por RCA. As atribuições das bandas de absorção mais importantes do ligante asfáltico estão a seguir Tabela 3.

Tabela 3 - Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do CAP.

PRINCIPAIS BANDAS DO LIGANTE ASFÁLTICO	NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})
$\delta t (\text{CH}_2)_n > 4$	722
$\delta \text{C-H}$ em aromáticos substituídos	746,814 e 874
$\nu \text{ S=O}$	1030
$\nu \text{ SO}_2$	1310
$\delta \text{SIM} (\text{CH}_3)$	1376
$\delta_{\text{ass}} (\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	1460
$\nu \text{ C=C}$	1600
$\nu \text{ C=O}$	1700
$\nu \text{ C-H} (\text{CH}_2)$	2860
$\nu \text{ C-H} (\text{CH}_3)$	2920
$\nu \text{ O-H}$	3450

Fonte: MASSON e COL (2001); LAMONTAGNE e COL (2001); OUYANG e COL (2006).

A análise espectrométrica do CAP foi realizada apenas como uma ferramenta na identificação dos principais grupos constituintes do CAP, já amplamente discutidos na literatura. Foram observadas as bandas representativas dos grupos alifáticos, aromáticos e a presença de heteroátomos, condizentes com a composição esperada para o ligante asfáltico. A análise da FTIR, das amostras do CAPM2, ocorreram, conforme a Figura 3 abaixo.

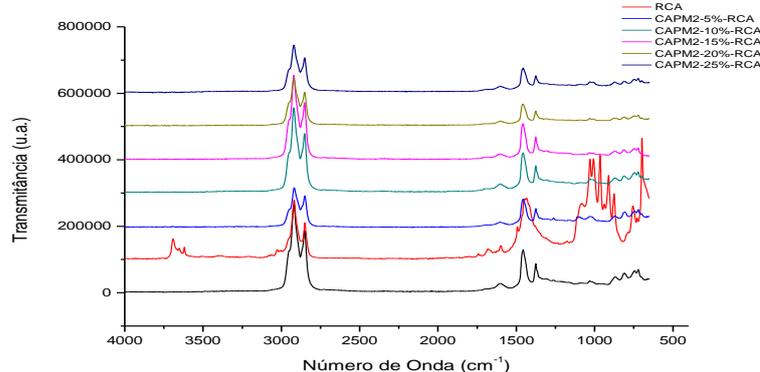


Figura 3 - CAPM2 - FTIR CAP Modificado, CAP PURO, RCA. Fonte: O Autor (2011).

A espectroscopia FTIR mostrou um aumento dos grupamentos carbonilas (C=O) e sulfóxidos (S=O), decorrente da oxidação do CAP, por ocasião do envelhecimento. A presença do RCA, entretanto, reduziu o processo de oxidação deste asfalto. A avaliação espectroscópica por FTIR mostrou que a adição do RCA retarda o processo oxidativo do CAP. Assim como no CAPM1, na mistura CAPM2, para o SBRr um comprimento de onda importante refere-se ao $\delta \text{C-H}$ (substituição aromática) de 699 cm^{-1} e linha de base para esta banda de 680 a 740 cm^{-1} (DUTRA, 2004). Para o EVAr a característica banda que aparece em 1738 cm^{-1} é devido ao estiramento da C=O da unidade de acetato de vinila presente no

copolímero, além disso, comprovando a existência deste comonômero aparece uma intensa banda em 1234 cm^{-1} (vC-O), característica dos grupos acetatos, confirmando a presença do RCA nesta mistura.

Verificou-se que o *CAPM2* é altamente afetado por fatores como temperatura e oxigênio. Em temperaturas superiores a temperatura de decomposição do *CAPM2* a oxidação é bastante acelerada, o que é evidenciado pelo estudo da degradação térmica por TG. Observou-se a existência de espectros semelhantes quando se comparam as composições estudadas ao CAP de referência. A análise individual de cada espectro revelou que a posição dos picos de absorbância, ou bandas de absorção, mostrou boa concordância com os espectros obtidos. A figura 4 abaixo, mostra o espectro FTIR do compósito *CAPM3*.

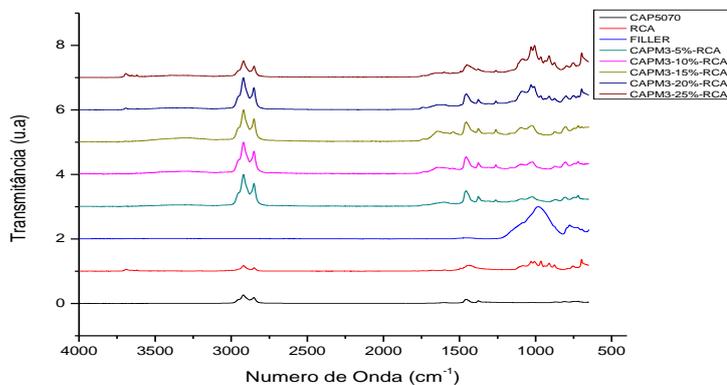


Figura 3 - *CAPM3* - FTIR CAP Modificado, CAP PURO, RCA, RRS. Fonte: Autor (2011).

A região de interesse neste estudo foi a de 650 a 1100 cm^{-1} . Na análise da FTIR, da amostra do *CAPM3*, *CAP PURO*, *RCA* e *RRS*, verificou-se, o seguinte comportamento, eventos relacionados ao ligante asfáltico CAP 50/70 puro como a banda de 3000 cm^{-1} referente a água, bem como, sulfóxidos e aromáticos podem ser observados no *CAPM3*. Quanto à banda de água, pode-se notar que com o aumento da percentagem de *RCA* no compósito, esta banda perde intensidade em seu pico.

A banda do *filler* do resíduo *RRS*, entre 750 - 1200 cm^{-1} , apresentou um comportamento diferente da banda de água do CAP, pois a medida que se aumentou o *RCA*, a intensidade deste pico referente a segmentos rochosos aumentou, bem como, os eventos relacionados ao *RCA* como grupos os funcionais $\delta\text{C-H}$, CH=C , $-\text{OH}$, por exemplo, também aumentaram sua intensidade.

A FTIR mostrou um aumento dos grupamentos carbonilas e sulfóxidos, decorrentes da oxidação do CAP, devido ao envelhecimento. A presença do resíduo *RCA*, entretanto, reduziu o processo de oxidação deste ligante asfáltico. A avaliação por FTIR mostrou que a adição do *SBRr* retarda o processo oxidativo do CAP. A região de interesse do *filler* de rochas ornamentais foi a de 650 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} , visto que será utilizado no estudo do *CAPM3*. O trabalho de Song *et al.*, (2009) que identificou uma grande banda de absorção das amostras (onda da ordem de 1080 cm^{-1}) semelhante às observadas, refere-se à vibração da ligação Si – O – Si do tetraedro de sílica (SiO_2).

O trabalho de Martin *et al.*, (2007) identificou a contribuição dos diversos tipos de vibração do tetraedro de sílica (SiO_2) no espectro de absorbância, afirmando que as bandas de absorção com número de onda em torno de 1106 cm^{-1} representam o estiramento assimétrico das ligações de Si – O – Si. Números de onda por volta de 1057 cm^{-1} indicam o estiramento simétrico. Bandas de absorção próximas a 797 cm^{-1} são relativas à flexão das ligações. Finalmente, mostra que bandas em torno de 693 cm^{-1} denotam a deformação das ligações do tetraedro de sílica (SiO_2).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A avaliação espectroscópica por FTIR mostrou que a adição do RCA retarda o processo oxidativo do CAP. A espectroscopia FTIR mostrou também que houve um aumento dos grupamentos carbonilas e sulfóxidos, decorrentes da oxidação do CAP, por ocasião do envelhecimento simulado. Verificou-se que o CAP modificado é altamente afetado por fatores como temperatura e oxigênio. As técnicas utilizadas tais como FTIR, TG foram concordantes em mostrar esse comportamento.

REFERÊNCIAS

CAMBUIM, K. B. Estudo Sistemático da Utilização da Borracha e de seus Resíduos para Modificação Oriundos de Petróleo Brasileiro. Dissertação de Pós-Graduação, UFPB, Campina Grande, 2004.

CNT - Confederação Nacional do Transporte. **Transporte Rodoviário: Impactos da qualidade do asfalto sobre o transporte rodoviário.** Brasília, 2019, 75p. Disponível em: <<https://www.cnt.org.br/home>> Acesso em: 02 out. 2019.

DUTRA, R. C. L; DINIZ, M. F; RIBEIRO, A. P; LOURENÇO, V. L; CASSU, S; AZEVEDO, M. F. P. Determinação do Teor de NR/SBR em Misturas: Associação de Dados DTG e FT-IR. **Polímeros** (São Carlos. Impresso), v. 14, n.5, p. 334-338, 2004.

FONTES, L; TRICHÊS, G; PEREIRA, P; PAIS, J. Comparação do desempenho de asfaltos produzidos através dos sistemas continuous blend e terminal blend. **Anais do 12º Encontro Nacional de Conservação Rodoviária.** 2017.

GÓMEZ-PABLO, F. G. Práticas sustentáveis nos pavimentos e sua possível aplicação no mercado brasileiro: Presente e futuro. Monografia (Graduação em Engenharia Civil), Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2017, 67p.

LAMONTAGNE, J; DUMAS, P; MOUILLET, V; KISTER, J. Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. **Fuel**, v. 80, p. 483-488, 2001.

LIMA, C. S. Caracterização de ligantes asfálticos modificados com borracha de pneu e aditivo. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Programa de Mestrado em Engenharia de Transportes, Fortaleza, 2008. 159f.

MASSON, J. F; PELLETIER, L; COLLINS, P. Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen. **Journal of Applied Polymer science**, v. 79, p. 1034-1041, 2001.

MARTIN, C. M. M; COL. Avaliação Química da Utilização de Aditivos no Processo de Pavimentação Asfáltico. In: 15º Jornada de Iniciação Científica, CETEM, 2007.

MENDES, G. C. R; GUEDES, L. G. R; D'OLIVEIRA, J. L. P. Economicidade da aplicação do Asfalto-Borracha da Pavimentação Urbana: Estudo de Caso em Goiânia. In: 7º Internacional Workshop Advances Cleaner Production. Barranquilla, Colômbia, 2018.

OUYANG, C., WANG, S., ZHANG, Y., ZHANG, Y. Improving the aging resistance of styrenebutadiene-styrene tri-block copolymer modified asphalt by addition of antioxidants. **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, p. 795-804, 2006.

XUE, T. J; MCKINNEY, M. A; WILKIE, C. A. The Thermal Degradation of Polyacrylonitrile. **Polymer Degradation and Stability** 58, p.193-202, 1997.

YANG, S. *et al.* Characterization and Aging Study of Encapsulant (EVA) and Backsheet for PV Modules. 2011.