

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

ALAN MARTINS FERREIRA

**PRODUÇÃO DE CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO
MODIFICADO POR COPOLÍMEROS ELASTOMÉRICOS TIPO
POLIÉSTERES, PRODUZIDOS COM POLIÓIS DERIVADOS DE
BIOMASSA E ÁCIDO ADÍPICO.**

Uberlândia

2018

ALAN MARTINS FERREIRA

**PRODUÇÃO DE CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO
MODIFICADO POR COPOLÍMEROS ELASTOMÉRICOS TIPO
POLIÉSTERES, PRODUZIDOS COM POLIÓIS DERIVADOS DE
BIOMASSA E ÁCIDO ADÍPICO.**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Universidade Federal de
Uberlândia como parte das exigências
para a obtenção do título de graduação em
Química Industrial.

Orientador: prof. Dr. Daniel Pasquini

Uberlândia-MG

2018

ALAN MARTINS FERREIRA

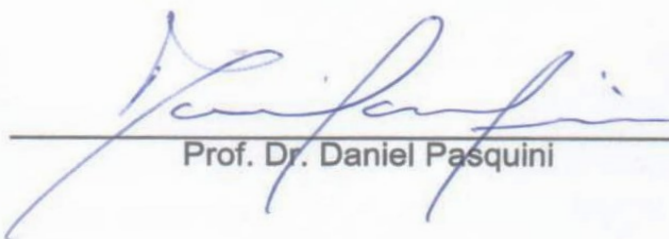
AGRADECIMENTOS

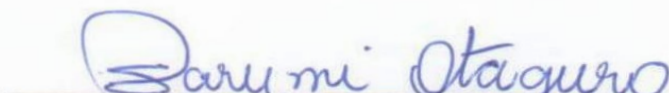
Agradeço, primeiramente, a minha mãe, Sônia Ferreira, por estar sempre ao meu lado me dando forças me apoiando, sempre me motivando e elogiando meus trabalhos. Também agradeço ao meu pai, Alan Ferreira, por ser meu exemplo e me ensinar a ser uma pessoa honesta e trabalhadora. Agradeço também aos meus amigos, especialmente aos que me ajudaram na realização deste trabalho, a todos os colegas do curso de Química Industrial, a todos os professores e funcionários da Universidade Federal de Uberlândia, especialmente ao Prof. Dr. Daniel Pasquini, por me orientar e me ajudar na realização deste trabalho, e aos meus colegas do curso de Química Industrial.

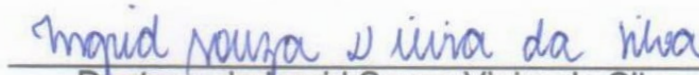
Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Universidade Federal de
Uberlândia como parte das exigências
para a obtenção do título de graduação em
Química Industrial.

Uberlândia, 05 de julho de 2018.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Daniel Pasquini


Prof.ª Dr.ª Harumi Otaguro


Doutoranda Ingrid Souza Vieira da Silva

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha mãe Gislene Ferreira, por estar sempre ao meu lado me dando forças, me ajudando, sempre me motivando a atingir meus objetivos e me apoiando incondicionalmente. Agradeço a todos os meus amigos e família, pela força e carinho que sempre me deram. Ao meu orientador, Prof. Dr. Daniel Pasquini, pela oportunidade de desenvolver este projeto, paciente e prestativo a qualquer hora, sempre me ajudando e me guiando por todas as dificuldades enfrentadas durante todo este período. Aos meus colegas de laboratório (Labrepol – Laboratório de Reciclagem de Polímeros) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, que contribuíram de forma direta e indireta para a realização deste trabalho, e aos meus colegas da faculdade pelo apoio, diversão e motivação durante toda a graduação.

RESUMO

Neste estudo foram produzidos poliésteres a partir de polióis obtidos pelo processo de oxipropilação e adição de ácido adípico, em diferentes proporções, visando a produção de cimento asfáltico de petróleo (CAP) modificado, que possa fornecer melhores resultados em relação ao CAP tradicional em termos de propriedades térmicas, de durabilidade, qualidade e benefícios ambientais. O processo de oxipropilação ocorreu com a adição de 5g de bagaço de cana-de-açúcar e 25mL de óxido de propileno (OP) em autoclave vedada com controle de pressão a 200°C durante 2 horas. A conversão do poliálcool à poliéster é importante devido ao aumento da estabilidade térmica do material, à sua maior reticulação e ao aumento da insolubilidade do mesmo em determinados solventes. Para a produção dos poliésteres foi mantido constante o tempo de reação e variou-se a temperatura e a proporção entre o poliálcool e o ácido adípico, empregando como catalisador o cloreto de estanho. O acompanhamento do processo de produção dos poliésteres foi realizado através do aparecimento da banda centrada na região de 1750 cm^{-1} , característica da inserção de uma ligação éster no material polimerizado nos espectros de infravermelho. A Termogravimetria para definir qual poliéster produzido teria a maior estabilidade térmica com o aumento da temperatura de reação. Diante dos resultados analisados, o emprego de poliálcool com ácido adípico nas proporções de 1:1 m/m (PP1AD₁₆₀), 2:1 m/m (PP2AD₁₆₀) e 3:1 m/m (PP3AD₁₆₀), todos produzidos a 160°C durante 1 hora, foram as condições onde se obtiveram as maiores eficiências na formação de poliéster. No quesito estabilidade térmica, a amostra PP1AD₁₆₀ foi a mais estável, porém a mesma não foi aplicada no CAP, pois a ideia do projeto é maximizar o uso de bagaço de cana-de-açúcar no CAP utilizando a menor quantidade de ácido adípico na produção dos poliésteres, logo as amostras PP2AD₁₆₀ e PP3AD₁₆₀ foram as utilizadas. A mistura com CAP foi realizada na proporção de 84:16 m/m de CAP:poliéster. Foi evidenciado que a mistura do poliéster PP2AD₁₆₀ com CAP foi a única efetiva, já que na mistura com o poliéster PP3AD₁₆₀ não houve homogeneização. Por último, o ponto de amolecimento do CAP modificado com PP2AD₁₆₀ foi comparado com o do CAP convencional para verificar se o mesmo estava dentro das normas. Utilizando o método do anel e bola para realizar o ensaio de ponto de amolecimento, obteve-se um aumento de 2°C no CAP modificado quando comparado com o convencional. Com isso pode-se afirmar que o CAP modificado com PP2AD₁₆₀ atende

as normas vigentes. Mais ensaios serão necessários para confirmar que a utilização do poliéster PP2AD₁₆₀ é uma aplicação nobre.

PALAVRAS-CHAVE: poliésteres, oxipropilação, CAP, ácido adípico.

ABSTRACT

In this study, polyesters were produced from polyols obtained by the oxypropylation process and adipic acid, in different proportions, with the aim of producing asphaltic petroleum cement (CAP) which can provide better results than the traditional CAP in thermal issues, durability, quality and environmental benefits. The oxypropylation process occurred with the addition of 5g of sugarcane bagasse and 25mL of propylene oxide (OP) in a sealed autoclave with pressure control at 200°C for 2 hours. The conversion of the polyol to the polyester is important because of the increase in the thermal stability of the material, its greater cross-linking and the increase in its insolubility in certain solvents. For the production of the polyesters, the reaction time was controlled and the temperature and the ratio between the polyol and the adipic acid were varied using tin chloride as the catalyst. Follow-up of the polyester production process was performed by the appearance of the band centered on the 1750 cm^{-1} region, characteristic of the insertion of an ester bond in the polymerized material in the infrared spectra. The thermogravimetry was used to determine which polyester produced would have the highest thermal stability with increasing temperature. In the results analyzed, the use of polyol with adipic acid in the proportions of 1:1 m/m (PP1AD₁₆₀), 2:1 m/m (PP2AD₁₆₀) and 3:1 m/m (PP3AD₁₆₀), all produced at 160°C for 1 hour, were the conditions where the greatest efficiencies in polyester formation were obtained. In terms of thermal stability, the PP1AD₁₆₀ sample was the most stable, but it was not applied in the CAP, since the idea of the project is to maximize the use of sugarcane bagasse in CAP using the least amount of adipic acid in the production of the polyesters, so samples PP2AD₁₆₀ and PP3AD₁₆₀ were used. The CAP blend was performed in the ratio of 84:16 m/m CAP:polyester. It was evidenced that the blend of polyester PP2AD₁₆₀ with CAP was the only effective one, since in the mixture with polyester PP3AD₁₆₀ there was no homogenization. Finally, the softening point of CAP modified with PP2AD₁₆₀ was compared with the conventional CAP to verify if it was within the norms. Using the ring and ball method to perform the softening point test, a 2°C increase in the modified CAP was obtained when compared to the conventional one. With this it can be affirmed that the CAP modified with PP2AD₁₆₀ meets the current norms. Further testing will be needed to confirm that the use of PP2AD₁₆₀ polyester is a noble application.

KEYWORDS: polyesters, oxypropylation, CAP, adipic acid

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esboço das camadas do pavimento asfáltico	16
Figura 2: Ilustração do CAP convencional	16
Figura 3: Imagem ilustrativa do bagaço de cana	18
Figura 4: Estrutura do ácido adípico	19
Figura 5: Esquema representativo da reação simplificada da produção de nylon a partir do ácido adípico e hexametilenodiamina	20
Figura 6: Representação esquemática da reação de oxipropilação de substratos ricos em grupos hidroxilas e sua conversão em poliol	21
Figura 7: Representação da reação simplificada de síntese do PET	22
Figura 8: Reator utilizado na reação de oxipropilação	27
Figura 9: Representação do aparelho para ponto de amolecimento, método do anel e bola	30
Figura 10: Poliésteres das amostras PP1AD ₁₂₀ e PP1AD ₁₆₀	31
Figura 11: Poliésteres das amostras PP2AD ₁₂₀ e PP2AD ₁₆₀	32
Figura 12: Poliésteres das amostras PP3AD ₁₂₀ e PP3AD ₁₆₀	32
Figura 13: Espectros na região do infravermelho do poliol puro, ácido adípico, e amostras PP1AD ₁₂₀ , PP1AD ₁₆₀ e PP2AD ₁₂₀ , obtidas por absorbância em pastilhas de KBr	35
Figura 14: Espectros na região do infravermelho das amostras PP2AD ₁₆₀ , PP3AD ₁₂₀ e PP3AD ₁₆₀ , obtidas por absorbância em pastilhas de KBr	36
Figura 15: Curvas de TGA de estequiometria 1:1; ácido adípico, poliol, amostras PP1AD ₁₂₀ e PP1AD ₁₆₀	38
Figura 16: Curvas de TGA de estequiometria 2:1; ácido adípico, poliol, amostras PP2AD ₁₂₀ e PP2AD ₁₆₀	39
Figura 17: Curvas de TGA de estequiometria 3:1; ácido adípico, poliol, amostras PP3AD ₁₂₀ e PP3AD ₁₆₀	40
Figura 18: Curvas de TGA de temperatura 120°C; ácido adípico, poliol, amostras PP1AD ₁₂₀ , PP2AD ₁₂₀ e PP3AD ₁₂₀	41
Figura 19: Curvas de TGA de temperatura 160°C; ácido adípico, poliol, amostras PP1AD ₁₆₀ , PP2AD ₁₆₀ e PP3AD ₁₆₀	42

Figura 20: Curvas de TGA ácido adípico, poliol, amostras PP1AD ₁₂₀ , PP1AD ₁₆₀ , PP2AD ₁₂₀ , PP2AD ₁₆₀ , PP3AD ₁₂₀ e PP3AD ₁₆₀	43
Figura 21: Curvas de TGA com ampliação na região de 55 a 135 °C do ácido adípico, poliol, e das amostras PP1AD ₁₂₀ , PP1AD ₁₆₀ , PP2AD ₁₂₀ , PP2AD ₁₆₀ , PP3AD ₁₂₀ e PP3AD ₁₆₀	44
Figura 22: CAP modificado preparado com a amostra PP2AD ₁₆₀	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações dos Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAP), Resolução ANP 19/2005 e DNIT 95/2006	24
Tabela 2: Amostras relacionadas com a razão poliol-ácido adípico, e temperatura ..	28
Tabela 3: Amostras submetidas ao teste de solubilidade em diferentes solventes	33
Tabela 4: Correlação do comprimento de onda (cm^{-1}) e os grupos funcionais demarcados nas Figuras 13 e 14	36
Tabela 5. Temperaturas de decomposição inicial ($T_{\text{On set}}$) das amostras	45
Tabela 6. Ponto de amolecimento do CAP convencional e modificado	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAD	Ácido adípico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
BC	Bagaço de Cana-de-açúcar
BCO	Bagaço de Cana-de-açúcar Oxipropilado
BCP	Bagaço de Cana-de-açúcar Polimerizado
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
cm	centímetro
cP	centiPoise
CS	Casca de Soja
CSO	Casca de Soja Oxipropilada
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
g	grama
H ₂ O	Água
KBr	Brometo de Potássio
KOH	Hidróxido de Sódio
máx.	máximo
mín.	mínimo
mm	milímetro
m/m	massa/massa
NaOH	Hidróxido de Sódio
NBR	Norma Brasileira Registrada
OH	Hidroxila
OP	Óxido de Propileno
PC	Palha da Cana-de-Açúcar
PCO	Palha da Cana-de-Açúcar Oxipropilado
PET	Poli tereftalato de etileno
POL	Poliol
s	stokes

PPAD	Poliol Polimerizado pelo Ácido Adípico
PP1AD ₁₂₀	Poliol Polimerizado pelo Ácido Adípico 1:1 m/m A 120°C
PP1AD ₁₆₀	Poliol Polimerizado pelo Ácido Adípico 1:1 m/m A 160°C
PP2AD ₁₂₀	Poliol Polimerizado pelo Ácido Adípico 2:1 m/m A 120°C
PP2AD ₁₆₀	Poliol Polimerizado pelo Ácido Adípico 2:1 m/m A 160°C
PP3AD ₁₂₀	Poliol Polimerizado pelo Ácido Adípico 3:1 m/m A 120°C
PP3AD ₁₆₀	Poliol Polimerizado pelo Ácido Adípico 3:1 m/m a 160°C
SnCl ₂	Cloreto de Estanho
SSF	Saybolt Furol
TGA	Análise Termogravimétrica
T _{on}	Temperatura de decomposição inicial
°C	grau Celsius
°C/min	grau Celsius por minuto
%	Porcentagem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Cimento asfáltico de petróleo no Brasil	16
1.2	Bagaço da cana de açúcar	18
1.3	Ácido adípico.....	19
1.4	Oxipropilação	20
1.5	Poliésteres	22
1.6	Asfalto modificado por polímero	23
2	OBJETIVOS	26
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1	Oxipropilação	26
3.2	Síntese dos poliésteres	27
3.3	Solubilidade dos Poliésteres.....	28
3.4	Caracterização das amostras de poliésteres por espectroscopia de absorção na região do infravermelho	28
3.5	Caracterização das amostras de poliésteres por análise termogravimétrica (TGA)	29
3.6	Mistura do poliéster sintetizado com CAP 50/70	29
3.7	Ensaio do ponto de amolecimento	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1	Oxipropilação	30
4.2	Síntese dos poliésteres	31
4.3	Solubilidade dos Poliésteres.....	32
4.4	Caracterização das amostras de poliésteres por espectroscopia de absorção na região do infravermelho	34
4.5	Caracterização das amostras de poliésteres por análise termogravimétrica (TGA).....	37

4.6 Mistura do poliéster sintetizado com CAP 50/70	46
4.7 Ensaio do ponto de amolecimento	46
5 CONCLUSÃO.....	47
6 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS	48
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

1 INTRODUÇÃO

1.1 Cimento asfáltico de petróleo no Brasil

O Brasil é um país que possui extensão de aproximadamente 1.600.000 quilômetros de malha rodoviária, sendo 212.000 quilômetros (13,5%) de vias pavimentadas, com alta predominância da pavimentação asfáltica. A pavimentação asfáltica compreende 97% de participação da malha pavimentada. O pavimento asfáltico é constituído pelas camadas subleito, reforço do subleito, sub-base, base e revestimento, como mostrado na Figura 1.



Fonte: Autor (2018).

O revestimento é a camada impermeável que recebe diretamente a ação do rolamento dos veículos e também é considerada a camada “nobre” em função da aplicabilidade do derivado de petróleo usado como ligante dos agregados minerais, que, no Brasil denomina-se, cimento asfáltico de petróleo (CAP). Segundo Bernucci et al. (2008), o CAP representa de 25 a 40% do custo da construção do revestimento. Na Figura 2 é ilustrado o CAP convencional.

Figura 2: Ilustração do CAP convencional.



Fonte: Araújo, p. 53 (2016).

Segundo Leite (1999) nos países desenvolvidos existem uma preocupação efetiva com a melhoria da qualidade dos pavimentos rodoviários e com o aumento da vida útil das estradas. Na década de setenta verificou-se que a adição de polímeros ao asfalto poderia melhorar substancialmente suas propriedades, especificamente a resistência ao trincamento a baixas temperaturas e ao escoamento sob condições de aquecimento elevado. Os CAP produzidos no Brasil apresentam qualidade suficientemente boa para serem usados como ligantes rodoviários na maior parte das aplicações rodoviárias brasileiras. A utilização de ligantes modificados por polímero no setor brasileiro começou a ser cogitado a partir do ano de 1990.

Tomé et al. (2005), destaca a visão de diversos pesquisadores sobre o CAP modificado por polímero. Segundo Gonzalez et al. (2004), a adição de polímeros ao CAP tende a melhorar suas propriedades viscoelásticas proporcionando maior estabilidade ao pavimento. Já para Lamontagne et al. (2001) em relação ao CAP puro, CAP modificados por polímeros reduzem a susceptibilidade térmica e a deformação permanente causadas pela alta frequência das cargas do tráfego, aumentando assim, a vida útil dos pavimentos em serviços. Para Faxina et al. (2004) alguns modificadores ácidos, em especial o ácido polifosfórico, melhoram a susceptibilidade térmica dos CAP e têm sido empregados nos EUA nos últimos cinco anos com sucesso.

Segundo Flauzino Neto (2012), a utilização de biomassa residual (por exemplo: casca de soja, palha e bagaço de cana) é uma opção viável para a redução da dependência de produtos petroquímicos no Brasil. Devido ao seu baixo custo, abundância e pronta disponibilidade, esses resíduos podem ser melhor aproveitados, reduzindo os custos de produção e o descarte no meio ambiente. Para tanto, novas tecnologias devem ser desenvolvidas com a finalidade de transformar resíduos em novos produtos.

Conforme mencionado anteriormente, devido ao baixo custo, abundância e pronta disponibilidade, o bagaço de cana-de-açúcar (BC), palha da cana-de-açúcar (PC) e a casca da soja (CS) podem ser utilizados como matéria-prima para a reação de oxipropilação, visando à produção de um poliálcool viscoso (BCO, PCO e CSO). Esta reação torna as hidroxilas da biomassa de partida (BC, PC e CS) mais acessíveis, para posteriores reações (Araújo, 2016).

Neste sentido, foram realizadas reações de polimerização por condensação com o BCO e ácido adípico, visando a produção de um copolímero elastomérico tipo

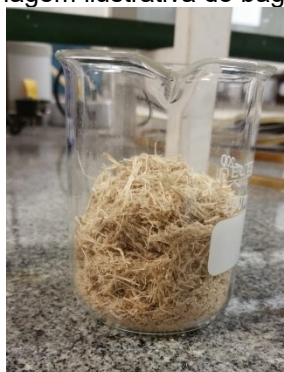
poliéster (PPAD) de forma a obter um material com características desejáveis comparáveis ao CAP convencional.

Como afirma Bernucci et al. (2008), o CAP representa de 25 a 40% do custo da construção do revestimento, portanto torna-se viável o estudo de aplicabilidade do material polimerizado (PPAD) como fonte alternativa, para redução do custo de produção do CAP petroquímico, além de atender benefícios ambientais, em função de agregar valor à materiais que até então não possuem aplicações nobres.

1.2 Bagaço da cana de açúcar

De acordo com Braskem (2015), o bagaço de cana-de-açúcar, mostrado na Figura 3, é o subproduto da moagem, processo por meio do qual o bagaço é separado do caldo de cana, rico em açúcares.

Figura 3: Imagem ilustrativa do bagaço de cana.



Fonte: Autor

Segundo Couto (2004), culturas como a de cana-de-açúcar apresentam uma grande quantidade de biomassa, sendo esta de aproximadamente 50% da produtividade agrícola, das quais geralmente são aproveitados apenas o bagaço, que representa 25% do rendimento. Os outros 25% são constituídos de material remanescente (ponteiro, palha, folhas verdes e frações de colmos), que, de modo geral, são queimados.

O bagaço é produzido durante a extração do caldo da cana, sendo sua característica mais marcante o teor de fibras, o qual depende da variedade da cana. Esta característica torna o bagaço um subproduto amplamente utilizado na geração de calor e, mais recentemente, de energia elétrica para os processos industriais em usinas de açúcar e álcool. O aproveitamento do bagaço de cana se encontra em um

estágio limitado, já que é utilizado somente para fins energéticos e produção de biomateriais (Braskem, 2015).

De acordo com Lora e Nascimento (2004), o bagaço de cana passou a ter maior valor agregado, sendo utilizado como matéria-prima para produção de energia elétrica, respondendo pelas necessidades das próprias usinas.

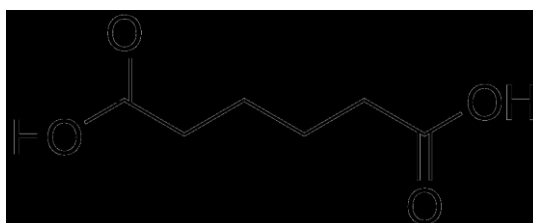
Molina Júnior et al. (1995) afirmaram que a energia excedente apresenta possibilidade de ser revendido à rede das concessionárias estatais, ou comercializado para outras usinas e indústrias.

Pellegrini (2002) ressaltou que, o valor comercial do bagaço de cana passou a corresponder a cerca de 1/4 do custo da matéria-prima e que a justificativa da utilização do bagaço de cana está relacionada à sua produção em elevadas quantidades. Segundo Santin et al. (2010), a quantidade de bagaço oriundo de uma tonelada de cana-de-açúcar varia de 195 kg à 315 kg.

1.3 Ácido adípico

O ácido adípico ou ácido hexanodióico é um ácido dicarboxílico de fórmula molecular $C_6H_{10}O_4$, como representado na Figura 4. É um cristal sólido à temperatura ambiente, branco, inodoro, e levemente solúvel em água (ACS, 2015).

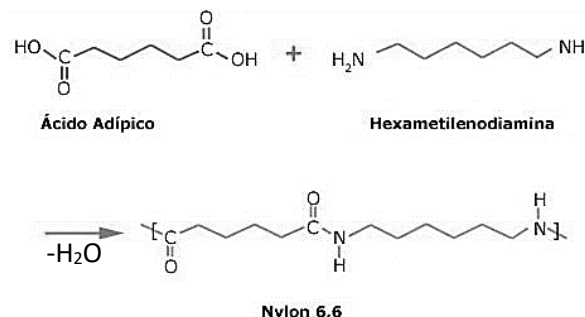
Figura 4: Estrutura do ácido adípico.



Fonte: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Acido_adipico_struttura.svg

O ácido adípico possui dois grupos funcionais carboxila, que pode sofrer reações de polimerização, assim ele pode reagir com outros monômeros dando origem a poliésteres e poliamidas, por exemplo. A produção de nylon, que é uma poliamida, é a principal aplicação do ácido, de acordo com a reação representada na Figura 5 (ACS, 2015).

Figura 5: Esquema representativo da reação simplificada da produção de nylon a partir do ácido adípico e hexametilenodiamina.



Fonte: <http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/linha%20tempo/Nylon/img/formula.jpg>

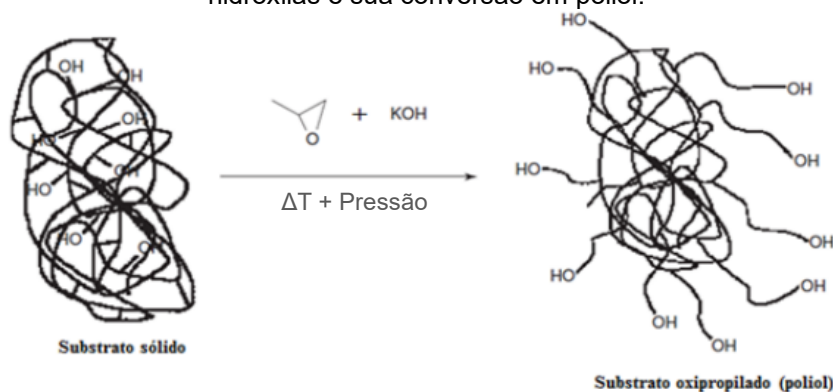
De acordo com ACS (2015), o ácido adípico também tem efeito acidulante e flavorizante, ou seja, é capaz de tornar o sabor de alimentos e bebidas mais ácidos e disfarçar sabores indesejáveis oferecidos por outros componentes. Todavia seu uso não é tão intenso, pois o ácido cítrico possui a mesma aplicabilidade a um custo bem menor. Também é utilizado na fabricação de ésteres aplicados aos lubrificantes e plastificantes, adesivos, espumas de poliuretano, tintas, medicamentos, resinas, fixadores de perfumes, reagentes analíticos e como catalisador em sínteses orgânicas.

1.4 Oxipropilação

Oxipropilação de polímeros naturais consiste numa abordagem muito diferente para a exploração da biomassa. A celulose e o amido foram modificados industrialmente por anos para obtenção dos derivados hidroxipropilados correspondentes. Esta tecnologia e os materiais associados a elas estão bem estabelecidos e constitui na ativação das hidroxilas funcionais dos resíduos por uma base forte de Bronsted, as quais são protonadas e são deslocadas da molécula por formar água, um bom grupo de saída, comparado à hidroxila, assim gerando os íons alcóxidos correspondentes, que atuam como sítios iniciantes da reação de propagação dos oxiranos, pois eles atacam o carbono menos impedido estericamente do epóxido (óxido de propileno), abrindo a cadeia do oxirano e formando uma hidroxila, agora mais acessível para outras reações, de acordo com a Figura 6. Ambos os óxidos de etileno e propileno (OP) respondem eficientemente a esse tipo de

polimerização, a qual acontece sob vácuo, alta temperatura e alta pressão (GANDINI; BELGACEM, 2008).

Figura 6: Representação esquemática da reação de oxipropilação de substratos ricos em grupos hidroxilas e sua conversão em poliol.



Fonte: Araújo, p. 47 (2016)

Dessa forma, a oxipropilação total ou parcial de polímeros naturais é uma reação que tem como objetivo aumentar a funcionalidade dos grupos hidroxila do material de partida, movendo-os para o final da cadeia e tornando-os mais acessíveis para outras reações. A reação de oxipropilação é relativamente simples e não necessita de solvente, sendo que todo material de partida (substrato) é convertido no produto final (EVTOUGUINA et al., 2002).

Esta reação é um bom exemplo de um processo eficiente de química verde. A variável importante neste tipo de reação é a proporção de OP adicionado ao substrato, que rege as propriedades do poliol como sua viscosidade e índice de OH, assim como a proporção de homopolímero do OP que sempre acompanha o substrato oxipropilado (MENEZES, 2007). A determinação do índice de hidroxila baseia-se na reação de esterificação dos grupos hidroxilas pelo contato do reativo com o poliol (produto rico em grupos hidroxilas) em presença de excesso de anidrido ftálico e piridina. Em seguida ocorre a neutralização da função ácido do éster, e, por conseguinte, a hidrólise do excesso de anidrido ftálico em ácido ftálico, que em seguida é neutralizado através da titulação com solução padrão de NaOH (CATETO, 2008).

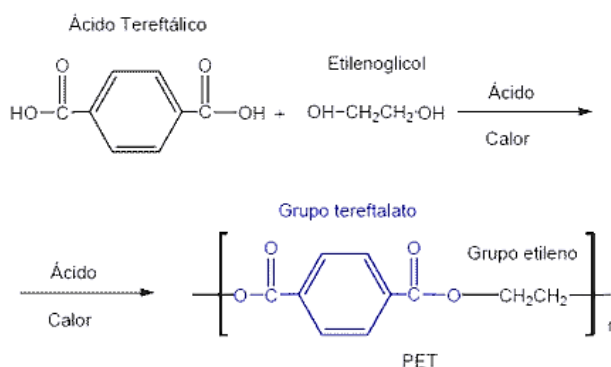
Este tipo de reação baseia-se na ideia de produção de poliol líquido através da transformação radical da morfologia inicial dos substratos correspondentes, que são sólidos cujo tratamento mais utilizado é a queima, visando uma maior aplicabilidade dos materiais.

Os polióis provenientes de fontes renováveis podem ser uma importante e promissora alternativa para a substituição dos derivados petroquímicos, devido à enorme variedade e abundância de matérias-primas renováveis existentes em nosso país.

1.5 Poliésteres

Poliésteres são moléculas poliméricas lineares contendo grupos ésteres em sua cadeia, geralmente derivados da condensação de um diol com um diácido. Os primeiros poliésteres comerciais obtidos foram as resinas alquídicas, polímeros não lineares, desenvolvidos logo após a Primeira Guerra Mundial, utilizadas para revestimentos de superfície. As primeiras sínteses realizadas com obtenção de moléculas de alta massa molar foram realizadas pelos inventores J. Rex Whinfield e W. Dickson, na Inglaterra, durante os primeiros dias da Segunda Guerra Mundial, eles conseguiram sintetizar o plástico Politereftalato de etileno (PET) (MARK e WHITBY et al., 1940), como mostrado na Figura 7.

Figura 7: Representação da reação simplificada de síntese do PET.



Fonte: HARPER (2013).

Outros polímeros foram sintetizados por esses inventores como: poli(1,3-propileno tereftalato), poli(1,4-butilenotereftalato) e poliésteres de etileno glicol.

Segundo Engen (2000), para se obter poliésteres com boas propriedades, deve-se levar em consideração durante a síntese as seguintes regras:

1. Usar uma estequiometria de forma mais exata possível entre os reagentes para se obter uma alta conversão;

2. Quando houver a necessidade de controlar a massa molar de um polímero, o uso de monômeros monofuncionais é uma das ferramentas a serem utilizadas;
3. Catálise ácida acelera bastante a reação;
4. Remoção de água durante a reação leva ao aumento da massa molar do polímero, com base no Princípio de Le Chatelier.

Segundo Stumbé (2004), uma temperatura de 160°C na reação de policondensação com ácido adípico leva a eliminação de moléculas de água que se formam na reação, o que favorece o aumento do produto, maximizando a efetividade da reação.

1.6 Asfalto modificado por polímero

De acordo com Bernucci et al. (2008), para a maioria das aplicações rodoviárias, os asfaltos convencionais têm bom comportamento, satisfazendo plenamente os requisitos necessários para o desempenho adequado das misturas asfálticas sob o tráfego e sob as condições climáticas. No entanto, para condições de volume de veículos comerciais e peso por eixo crescente, ano a ano, em rodovias especiais ou nos aeroportos, em corredores de tráfego pesado canalizado e para condições adversas de clima, com grandes diferenças térmicas entre inverno e verão, tem sido cada vez mais necessário o uso de modificadores das propriedades dos asfaltos.

Para Bernucci et al. (2008), nem todos os polímeros são passíveis de serem adicionados ao CAP e nem todo CAP quando modificado por polímeros apresenta estabilidade à estocagem. Os asfaltos que melhor se compatibilizam com polímeros são aqueles que apresentam certa aromaticidade.

Para que a modificação do ligante seja viável técnica e economicamente, é necessário que o polímero seja resistente à degradação nas temperaturas usuais de utilização do asfalto, misture-se adequadamente com o asfalto, melhore as características de fluidez do asfalto a altas temperaturas, sem que o ligante fique muito viscoso para a mistura e espalhamento, nem tão rígido ou quebradiço a baixas temperaturas. Também, a quantidade de polímero que deve ser adicionada ao ligante é variável e depende das propriedades finais desejadas. É necessário também verificar a adequada dispersão do polímero no CAP, de forma que a matriz polimérica

fique fixada na estrutura do asfalto, ocluída nas malhas do mesmo (BERNUCCI et al., 2008).

De acordo com Araújo (2016), em uma adição maior do que 16% m/m de polímero produzido com poliol oxipropilado de bagaço de cana-de-açúcar no CAP, não ocorrerá a homogeneização da mistura, comprometendo as propriedades do produto final e impossibilitando a realização de ensaios com o CAP modificado.

Segundo Bernucci et al. (2008), grande parte dos trabalhos de pavimentação atualmente refere-se à manutenção e ao reforço de rodovias existentes, havendo também maior preocupação com a qualidade da superfície quanto ao conforto e à segurança dos usuários em todas as condições climáticas; nesses casos, o desenvolvimento de novas concepções de misturas asfálticas tem exigido a utilização de asfaltos modificados. O uso de asfaltos modificado por polímeros pode reduzir a frequência das manutenções e aumentar a vida de serviço de pavimentos de locais de difícil acesso ou de custo muito elevado de interrupção do tráfego para reparos. Como o asfalto é um material termoviscoelástico, suas características vão influenciar diretamente o desempenho das misturas asfálticas, tanto de deformação permanente quanto de fadiga.

De acordo com a norma DNIT 95/2006, os cimentos asfálticos de petróleo são classificados, segundo sua penetração a 25°C, nos tipos 30/45, 50/70, 85/100 e 150/200. A análise do ligante deve ser realizada em amostra representativa, obtida de acordo com a Norma NBR 14883:2005. O CAP deve apresentar as características descritas na Tabela 1, de modo que, em sua utilização, seja alcançada a máxima eficiência.

Tabela 1. Especificações dos Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAP), Resolução ANP 19/2005 e DNIT 95/2006.

ENSAIOS	UNIDADES	LIMITES			MÉTODOS	
		CAP 30/45	CAP 50/70	CAP 85/100	ABNT	ASTM
Penetração, 100g 5s, 25°C	0,1mm	30-45	50-70	85-100	NBR 6576	D 5
Ponto de amolecimento, mín.	°C	52	46	43	NBR 6560	D 36
Viscosidade SSF,	s	192	141	110		

135°C, mín.					NBR 14950	E 102
Viscosidade SSF, 150°C, mín.	s	90	50	43		
Viscosidade SSF, 177°C, mín.	s	40-150	30-150	15-60		
Viscosidade BrookField, 135°C, sp21, 20 rpm	cP	374	274	214	NBR 15184	D 4402
Viscosidade BrookField, 150°C, sp21	cP	203	112	97		
Viscosidade BrookField, 177°C, sp21	cP	76-285	57-285	28-114		
Índice de susceptibilidade térmica		(1,5) a (+0,7)	(1,5) a (+0,7)	(1,5) a (+0,7)		
Ponto de fulgor, mín.	°C	235	235	235	NBR 11341	D 92
Solubilidade (em tricloroetileno), mín.	% massa	99,5	99,5	99,5	NBR 14855	D 2042
Ductilidade à 25°C, mínimo	cm	60	60	100	NBR 6293	D 113
Ensaio do calor e do ar (RT FOT)						D 2872
Variação em massa, máx.	% massa	0,5	0,5	0,5		
Ductilidade, 25°C, mínimo	cm	10	20	50	NBR 6293	D 113
Aumento do ponto amolecimento, máx.	°C	8	8	8	NBR 6560	D 36

Penetração retida, mín.	%	60	55	55	NBR 6576	D 5
----------------------------	---	----	----	----	----------	-----

Fonte: NORMA DNIT 095/2006 - EM

2 OBJETIVOS

Este estudo tem como objetivo principal propor a aplicação de um poliéster sintetizado a partir do poliol produzido pela oxipropilação do bagaço de cana-de-açúcar (BC) e ácido adípico, capaz de ser incorporado no cimento asfáltico de petróleo como aditivo, buscando melhorar sua propriedade térmica e diminuir o impacto ambiental com relação ao CAP convencional.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Oxipropilação

A reação de oxipropilação acontece na presença de um catalisador básico, neste estudo foi usado o hidróxido de potássio sólido (KOH), marca VETEC, na razão de 1:10 (m/m), ou seja de 0,5 g de catalisador para cada 5 g de BC.

O procedimento para oxipropilação do BC adotado neste trabalho consistiu primeiramente na mistura de 5 g do bagaço com 50 ml da solução de KOH (C = 10 g/l) em etanol. Em seguida a mistura foi mantida por 12 h em estufa a 105°C para secagem da amostra e evaporação do solvente antes de se adicionar 25 mL de OP, marca SIGMA ALDRICH pureza de 99%, e de serem submetidos ao reator de aço inoxidável, mostrado na Figura 8.

Figura 8: Reator utilizado na reação de oxipropilação.



Fonte: Autor

O reator é um sistema fechado, equipado com um agitador, um termopar, um manômetro e um sistema controlador de temperatura, que permitiu o aquecimento gradual a uma razão de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 200°C enquanto o aumento da pressão foi monitorado. O término da reação de oxipropilação foi constatado por um aumento rápido de temperatura e pressão e o subsequente retorno à pressão atmosférica (consumo total de OP). No final do experimento, o reator foi resfriado até temperatura ambiente antes de ser aberto.

3.2 Síntese dos poliésteres

A síntese para obtenção dos poliésteres foi conduzida pelo processo descrito por McCaferry (1969) denominado “polymer melt”, que consiste na fusão dos monômeros sem adição de qualquer solvente, através da reação de policondensação.

O procedimento de produção dos poliésteres também foi realizado no reator de aço inoxidável (Figura 8), já que o mesmo permite a abertura de uma válvula para eliminação de água presente na reação, aumentando o rendimento do produto final. (A eliminação de água ocorre devido à alta temperatura utilizada na reação, $>120^{\circ}\text{C}$, onde a água encontra-se na forma de vapor e assim não participa da despolimerização). O procedimento utilizado, em termos de temperatura, foi adaptado de Stumbé (2004), pois além da temperatura de reação de 160°C descrito no processo, também realizou-se a síntese a 120°C , a fim de verificar se ainda haveria perda de água no sistema e favorecimento do produto.

Foram realizadas 6 sínteses, variando a proporção de massa do poliol (POL) e do ácido adípico (AAD) e a temperatura da reação, conforme Tabela 2.

Tabela 2: Amostras relacionadas com a razão poliol – ácido adípico, e temperatura.

Amostra	Razão m/m POL:AAD	Temperatura
PP1AD ₁₂₀	1:1	120°C
PP1AD ₁₆₀	1:1	160°C
PP2AD ₁₂₀	2:1	120°C
PP2AD ₁₆₀	2:1	160°C
PP3AD ₁₂₀	3:1	120°C
PP3AD ₁₆₀	3:1	160°C

Fonte: Autor

O catalisador SnCl₂ anidro, marca ALFA AESAR pureza >98%, foi adicionado na proporção de 1,0% em relação à massa de ácido adípico, marca ALFA AESAR pureza >99%, e a síntese foi realizada em pressão atmosférica.

3.3 Solubilidade dos Poliésteres

Foram analisadas as solubilidades dos poliésteres obtidos em 3 solventes: água, etanol e hexano, a fim de verificar o comportamento das amostras em um meio polar e outro apolar. Para realizar os testes de solubilidade, as amostras foram mantidas sob agitação magnética constante por 24 horas nos 3 solventes, totalizando 18 ensaios. Em seguida as amostras foram filtradas, secas a 105°C por 24 horas e pesadas para verificar a diferença de massa.

3.4 Caracterização das amostras de poliésteres por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 400. As amostras foram pinceladas em KBr após o mesmo ser prensado na forma de pastilha. Os espectros foram registrados no intervalo de 4.000 - 500 cm⁻¹ correspondendo à região do

infravermelho médio. Esta técnica foi utilizada para a identificação dos grupos funcionais presente nas amostras obtidas.

3.5 Caracterização das amostras de poliésteres por análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico dos materiais poliméricos foi avaliado utilizando um equipamento da marca Shimadzu modelo DTG-60H com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sob fluxo de nitrogênio, com vazão de $50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$. A temperatura variou de 25 a 600°C , e a análise foi realizada em suporte de Alumínio com uma massa em torno de $20 \pm 3 \text{ mg}$ das amostras.

3.6 Mistura do poliéster sintetizado com CAP 50/70

Como descrito por Araújo (2016), a adição dos poliésteres no CAP deve ser de 16% m/m, pois uma porcentagem maior do que essa leva a não homogeneidade da mistura.

O CAP e o poliéster foram previamente mantidos em estufa a 120°C com o intuito de reduzir a viscosidade dos mesmos, facilitando a mistura. Após, foram colocados em um béquer de 1 litro na proporção de 84:16 m/m (CAP:amostra). O béquer com a mistura foi levado a uma placa de aquecimento com agitação constante e controle de temperatura para que a temperatura fosse mantida abaixo de 170°C , evitando a decomposição do CAP. O aquecimento foi mantido a 150°C por 40 minutos. Em seguida, a mistura foi armazenada em estufa a 150°C durante 8 horas para ser utilizada nas caracterizações posteriores.

3.7 Ensaio do ponto de amolecimento

O ensaio do ponto de amolecimento refere-se a uma medida empírica que correlaciona a temperatura na qual o asfalto amolece quando aquecido sob certas condições particulares e atinge uma determinada condição de escoamento. O ensaio foi realizado com o CAP 50/70 convencional e com o CAP 50/70 modificado com PP2AD₁₆₀.

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma DNIT 131/2010 e os

valores obtidos foram comparados com a Resolução ANP nº 19 de 2005. Na Figura 9 está representada o aparelho de medição do ponto de amolecimento exigido pela norma vigente.

Figura 9: Representação do aparelho para ponto de amolecimento, método do anel e bola.



Fonte: [http://www.solotest.com.br/novo/produtos/ponto-de-amolecimento-\(anel-e-bola\)-/1.208.001](http://www.solotest.com.br/novo/produtos/ponto-de-amolecimento-(anel-e-bola)-/1.208.001)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Oxipropilação

A reação de oxipropilação iniciada nos grupos OH, presentes na estrutura dos biopolímeros constituintes dos resíduos lignocelulósicos, consiste na sua ativação com uma base Bronsted ou Lewis e os oxiânions gerados dessa forma induzem a polimerização aniônica do OP através de um processo de enxerto, o qual está sempre acompanhado por algum aparecimento de homopolimerização do OP a partir das reações de transferência em cadeia (KLEMM et al., 2005). O resíduo lignocelulósico sólido converteu-se em polioli na forma de um líquido viscoso que consiste de um copolímero de poli(óxido de propileno) e moléculas de celulose, lignina e polioses que estão ligadas covalentemente.

A finalização da reação de oxipropilação foi revelada pelo aumento da pressão e seu subsequente retorno à pressão atmosférica, associado ao consumo total de OP (ARAÚJO, 2016). O controle da pressão foi feito de 10 em 10 minutos, e chegou a zero quando atingiu 2 horas de reação.

4.2 Síntese dos poliésteres

Nas sínteses de razão 1:1 m/m dos monômeros partiu-se de 15 g de poliol e 15 g de ácido adípico. Nas sínteses de razão 2:1 m/m, partiu-se de 20 g de poliol e 10 g de ácido adípico e na razão 3:1 partiu-se de 30g e 10g, respectivamente.

Os monômeros foram adicionados ao reator utilizado na reação de oxipropilação mantendo uma válvula aberta para liberação do vapor de água produzido, evitando a obtenção de subprodutos indesejados e um possível deslocamento no sentido da reação. O tempo de reação foi de 1 hora sob agitação constante.

Ao retirar os produtos obtidos do reator, esperando que o mesmo resfrie, observou-se o aumento de viscosidade dos mesmos, tornando-os ligeiramente sólidos, maleáveis e pegajosos. As substâncias obtidas apresentaram cheiro forte e irritante, e observou-se visualmente que quanto maior a quantidade de poliol, mais viscoso torna-se o material. Nas Figuras 10, 11 e 12 pode-se observar os aspectos físicos dos poliésteres produzidos.

Figura 10: Poliésteres das amostras PP1AD₁₂₀ e PP1AD₁₆₀.



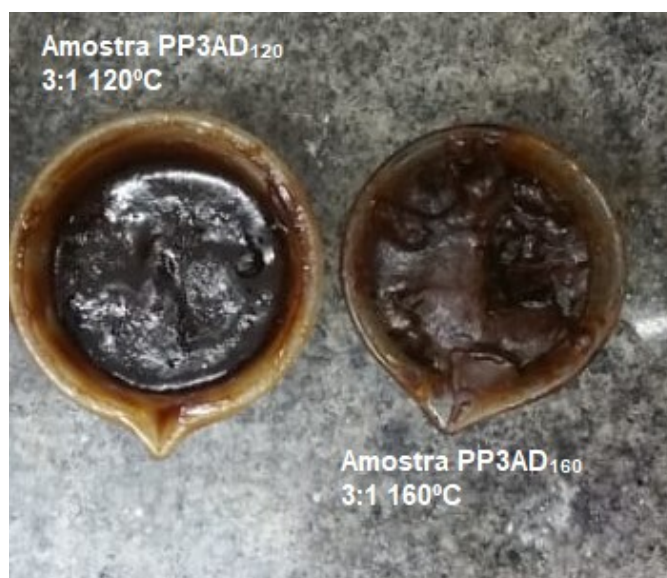
Fonte: Autor

Figura 11: Poliésteres das amostras PP2AD₁₂₀ e PP2AD₁₆₀.



Fonte: Autor

Figura 12: Poliésteres das amostras PP3AD₁₂₀ e PP3AD₁₆₀.



Fonte: Autor

4.3 Solubilidade dos Poliésteres

O teste de solubilidade em diferentes solventes foi realizado com a tentativa de solubilizar e/ou verificar a formação de ligações cruzadas nas amostras de poliéster.

A Tabela 3 mostra os resultados do teste de solubilidade em diferentes solventes das amostras.

Tabela 3: Amostras submetidas ao teste de solubilidade em diferentes solventes.

Amostra	Solvente	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença de massa (g)	% massa perdida	Aspecto final do polímero	Resultado
PP1AD ₁₂₀	H ₂ O	2,5022	2,5010	-0,0096	0,38	inalterado	Insolúvel
	Etanol	2,5043	2,3100	-0,1943	7,76	inalterado	Levemente solúvel
	Hexano	2,4999	2,1880	-0,3219	12,87	inalterado	Levemente solúvel
PP1AD ₁₆₀	H ₂ O	2,4972	2,4965	-0,0007	0,028	inalterado	Insolúvel
	Etanol	2,5072	2,3496	-0,1576	6,28	inalterado	Levemente solúvel
	Hexano	2,4991	2,2652	-0,2339	9,36	inalterado	Levemente solúvel
PP2AD ₁₂₀	H ₂ O	2,4989	2,4960	-0,0029	0,12	inalterado	Insolúvel
	Etanol	2,5031	2,3138	-0,1893	7,56	inalterado	Levemente solúvel
	Hexano	2,5000	2,1439	-0,3561	14,24	inalterado	Levemente solúvel
PP2AD ₁₆₀	H ₂ O	2,5016	2,4920	-0,0012	0,048	inalterado	Insolúvel
	Etanol	2,4984	2,3240	-0,1744	6,98	inalterado	Levemente solúvel
	Hexano	2,5002	2,1783	-0,3119	12,48	inalterado	Levemente solúvel
PP3AD ₁₂₀	H ₂ O	2,5012	2,4989	-0,0023	0,09	inalterado	Insolúvel
	Etanol	2,4998	2,2924	-0,2074	8,30	inalterado	Levemente solúvel
	Hexano	2,5008	2,0835	-0,4173	16,69	inalterado	Levemente solúvel
PP3AD ₁₆₀	H ₂ O	2,5061	2,5014	-0,0047	0,19	inalterado	Insolúvel
	Etanol	2,5034	2,2749	-0,2285	9,12	inalterado	Levemente solúvel
	Hexano	2,5021	2,0157	-0,4864	19,4	inalterado	Levemente solúvel

Fonte: Autor

Como as amostras PP1AD₁₂₀, PP1AD₁₆₀, PP2AD₁₂₀ e PP2AD₁₆₀ apresentaram resultados semelhantes, obtém-se a conclusão de que os produtos são praticamente insolúveis em todos os solventes, já que a variação de massa obtida é muito pequena sendo que a maior variação de massa foi observada no solvente hexano. Foi possível observar também que as amostras PP1AD₁₆₀ e PP2AD₁₆₀ possuem as menores

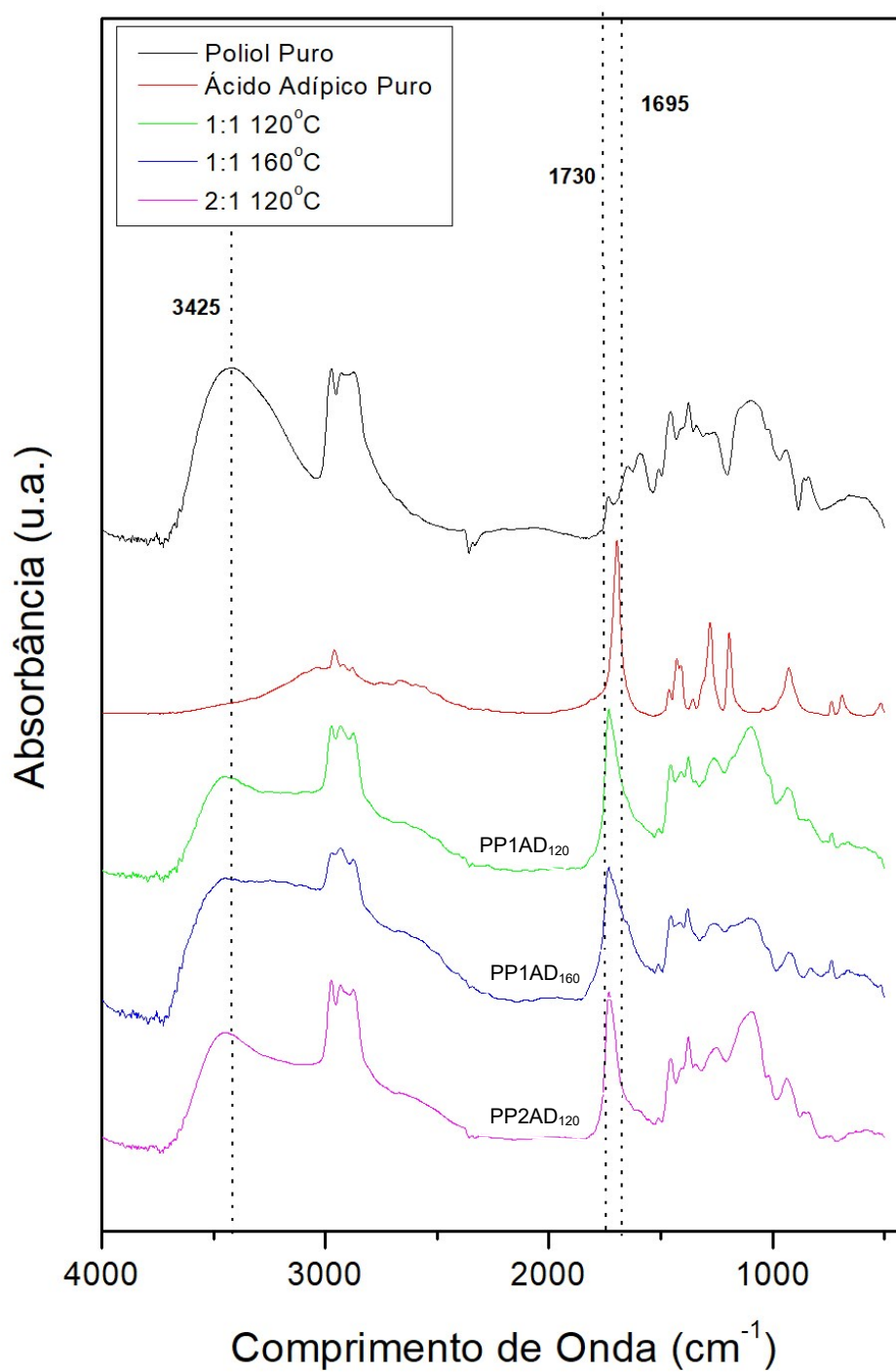
variações de massa entre os testes realizados e que as amostras PP3AD₁₂₀ e PP3AD₁₆₀ possuem as maiores variações de massa.

Com os resultados obtidos, observou-se que na proporção 3:1 m/m POL:AAD foi onde ocorreu a maior solubilização, o que pode ser explicado pelo consumo de todo o AAD na reação de policondensação onde restou um excesso de POL sem reagir que, por consequência, participou da solubilização. Também observou-se que quanto maior a temperatura utilizada na reação (160°C), maior o grau de insolubilidade que o material apresenta, portanto, pode-se sugerir que ocorreu uma maior reticulação. E foi possível verificar que na temperatura de 120°C, a reação ocorre normalmente, sendo possível assim reduzir gastos de energia.

4.4 Caracterização das amostras de poliésteres por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

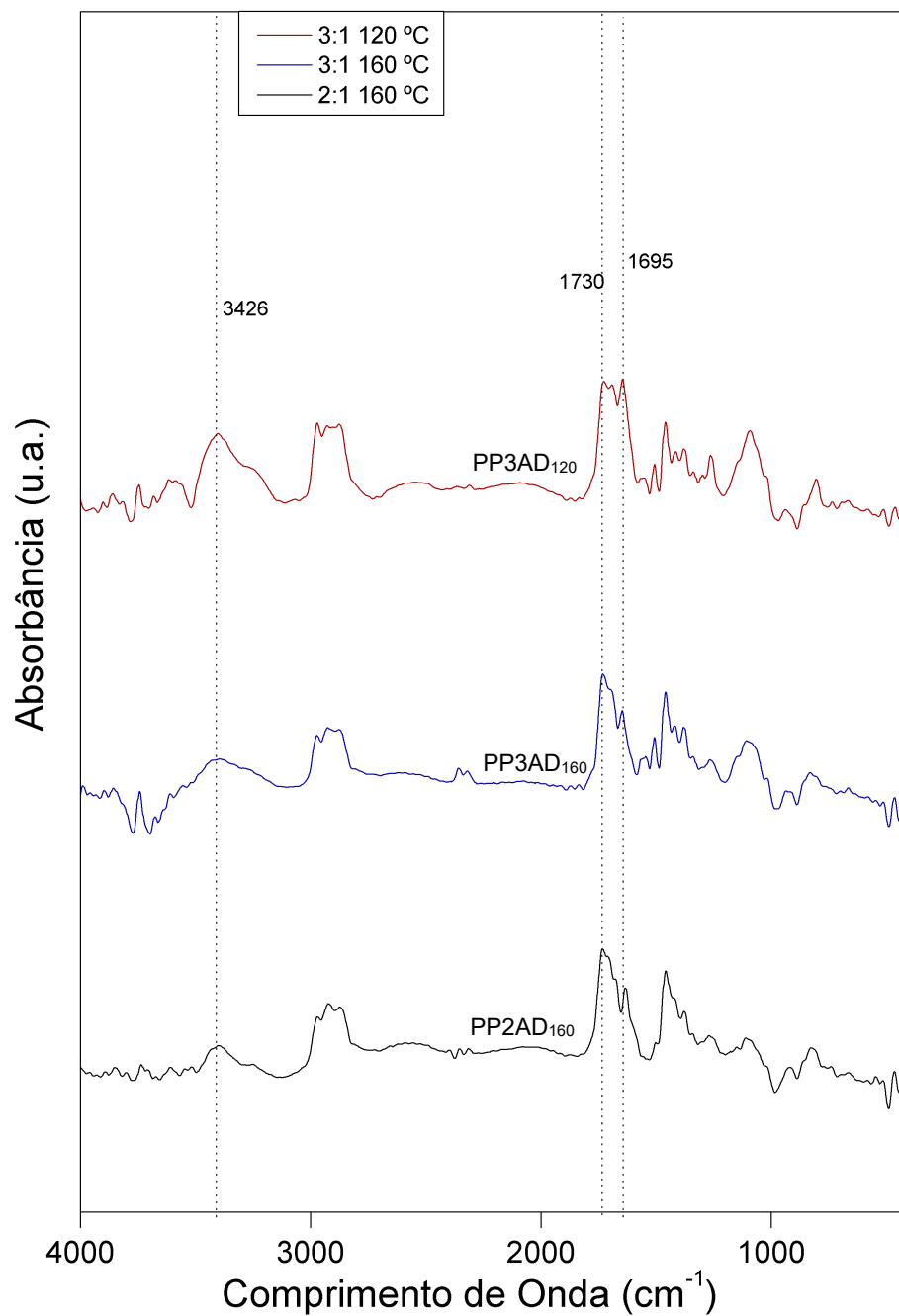
Para efeito de comparação, inicialmente foram obtidos os espectros de infravermelho (FTIR) dos monômeros poliol puro e ácido adípico puro, mostrando a diferença entre esses espectros e o espectro dos poliésteres. Os espectros das amostras obtidas nas sínteses foram sobrepostos e são apresentados na Figura 13 e na Figura 14 juntamente com o poliol e o ácido, para comparar assim os poliésteres obtidos. As correlações entre os comprimentos de onda e os grupos funcionais dos espectros de FTIR são mostrados na Tabela 4.

Figura 13: Espectros na região do infravermelho do poliol puro, ácido adípico, e amostras PP1AD₁₂₀, PP1AD₁₆₀ e PP2AD₁₂₀, obtidas por absorvância em pastilhas de KBr.



Fonte: Autor

Figura 14: Espectros na região do infravermelho das amostras PP2AD₁₆₀, PP3AD₁₂₀ e PP3AD₁₆₀, obtidas por absorvância em pastilhas de KBr.



Fonte: Autor

Tabela 4: Correlação do comprimento de onda (cm^{-1}) e os grupos funcionais demarcados nas Figuras 13 e 14.

Comprimento de onda (cm^{-1})	Grupo Funcional
3425	Estiramento de O-H
1730	Estiramento de $-\text{C}=\text{O}$ de ésteres
1695	Estiramento de $\text{C}=\text{O}$ de ácidos

Fonte: Autor

De acordo com os espectros na região do infravermelho obtidos (Figuras 13 e 14), é possível observar como todas as amostras sintetizadas formaram grupos funcionais ésteres, demarcados pelo comprimento de onda 1730 cm^{-1} , à diferença do poliol puro da qual foram sintetizados que não apresenta grupo funcional éster.

O comprimento de onda 3425 cm^{-1} mostra o grupo funcional de hidroxilas, e como pode-se observar, as amostras perderam grande quantidade desse grupo, em comparação com o poliol puro, indicando que os produtos sintetizados são poliésteres e que houve reação. Comparando as amostras, observa-se que com a temperatura de 160°C , houve uma maior perda dos grupos hidroxilados, sendo assim possível sugerir que essas amostras (PP1AD₁₆₀, PP2AD₁₆₀ e PP3AD₁₆₀) possuem maior número de grupos esterificados, o que sugere uma maior efetividade da reação.

O comprimento de onda 1695 cm^{-1} demarcado nas Figuras 13 e 14, mostra o grupo funcional de ácidos carboxílicos que está presente no ácido adípico. Como este comprimento de onda está próximo do comprimento de onda do grupo funcional de ésteres (1730 cm^{-1}), foi demarcado nos gráficos para demonstrar que o pico gerado nas amostras nessa região é devido a presença de ésteres em suas estruturas, e não devido a presença de ácido adípico, indicando que houve reação de policondensação.

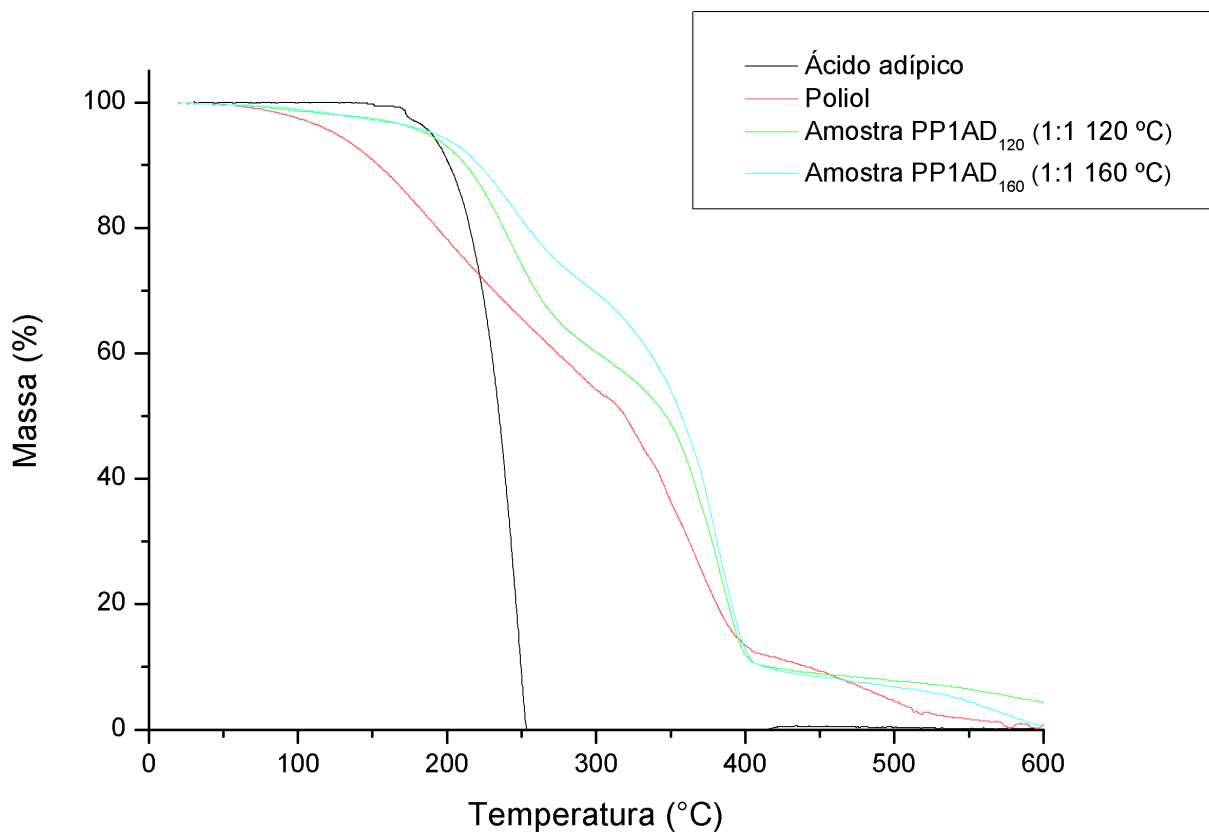
Observa-se que as bandas de $1600\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$, estão presentes no poliol e não se alteram nos poliésteres, indicando que as composições químicas do poliol continuam presentes nas amostras, tais como a celulose e a lignina do BC da qual foram sintetizadas.

4.5 Caracterização das amostras de poliésteres por análise termogravimétrica (TGA)

As amostras PPAD foram submetidas à Análise Termogravimétrica a fim de determinar a estabilidade das mesmas com o aumento da temperatura.

As Figuras 15 à 21 mostram as curvas TGA para as amostras de poliésteres. Com o objetivo de avaliar a interferência das diferentes razões entre os monômeros e temperaturas na obtenção dos poliésteres, foi realizada a comparação dos poliésteres obtidos de razões m/m POL:AAD 1:1, 2:1 e 3:1 em gráficos separados, assim como a comparação nas temperaturas de 120°C e 160°C .

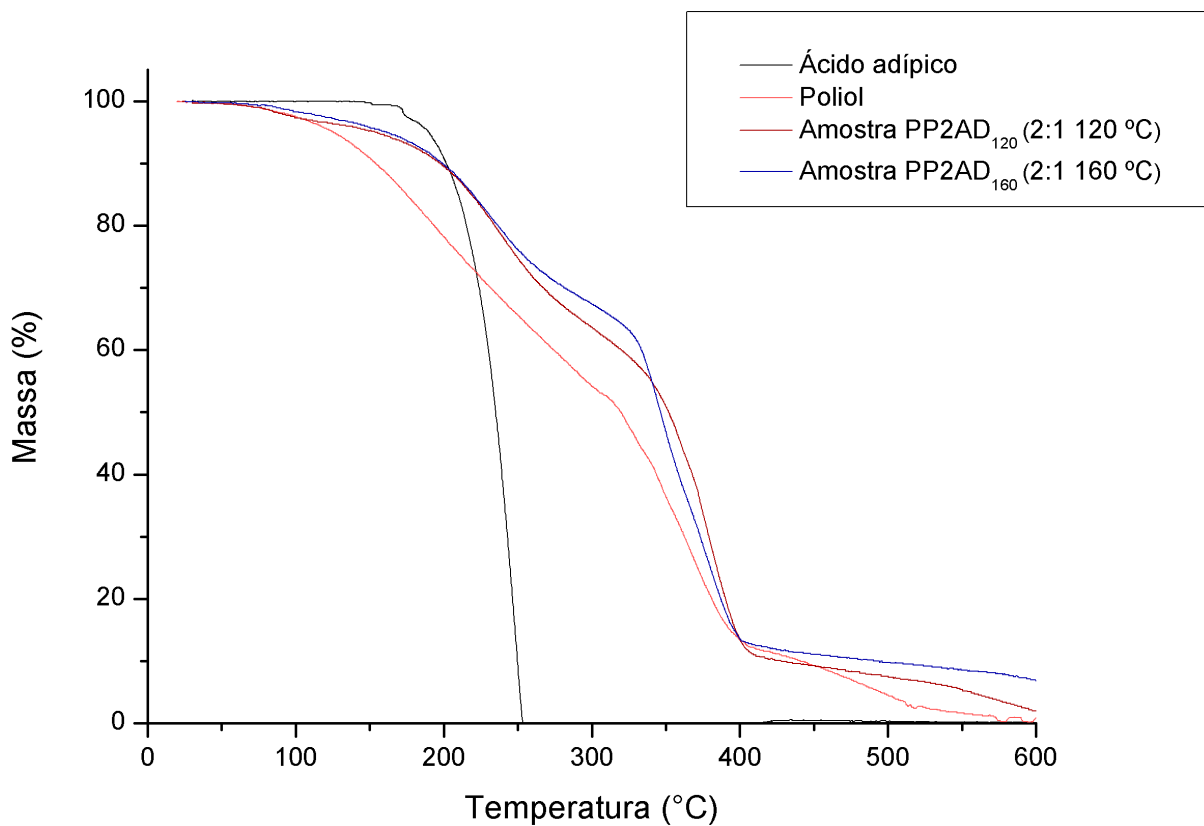
Figura 15: Curvas de TGA de estequiometria 1:1; ácido adípico, poliol, amostras PP1AD₁₂₀ e PP1AD₁₆₀.



Fonte: Autor

Observa-se na Figura 15 que a amostra PP1AD₁₆₀ possui uma maior estabilidade quando comparada com a PP1AD₁₂₀, indicando que a uma maior temperatura de reação, tem-se uma melhora na estabilidade térmica.

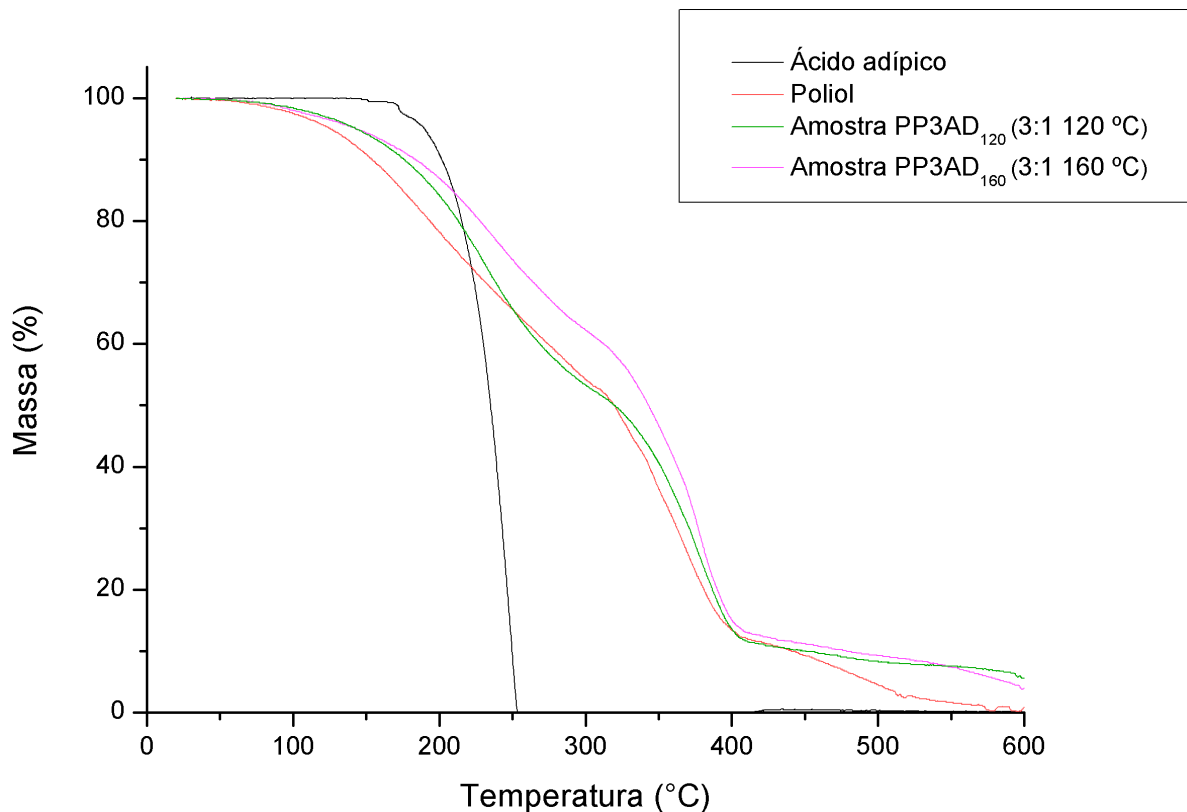
Figura 16: Curvas de TGA de estequiometria 2:1; ácido adípico, polioli, amostras PP2AD₁₂₀ e PP2AD₁₆₀.



Fonte: Autor

De acordo com a Figura 16, a amostra produzida a 160°C (PP2AD₁₆₀) continua com a maior estabilidade térmica quando comparada com a de 120°C (PP2AD₁₂₀), tendo uma leve queda de estabilidade térmica após os 350°C.

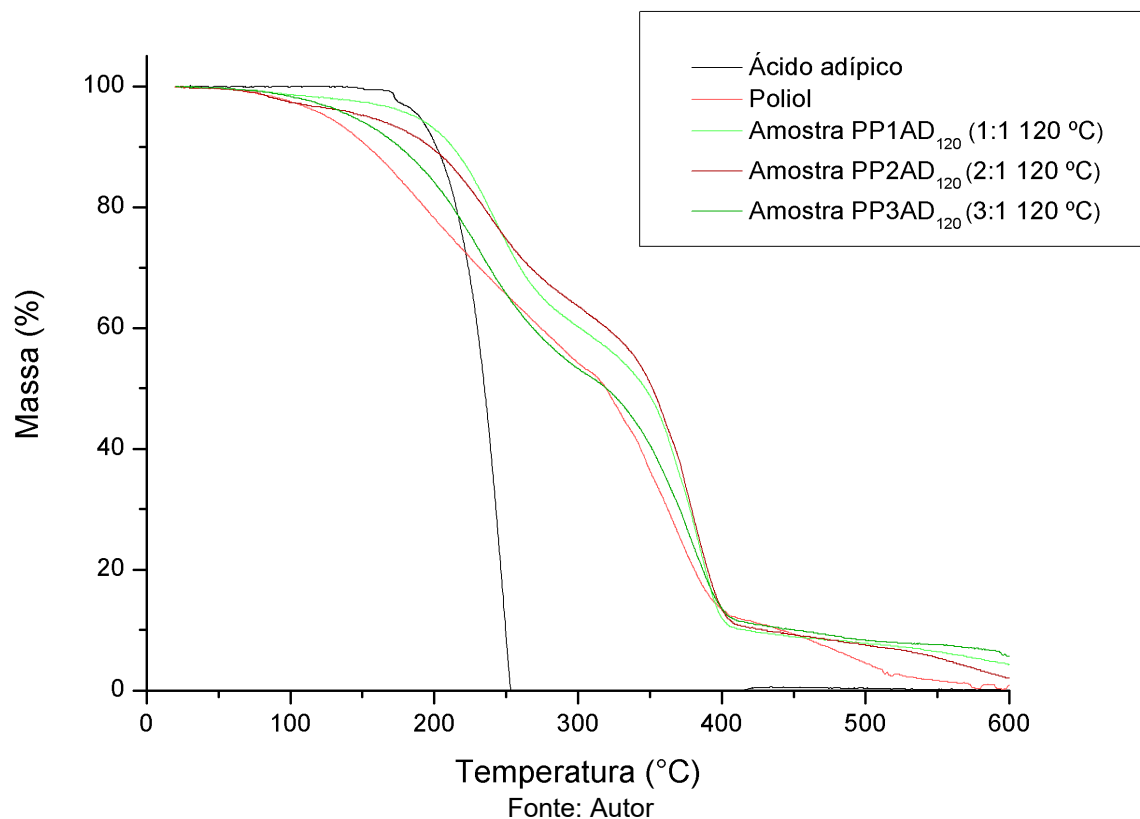
Figura 17: Curvas de TGA de estequiometria 3:1; ácido adípico, poliol, amostras PP3AD₁₂₀ e PP3AD₁₆₀.



Fonte: Autor

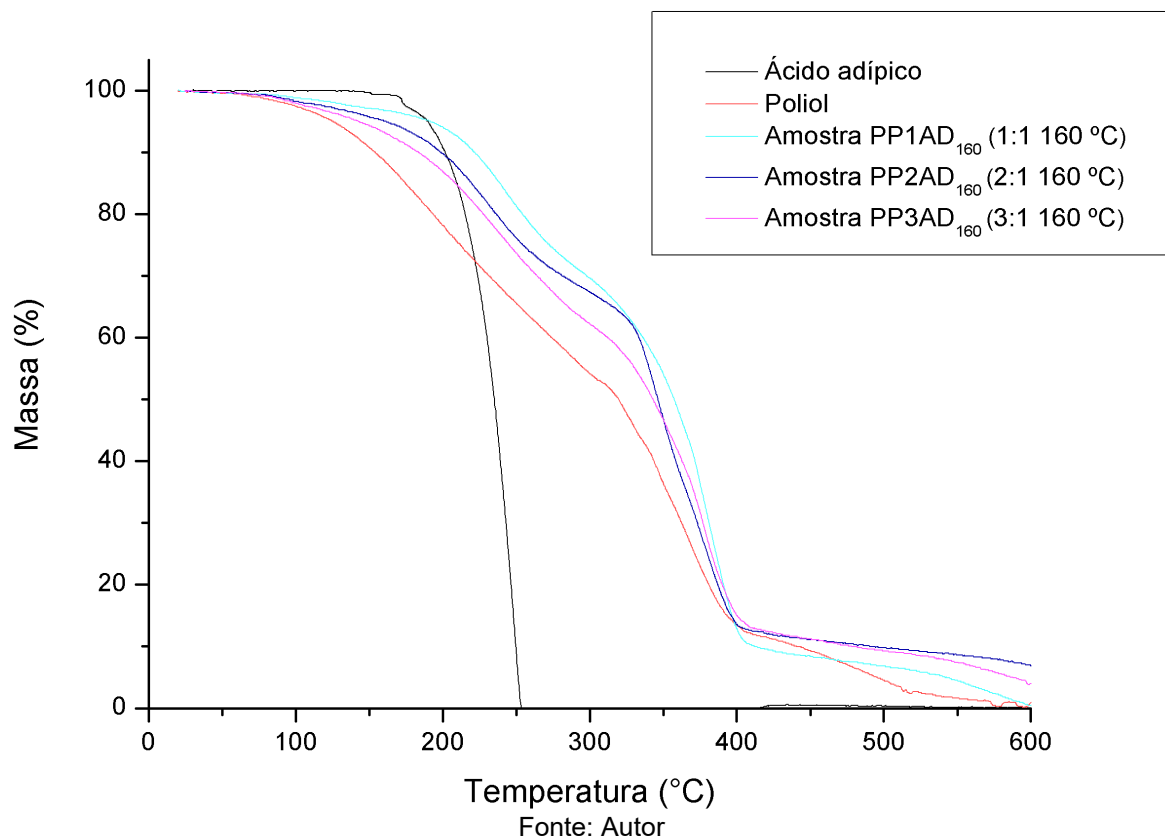
Na Figura 17, a amostra produzida a 160°C (PP3AD₁₆₀) também possui maior estabilidade térmica quando comparada com o poliéster produzido a 120°C (PP3AD₁₂₀). Nesta Figura pode-se observar também que a amostra PP3AD₁₆₀ possui um perfil bem parecido com o do poliol, o que pode ser indicativo de um excesso de poliol na amostra, que lhe agrega esse perfil, porém com uma estabilidade térmica maior, já que parte do material polimerizou.

Figura 18: Curvas de TGA de temperatura 120°C; ácido adípico, poliol, amostras PP1AD₁₂₀, PP2AD₁₂₀ e PP3AD₁₂₀.



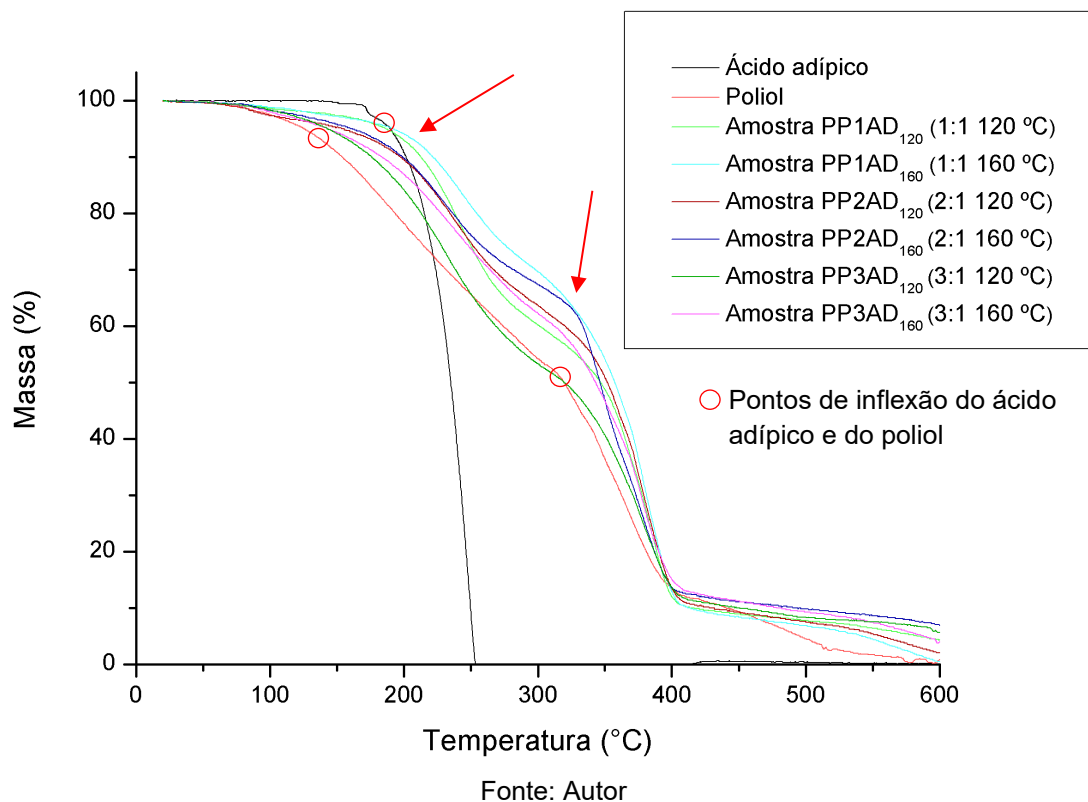
Na Figura 18 é possível observar que a amostra PP1AD₁₂₀ possui a menor perda de massa até 240°C, e a partir dessa temperatura, a amostra PP2AD₁₂₀ tem maior estabilidade térmica quando comparada com as outras amostras.

Figura 19: Curvas de TGA de temperatura 160°C; ácido adípico, poliol, amostras PP1AD₁₆₀, PP2AD₁₆₀ e PP3AD₁₆₀.



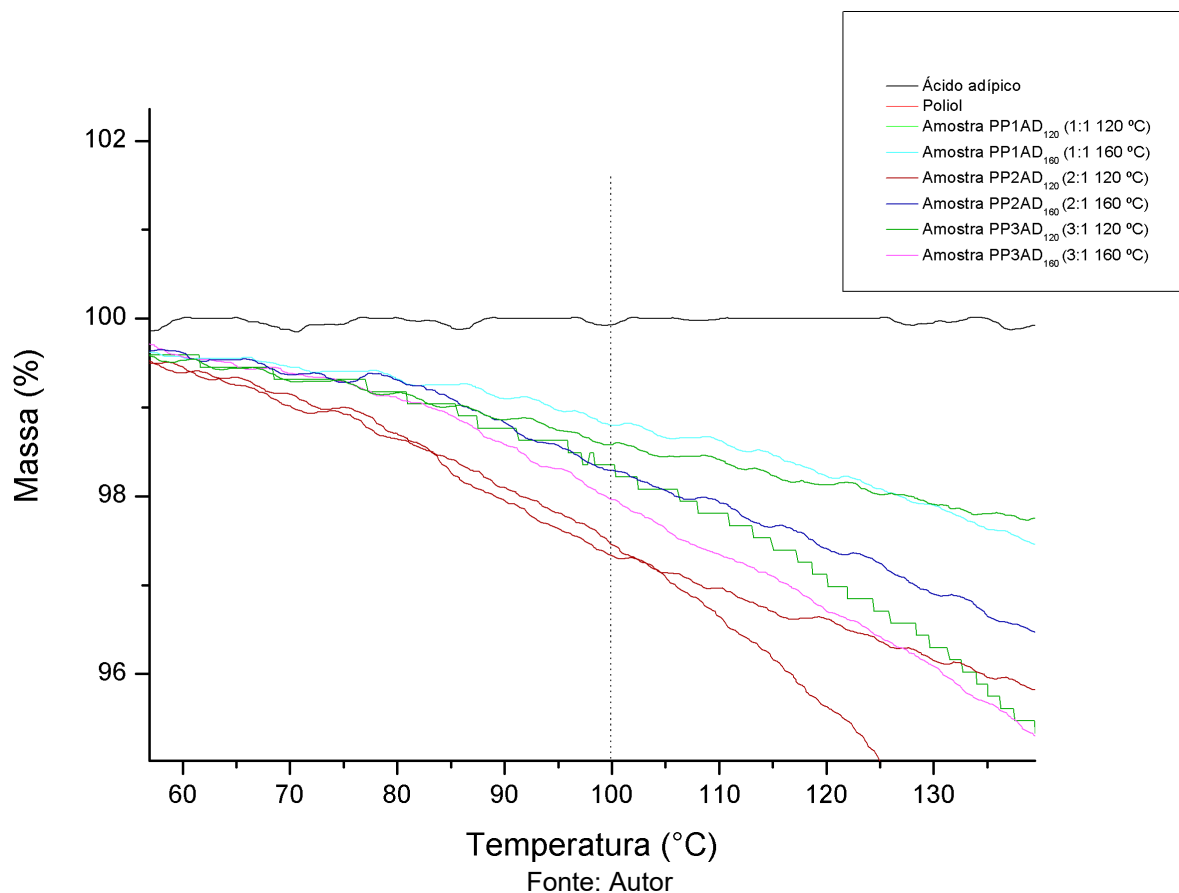
Na Figura 19, observa-se que a amostra PP1AD₁₆₀ possui a maior estabilidade térmica quando comparada com as outras amostras representadas, sendo um bom indicativo de que a mesma possa ser aplicada no CAP convencional.

Figura 20: Curvas de TGA ácido adípico, poliol, amostras PP1AD₁₂₀, PP1AD₁₆₀, PP2AD₁₂₀, PP2AD₁₆₀, PP3AD₁₂₀ e PP3AD₁₆₀.



Ao analisar a Figura 20, observa-se que a amostra PP1AD₁₆₀ é a que possui a maior estabilidade térmica entre todas as amostras seguido da PP2AD₁₆₀. Ao comparar estes resultados com o teste de solubilidade (Tabela 3), observa-se que as amostras PP1AD₁₆₀ e PP2AD₁₆₀ foram as que tiveram a menor solubilidade nos solventes testados. E no infravermelho, o espectro das duas amostras indica uma maior conversão a poliéster. Observa-se também, dois pontos de inflexão nas curvas das amostras (exemplo indicado com setas na curva PP1AD₁₆₀), o primeiro ponto característico do ácido adípico e do poliol e o segundo do poliol.

Figura 21: Curvas de TGA com ampliação na região de 55 a 135 °C do ácido adípico, polioli, e das amostras PP1AD₁₂₀, PP1AD₁₆₀, PP2AD₁₂₀, PP2AD₁₆₀, PP3AD₁₂₀ e PP3AD₁₆₀.



Na Figura 21, foi ampliada a região de 100°C da Figura 20 para determinar a perda de massa das amostras. Observa-se que todas as amostras tiveram um comportamento igual, onde perderam até 2,5% de massa quando atingiram a temperatura de 100°C. Essa diminuição de massa pode ser um indicativo de perda de água, o que não é o ideal, já que na reação de policondensação deveria ser eliminada toda a água produzida.

Na tabela 5 é possível observar as temperaturas de decomposição inicial ($T_{on\ set}$) das amostras, determinado pelo método das tangentes, onde o material começa a desintegrar-se medindo assim a estabilidade térmica do material.

Tabela 5. Temperaturas de decomposição inicial (T_{on} set) das amostras.

Amostras	T_{on} Set 1 (°C)	T_{on} Set 2 (°C)
PP1AD ₁₂₀	199,5	350,2
PP1AD ₁₆₀	205,5	353,4
PP2AD ₁₂₀	193,3	348,0
PP2AD ₁₆₀	190,6	331,8
PP3AD ₁₂₀	178	348,5
PP3AD ₁₆₀	169,2	343,7
Poliol	126,4	320,5
Ácido adípico	218,4	-

Fonte: Autor

Na Tabela 5 observa-se que as amostras PP1AD e PP2AD possuem temperaturas de decomposições próximas, enquanto que as amostras PP3AD possuem as menores temperaturas T_{on} Set 1. Essa menor temperatura de decomposição pode ser explicada pela maior quantidade de polioliol de BC nas amostras, indicando que nem todo o polioliol foi convertido em poliéster, o que pode sugerir que a razão 3:1 m/m POL:AAD não seja a mais adequada para a reação de policondensação. Porém, com base na Tabela 5, qualquer amostra produzida pode ser aplicada no CAP, pois de acordo com a norma DNIT 95/2006, o CAP degrada-se a partir de 170°C e a mistura de CAP com polímeros ocorre a 150°C, logo as amostras PP3AD também podem participar das misturas com o CAP.

Com todos os fatores analisados, pode-se sugerir que para uma maior eficiência na preparação do CAP modificado, deve-se utilizar os poliésteres PP1AD₁₆₀ ou PP2AD₁₆₀. Porém, como o intuito do trabalho é utilizar a maior quantidade de biomassa residual na produção de CAP modificado, a amostra PP2AD₁₆₀ é a mais indicada para aplicação. A estabilidade térmica da amostra PP3AD₁₆₀, seu espectro de infravermelho e sua maior quantidade de polioliol de BC, também a tornam interessante, do ponto de vista ambiental, para ser aplicada na produção de CAP modificado, mesmo que a amostra seja a mais solúvel nos solventes testados e tenha a menor temperatura de decomposição.

4.6 Mistura do poliéster sintetizado com CAP 50/70

Foi feita uma mistura com a amostra PP2AD₁₆₀ e o CAP 50/70, assim como PP3AD₁₆₀ e CAP 50/70 fornecido pelo laboratório de pavimentos do curso de Engenharia Civil da UFU.

Não foi possível obter uma homogeneização ao misturar a amostra PP3AD₁₆₀ e o CAP 50/70, o que pode ser explicado a partir dos gráficos de TGA (Figuras 15 a 21), onde a amostra PP3AD₁₆₀ possui uma menor estabilidade térmica e uma maior quantidade de poliálcool devido a proporção entre POL:AAD. Esses fatores podem indicar que a amostra contém POL que não reagiu na policondensação, levando a não homogeneização da mistura com o CAP, já que o poliálcool degrada-se a partir de 126°C, como mostrado na Tabela 5. O CAP modificado com PP3AD₁₆₀ foi descartado e continuou-se com a mistura entre a amostra PP2AD₁₆₀ e o CAP 50/70, como mostrado na Figura 22.

Figura 22: CAP modificado preparado com a amostra PP2AD₁₆₀.



Fonte: Autor

4.7 Ensaio do ponto de amolecimento

O CAP modificado foi colocado na aparelhagem descrita na Norma DNIT 131/2010, mostrada na Figura 9, onde o líquido usado no banho foi água destilada. As análises foram feitas em triplicatas e o ponto de amolecimento foi calculado pela média das temperaturas atingidas. Os resultados obtidos estão na Tabela 6.

Tabela 6. Ponto de amolecimento do CAP convencional e modificado.

Parâmetros	Temperatura de amolecimento (°C)
Ponto de amolecimento Norma DNIT 95/2006 CAP 50/70	46-54
CAP 50/70 convencional	49 ± 2
CAP 50/70 modificado com amostra PP2AD ₁₆₀	51 ± 2

Fonte: Autor

De acordo com os dados expostos na Tabela 6, os valores obtidos durante os ensaios com o CAP modificado com PP2AD₁₆₀, são comparáveis em relação ao CAP convencional e atendem às especificações das normas vigentes (DNIT 095/2006 e ANP 19/2005), o que confirma que, mesmo com a incorporação do aditivo ao CAP, este não inviabiliza a utilização do CAP para o preparo dos asfaltos modificados.

5 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos, foi possível observar que a reação de oxipropilação do bagaço de cana foi efetiva na produção de um poliálcool viscoso passível de ser utilizado na síntese de novos polímeros. Esta reação pode ser considerada como sendo um processo de química verde, uma vez que todo o material que foi adicionado ao reator foi removido como produto na forma de poliálcool.

Os resultados de FTIR comprovam que houve a reação de polimerização em todas as amostras, onde a amostra PP2AD₁₆₀ foi a que obteve a maior taxa de conversão à poliéster, comprovado pela diminuição da banda de OH e surgimento da banda éster a 1750 cm⁻¹.

Os ensaios de TGA mostraram que os copolímeros obtidos apresentaram um aumento de estabilidade térmica em relação ao poliálcool utilizado na sua polimerização e que as melhores amostras para serem aplicadas no CAP são a PP1AD₁₆₀ e PP2AD₁₆₀.

Os testes de solubilidade mostraram que as amostras PP2AD₁₆₀ e PP1AD₁₆₀ apresentaram os menores valores de solubilidade, indicando características de um polímero reticulado.

A condição ideal para a produção dos poliésteres na relação de poliol:ácido adípico m/m é de 1:1, 2:1 ou 3:1 em 160°C, como foi comprovado com os dados de infravermelho e de TGA, porém a relação de 1:1 não foi utilizada na aplicação com CAP devido a seu baixo teor de poliol em comparação com as outras condições. Já na razão de 3:1 não foi possível obter uma boa homogeneização com o CAP 50/70.

O ensaio de ponto de amolecimento mostra que o CAP modificado atende a norma, porém para que sua aplicação possa ser realizada a fim de dar uma nova utilização para o bagaço de cana, é necessário realizar mais ensaios especificados nas normas vigentes.

Finalmente, é possível obter poliésteres a partir da reação entre o poliol de bagaço de cana e o ácido adípico, e este apresenta um grande potencial para ser empregado como aditivo ao CAP.

6 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Para comprovar a total eficácia do CAP modificado frente ao convencional, ainda é preciso realizar vários ensaios descritos nas normas vigentes como o ensaio de penetração, viscosidade, ductilidade e o ensaio MARSHALL. Também é necessário calcular a viabilidade da aplicação do CAP modificado frente ao convencional, levando em consideração o custo dos reagentes e equipamentos utilizados e sua aplicação em escala industrial.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACS. American Chemical Society. *Adipic acid*. Disponível em: <<https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/a/adipic-acid.html>>. Acesso em: 16 jan. 2018.

ARAÚJO, F., *Aditivo polimérico derivado de fonte renovável para aplicação em cimento asfáltico de petróleo*. Tese de doutorado do programa de Pós-graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M. G.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B.. *Pavimentação Asfáltica: Formação Básica Para Engenheiros*. 3ª ed. Rio de Janeiro: Petrobrás, 2008.

BRASKEM. Cana de Açúcar no Brasil. Disponível em: <<http://plasticoverde.braskem.com.br/site.aspx/Cana-de-Acucar>>. Acesso em: 09 abr. 2018.

CATETO, C. A. B., *Lignin-Based Polyurethanes: Synthesis, Characterisation and Applications*. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), 202p, 2008.

COUTO, L.C.; COUTOS, L; WATZLAWICK, L.F.; CÂMARA, D. *Vias de valorização energética da biomassa*. Biomassa & Energia, v. 1, n. 1, p. 71-92, 2004.

DNIT. Departamento Nacional de Infraestruturas e Transportes. *Cimentos asfálticos de petróleo - Especificação de matéria*, 2006. Disponível em: <http://ipr.dnit.gov.br/IPR/normas-e-manuais/normas/especificacao-de-material-em/dnit095_2006_em.pdf>. Acesso em: 26 jun. 2018.

DNIT. Departamento Nacional de Infraestruturas e Transportes. *Norma 131/2010 – Determinação do ponto de amolecimento – Método do Anel e Bola Método de ensaio*. Disponível em: <http://ipr.dnit.gov.br/IPR/normas-e-manuais/normas/meetodo-de-ensaio-me/dnit131_2010_me.pdf>. Acesso em: 26 jun. 2018.

EVTUUGUINA, M., BARROS-TIMMONS, A., CRUZ-PINTO, J. J., PASCOAL NETO, C., BELCAGEM, M.N., GANDINI, A., *Oxypropylation of cork and the use of the ensuing polyols in polyurethane formulations*. Biomacromolecules, 3, p. 57-62, 2002.

ENGEN, P., *Polycondensation*, Polymer Lunch Series, 3M USA, 2000.

FAXINA, A. L.; SÓRIA, M. H. A.; LEITE, L. F. M.; TAHARA, C. S. *Efeito do Envelhecimento a curto prazo em asfaltos modificados com Borracha de Pneu e Óleo de Xisto*. Anais do 28º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET, Florianópolis, Brasil, p. 53-64, 2004.

FLAUZINO NETO, W. P. *Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando carboximetilcelulose como matriz*. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

GANDINI, A. e BELGACEM, M. N., *Lignins as Components of Macromolecular Materials, in Monomers Polymers and Composites from Renewable Resources*, eds M.N. Belgacem e A. Gandini, Chapter 11, Elsevier, Amsterdam, 562p, 2008.

GONZALEZ, O.; MUÑOZ, M. E.; SANTAMARÍA, A.; GARCÍA-MORALES, M.; NAVARRO, F. J.; PARTAL, P. *Rheology and stability of bitumen/EVA blends*. European Polymer Journal, p. 2365-2372, 2004.

HARPER, Charles A.; PIETRE, Edward M. *Plastic Materials and Process: A Concise Encyclopedia*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2003.

LAMONTAGNE, J.; DURRIEU, F.; PLANCHE, J. P.; MOUILLET, V.; KISTER, J. *Direct and continuous methodological approach to study the ageing of fossil organic material by infrared microspectrometryimaging: application to polymer modified bitumen*. *Analytica Chimica Acta*, p. 241-250, 2001.

LEITE, L. F. M. *Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímero*, Tese de Doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1999.

LORA, E. E. S.; NASCIMENTO, M. A. R. *Geração Termelétrica: Planejamento*. Projeto e Operação (Volume 2). Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2 vol., 1296 p., 2004.

MARK, H.; WHITBY, G.S. *The Collected Works of W H Carothers on High Polymeric Substances*, Interscience Publishers Inc., New York, 1940.

MCCAFERRY, E. L., *Kinetics of Condensation Polymerization – Preparation of Polyester*. *J. Chem. Ed.*, v.46 p.59, 1969.

MENEZES, A. J., *Preparação e caracterização de sistema bifásico monocomponente (SBM) a partir da reação de oxipropilação de fibras celulósicas e amido*. Tese de doutorado, USP São Carlos-SP, 2007.

MOLINA JUNIOR, W. F.; RIPOLI, T. C.; GERALDI, R. N.; AMARAL, J. R. *Aspectos econômicos e operacionais do enfardamento de resíduos de colheita de cana-de-açúcar para aproveitamento energético*. *STAB - Açúcar, Álcool e Subprodutos*, v 13, n. 5, p. 28-31, 1995.

PELLEGRINI, M. C. *Inserção de centrais cogeneradoras a bagaço de cana no parque energético do Estado de São Paulo exemplo de aplicação de metodologia para análise dos aspectos locacionais e de integração energética*. São Paulo. 167 p. Dissertação de Mestrado da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2002.

SANTIN, I.; SILVA NETO, H. F.; TASSO JÚNIOR, L. C.; MARQUES, D; MARQUES, M. O. *Quantificação da energia a partir de cultivares precoces de cana-de-açúcar*. In: Congresso Latinoamericano Y Del Caribe de Ingeniería Agrícola, 9 (CLIA) – Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 39 (CONBEA), 2010.

STUMBÉ, J., BRUCHMANN, B., *Hyperbranched Polyesters Based on Adipic Acid and Glycerol*, *Macromolecular Rapid Communications*, v. 25, n. 9, pp. 921-924, 2004.

TOMÉ, L. G. A., SOARES, J. B., LIMA, C. S. *Estudo do cimento asfáltico de petróleo modificado pelo terpolímero de etileno-butilacrilato-glicidilmetacrilato*. In: Anais do III

Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Realizado em 02 a 05 de outubro 2005.