



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOSÉ ROBERTO MOREIRA DE ANDRADE

**LÍQUIDO DA CASTANHA DE CAJU (LCC) E SEUS DERIVADOS COMO AGENTES
MODIFICADORES DE LIGANTE ASFÁLTICO**

FORTALEZA

2019

JOSÉ ROBERTO MOREIRA DE ANDRADE

LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU (LCC) E SEUS DERIVADOS COMO
AGENTE MODIFICADOR DE LIGANTE ASFÁLTICO

Tese submetida ao curso de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.
Área de concentração: Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Sandra de Aguiar Soares.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- A5671 Andrade, José Roberto Moreira de.
Líquido da castanha de caju (lcc) e seus derivados como agentes modificadores de ligante asfáltico /
José Roberto Moreira de Andrade. – 2017.
106 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em
Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares.
1. Recursos renováveis. 2. Líquido da castanha de caju. 3. Ligante asfáltico de petróleo. I. Título.
CDD 540
-

JOSÉ ROBERTO MOREIRA DE ANDRADE

LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU (LCC) E SEUS DERIVADOS COMO
AGENTE MODIFICADOR DE LIGANTE ASFÁLTICO

Tese submetida ao curso de Pós-Graduação em
Química do Departamento de Química
Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal
do Ceará como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Química.
Área de concentração: Química.

Aprovada em: 14/12/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr.^(a) Sandra de Aguiar Soares (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr.^(a) Nágila Maria Pontes Silva Ricardo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr.^(a) Cristiane Pinto Oliveira
Universidade Estadual do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Sâmeque do Nascimento Oliveira
Universidade Federal do Ceará (IFRN)

Prof. Dr.^(a) Michelle Gonçalves Mothé
Universidade Federal do Ceará (UFRJ)

A Deus.

A minha mãe Maria de Fátima Moreira de
Castro.

AGRADECIMENTOS

A DEUS por estar sempre presente em minha vida.

A minha família, em especial a minha mãe, Maria de Fátima que é a fonte na qual eu busco forças para dar continuidade aos meus estudos.

A minha companheira, Maria da Glória, que está comigo desde a graduação sempre me apoiando e deixando claro, que esta é uma grande conquista, mas apenas um simples passo quando levantamos a cabeça e olhamos para o futuro.

À prof.^a Dra., Sandra de Aguiar Soares, com quem tive o prazer de conviver por 7 anos durante o mestrado e doutorado. Num período de muito aprendizado, carinho, briga (rsrsrsrs), num relacionamento de família mesmo. Muito obrigado professora, a senhora foi muito importante na construção deste trabalho. sua orientação foi essencial para um fechamento de ciclo com louvor.

Aos professores que foram de fundamental importância para minha formação acadêmica, em especial, à Prof.^a Dra., Otília Deusdênicia Loiola Pessoa, que foi quem me colocou na pesquisa, e me mostrou que a ciência vive se modificando e, portanto, nunca devemos parar de buscar o conhecimento.

Aos professores do grupo de polímeros, em especial, a professora Nágila Ricardo.

Aos amigos do grupo de polímeros, em especial à Carolina Moura, pela atenção e amizade não somente dentro do ambiente de trabalho, mas principalmente fora dele, onde a mesma teve uma grande contribuição para o meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Aos colegas do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos: Annie, Jones, Wesley, Rômulo. À Tereza pelo auxílio técnico.

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

“Tenha ganância para chegar onde desejas, mas mantenha a humildade para lembrar de onde veio.”

RESUMO

Este trabalho estuda os efeitos resultantes da modificação do ligante asfáltico 50/70 por adição de diferentes tipos de derivados do líquido da casca da castanha de caju (LCC) que foram sintetizados. Os aditivos considerados na modificação do ligante foram: LCC, LCC hidrogenado, cardanol, cardanol hidrogenado, cardanol hidrogenado nitrado, cardanol hidrogenado etoxilado e cardanol hidrogenado sulfonado. O objetivo foi incorporar grupamentos diversos na estrutura do LCC, de modo a alterar as características surfactantes do mesmo e analisar o efeito desses aditivos nas propriedades físico-químicas, empíricas e reológicas do ligante. A avaliação dos aditivos sintetizados foi realizada através das técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - *FTIR*, análise termogravimétrica e ressonância magnética nuclear (RMN). A análise de *FTIR* do LCC e de seus derivados apresentaram as bandas características dos produtos e foi possível confirmar a síntese dos aditivos. Por meio da análise térmica, verificou-se que todos os derivados sintetizados a partir do LCC apresentam estabilidade térmica até 227 °C. Todos os ligantes (puro e modificados) apresentaram comportamento típico de fluidos Newtoniano. O ligante modificado pelo cardanol hidrogenado nitrado apresentou os maiores valores de viscosidades, indicativo de aumento de consistência do ligante. Os parâmetros reológicos: módulo complexo G^* e ângulo de fase δ obtidos em reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) relacionados à rigidez e elasticidade, respectivamente, mostram que o melhor desempenho em relação à resistência às deformações permanentes decorrentes de tráfegos pesados nas rodovias foi do ligante modificado com o cardanol hidrogenado nitrado (capcardhidNit). O grau de desempenho (PG) avaliado pela especificação SUPERPAVE classificou as amostras quanto à temperatura máxima de serviço sem sofrer deformação permanente. Uma especificação mais recente, proposta para avaliar a deformação permanente pelo ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR) foi utilizada e verificou-se que a amostra capcardhidNit apresentou menores valores de compliância não recuperável (J_{nr}) e, portanto, sugere que essa mistura tem um melhor desempenho em relação a evitar deformações permanentes. Além disso, o ensaio MSCR classificou essa amostra quanto à sua possibilidade de utilização em vias de tráfego pesado (70-H-XX). O ensaio de Varredura de Amplitude Linear (LAS) mostrou que o ligante modificado com LCC apresentou o melhor perfil no que se refere à resistência às trincas por fadiga.

Palavras-chave: Recursos renováveis. Líquido da castanha de caju. ligante asfáltico de petróleo.

ABSTRACT

This work studies the effects of the modification of the 50/70 asphaltic binder by adding different types of liquid derivatives of the cashew nuts (LCC) that were synthesized. The additives considered in the binder modification were: LCC, hydrogenated LCC, cardanol, hydrogenated cardanol, nitrated hydrogenated cardanol, ethoxylated hydrogenated cardanol and sulfonated hydrogenated cardanol. The objective was to incorporate several groups in the structure of the LCC, in order to alter the surfactant characteristics of the same and to analyze the effect of these additives on the physical-chemical, empirical and rheological properties of the binder. The evaluation of the synthesized additives was performed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis and nuclear magnetic resonance (NMR) techniques. The FTIR analysis of the LCC and its derivatives showed the characteristic bands of the products and it was possible to confirm the synthesis of the additives. Through the thermal analysis it was verified that all the derivatives synthesized from the LCC present thermal stability up to 227 °C. All binders (pure and modified) presented typical behavior of Newtonian fluids. The binder modified by the nitrated hydrogenated cardanol had the highest values of viscosities, indicative of increased consistency of the binder. The rheological parameters: complex modulus G^* and phase angle δ obtained in dynamic shear rheometer (DSR) related to stiffness and elasticity, respectively, show that the best performance in relation to resistance to permanent deformations due to heavy traffic on the highways was the modified binder with nitrated hydrogenated cardanol (capcardhidNit). The degree of performance (PG) evaluated by the SUPERPAVE specification classified the samples as the maximum service temperature without permanent deformation. A more recent specification proposed to evaluate the permanent deformation by the creep test and multiple strain recovery (MSCR) was used and it was found that the sample capcardhidNit had lower values of non-recoverable compliant (J_{nr}) and, therefore, suggests that this has a better performance in relation to avoiding permanent deformations. In addition, the MSCR test classified this sample for its possibility of use in heavy traffic routes (70-H-XX). The Linear Amplitude Scan (LAS) test showed that the LCC modified binder presented the best profile with regard to fatigue crack resistance.

Keywords: Renewable resources. Cashew nut liquid. asphalt binder.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura do pavimento concreto-cimento (corte longitudinal)	1
Figura 2	– Estrutura do pavimento asfáltico (corte transversal)	2
Figura 3	– Separação química do ligante asfáltico, segundo Corbett	5
Figura 4	– Estrutura de uma molécula de asfaleno, segundo o modelo de YEN	5
Figura 5	– Representação do modelo de estrutura coloidal segundo Yen	6
Figura 6	– Modelo SHRP do asfalto	8
Figura 7	– Sistema de operação do DSR: tensão senoidal aplicada	13
Figura 8	– Diferenças entre as respostas dos diferentes materiais quando submetidos à tensão oscilatória	14
Figura 9	– Compactor Giratório Superpave CGS	19
Figura 10	– Estruturas químicas dos componentes do LCC natural	19
Figura 11	– Descarboxilação do ácido anacárdico	20
Figura 12	– Esquema reacional de sulfonção para o cardanol hidrogenado	22
Figura 13	– Esquema reacional de etoxilação para o cardanol hidrogenado	23
Figura 14	– Reator para hidrogenação catalítica do cardanol	29
Figura 15	– Sistema em refluxo para reação de etoxilação do cardanol hidrogenado	31
Figura 16	– Espectrômetro Shimadzu IR Prestige – 21	33
Figura 17	– Sistema Shimadzu utilizado na análise termogravimétrica	33
Figura 18	– Vista frontal da estufa RTFOT (à esquerda) e disco giratório interior (à direita)	34
Figura 19	– Estufa PAV. Vista frontal (à direita), superior (centro) e pratos suporte para amostras (direita)	35
Figura 20	– Penetrômetro semiautomático	35
Figura 21	– Ferramentas do PA: anéis e esferas (esquerda); realização do ensaio (centro) e final do ensaio	36

Figura 22	– Viscosímetro rotacional Brookfield	37
Figura 23	– Reômetro de Cisalhamento Dinâmico – DSR	38
Figura 24	– Reação para obtenção do cardanol	40
Figura 25	– Reação de hidrogenação do cardanol	41
Figura 26	– FTIR obtidos para o LCC e cardanol insaturados e LCC e cardanol hidrogenados	42
Figura 27	– Reação de nitração do cardanol hidrogenado	45
Figura 28	– FTIR obtido para o cardanol nitrado	46
Figura 29	– Reação de sulfonação do cardanol hidrogenado	47
Figura 30	– FTIR obtido para o cardanol sulfonado	48
Figura 31	– Reação de etoxilação do cardanol hidrogenado	49
Figura 32	– FTIR obtido para o cardanol etoxilado	49
Figura 33	– Análise termogravimétrica para o LCC e seus derivados	51
Figura 34	– TGA/DTG: % em Massa (y1) x temperatura (x) x DTG (y2) do LCC e seus derivados	52
Figura 35	– Comportamento viscoso em função da temperatura das misturas	56
Figura 36	– Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento para as misturas asfáltica	58
Figura 37	– Gráfico de obtenção da TUC	58
Figura 38	– Módulo complexo x Frequência para o CAP puro e modificado	62
Figura 39	– Ângulo de fase x Frequência para o CAP puro e modificado	63
Figura 40	– Variação do número de ciclos na ruptura em função da amplitude de deformação para as misturas	69
Figura 41	– Parâmetro de tolerância ao dano por fadiga a_f (mm) obtido no ensaio LAS	70
Figura 42	– Coeficiente A35 do modelo $N_f = A35 \cdot \gamma \cdot B$ oriundo do ensaio LAS	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificação Brasileira de Cimento Asfáltico de Petróleo - CAP	9
Tabela 2 – Especificações do CAP 50/70, segundo a ANP.....	27
Tabela 3 – Material utilizado na extração do cardanol	28
Tabela 4 – Material utilizado para hidrogenação do cardanol	28
Tabela 5 – Reagentes usados para nitração do cardanol hidrogenado	39
Tabela 6 – Material utilizado para etoxilação do cardanol hidrogenado	30
Tabela 7 – Material utilizado para sulfonação do cardanol hidrogenado	31
Tabela 8 – Bandas de absorções do LCC e do cardanol antes e após hidrogenação	43
Tabela 9 – Variáveis obtidas pelo processo de decomposição térmica dos derivados do LCC	53
Tabela 10 – Valores de Penetração obtida antes RTFOT	54
Tabela 11 – Valores de Ponto de Amolecimento obtidos antes RTFOT	54
Tabela 12 – Determinação do Índice de Susceptibilidade Térmica	54
Tabela 13 – Valores de TUC encontrados para amostras de CAP puro e modificados.....	59
Tabela 14 – Determinação de Energia de Ativação de Fluxo para o CAP puro e modificado	60
Tabela 15 – Valore de grau de desempenho obtido para o CAP puro e modificado	64
Tabela 16 – Compliâncias não-recuperáveis dos ligantes asfálticos a tensão de 100Pa ...	65
Tabela 17 – Compliâncias não-recuperáveis dos ligantes asfálticos a tensão de 3200Pa .	66
Tabela 18 – Níveis e/ou velocidades de tráfego adequados ao CAP em função da compliância não recuperável (Jnr 3200)	67
Tabela 19 – Níveis de tráfego adequados as misturas asfálticas	67
Tabela 20 – Número de ciclo em função da deformação para o CAP puro e modificado.	69
Tabela 21 – Valores de módulo de resiliência e resistência a tração para o CAP puro e modificado	71

Tabela 22 – Valores de VF da mistura asfáltica com CAP convencional	73
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materia
BGS	Brita graduada simples
BGTC	Brita graduada tratada com cimento
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CAPCARD	Mistura de CAP + cardanol em 1% m/m
CAPCARDHID	Mistura de CAP + cardanol hidrogenado em 1% m/m
CAPCARHIDDNIT	Mistura de CAP + cardanol hidrogenado nitrado em 1% m/m
CAPLCC	Mistura de CAP + Líquido da Casca da Castanha de Caju em 1% m/m
CAPLCCHID	Mistura de CAP + Líquido da Casca da Castanha de Caju hidrogenado em 1% m/m
CARD	Cardanol
CARDHID	Cardanol hidrogenado nitrado
CARDHID NIT	Cardanol hidrogenado nitrado
CCR	Concreto compactado com rolo
CGS	Compactador giratório superpave
CP	Corpo de prova
CP's	Corpos de prova
DNER	Departamento Nacional de Estradas e Rodagem
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura Terrestre
DSR	Reômetro de cisalhamento dinâmico
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
G*	Módulo complexo
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo
IST	Índice de susceptibilidade térmica
LCC	Líquido da casca da castanha de caju
LCCHID	Líquido da Casca da Castanha de Caju hidrogenado
PA	Ponto de amolecimento
PE	Penetração
PG	Grau de desempenho

SHRP	<i>Estrategic Highway Research Program</i>
Δ	Ângulo de fase
Vv	Volume de vazio
W _c	Trabalho dissipado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Pavimentação	1
1.2	Ligante Asfáltico	3
1.3	Composição e Estrutura Química do CAP	3
1.4	Estrutura e equilíbrio coloidal do ligante asfáltico	6
1.5	Especificações Técnicas Relacionadas ao CAP	8
1.6	Estrategic Highway Research Program – SHRP e Superpave	10
1.7	Modificação do Ligante Asfáltico	14
1.8	Ensaio mecânicos de caracterização das misturas asfálticas	16
1.9	Caracterização mecânica	17
1.10	Líquido da Casca da Castanha de Caju	18
1.11	Reações de Hidrogenação	21
1.12	Reação de nitração no cardanol hidrogenado	21
1.13	Reações de sulfonação em compostos aromáticos	22
1.14	Etoxilação do cardanol hidrogenado	23
2	JUSTIFICATIVA	24
3	OBJETIVOS	26
3.1	Objetivo Geral	26
3.2	Objetivos Específicos	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1	Materiais	27
4.2	Metodologia	28
4.2.1	<i>Extração do Cardanol</i>	28
4.2.1.1	<i>Reagentes</i>	28
4.2.1.2	<i>Procedimento experimental</i>	28
4.2.2	<i>Hidrogenação catalítica do cardanol</i>	28
4.2.2.1	<i>Reagentes</i>	28
4.2.2.1	<i>Procedimento experimental</i>	29
4.2.3	<i>Nitração do cardanol hidrogenado</i>	29
4.2.3.1	<i>Reagentes</i>	29
4.2.3.2	<i>Procedimento experimental</i>	30

4.2.4	<i>Etoxilação do cardanol hidrogenado</i>	30
4.2.4.1	<i>Reagentes</i>	30
4.2.4.2	<i>Procedimento experimental</i>	30
4.2.5	<i>Sulfonação do cardanol hidrogenado</i>	31
4.2.5.1	<i>Reagentes</i>	31
4.2.5.2	<i>Procedimento experimental</i>	31
4.2.6	<i>Modificação do Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP)</i>	32
4.2.7	<i>Caracterização dos ativos</i>	32
4.2.7.1	<i>Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	32
4.2.7.2	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	33
4.2.8	<i>Envelhecimento oxidativo simulado do CAP</i>	34
4.2.9	<i>Envelhecimento simulado em vaso de envelhecimento sob pressão (PAV) do CA</i>	34
4.2.10	<i>Caracterização do ligante puro e modificado</i>	35
4.2.10.1	<i>Ensaio Empíricos</i>	35
4.2.10.1.1	<i>Ensaio de Penetração (PEN)</i>	35
4.2.10.1.2	<i>Ensaio de Ponto de Amolecimento (PA)</i>	36
4.2.10.2	<i>Ensaio Viscosimétrico</i>	36
4.2.10.3	<i>Ensaio em Reômetro de Cisalhamento Dinâmico – DSR</i>	37
4.2.10.3.1	<i>Parâmetros Reológicos em Varredura de Frequência</i>	37
4.2.10.3.2	<i>Grau de Desempenho a Altas Temperaturas</i>	38
4.2.10.3.3	<i>Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR)</i>	38
4.2.10.3.4	<i>Varredura de amplitude linear (LAS)</i>	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Extração do cardanol	40
5.2	Hidrogenação catalítica do cardanol	41
5.2.1	<i>Caracterização do LCC e cardanol com e sem hidrogenação por FTIR e RMN 1H</i>	42
5.3	Nitração do cardanol hidrogenado	45
5.3.1	<i>Caracterização do cardanol nitrado por FTIR e RMN 1H</i>	46
5.4	Sulfonação do cardanol hidrogenado	47
5.4.1	<i>Caracterização do cardanol sulfonado por FTIR e RMN 1H</i>	47
5.5	Etoxilação do cardanol hidrogenado	48

5.5.1	<i>Caracterização do cardanol etoxilado por FTIR e RMN 1H</i>	49
5.6	Análise Termogravimétrica dos aditivos (TGA)	50
5.7	Caracterizações dos ligantes modificados	53
5.7.1	<i>Ensaio empíricos</i>	53
5.7.1.1	<i>Penetração (PEN)</i>	53
5.7.1.2	<i>Ponto de Amolecimento (PA)</i>	54
5.7.1.3	<i>Índice de susceptibilidade térmica (IST)</i>	54
5.7.2	Viscosidade	55
5.7.2.1	<i>Determinação da Energia de Ativação de Fluxo (E_{af}) nas temperaturas de 135, 150 e 177 °C</i>	60
5.7.3	Resultados obtidos pelo reômetro de cisalhamento dinâmico – DSR	61
5.7.3.1	<i>Rigidez ou módulo complexo (G*)</i>	61
5.7.3.2	<i>Ângulo de fase (δ)</i>	63
5.7.3.3	<i>Grau de desempenho (PG)</i>	64
5.7.3.4	<i>Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR)</i>	65
5.7.3.5	<i>Varredura de Amplitude Linear (LAS)</i>	68
5.7.4	Caracterizações mecânicas	71
5.7.4.1	<i>Ensaio de módulo de resiliência e resistência a tração</i>	71
5.7.4.2	<i>Vida de fadiga (VF)</i>	72
6	CONCLUSÃO	74
	REFERÊNCIAS	76
	APÊNDICE A – RMN ¹H LCC	84
	APÊNDICE B – RMN ¹H LCC HIDROGENADO	85
	APÊNDICE C – RMN ¹H CARDANOL	86
	APÊNDICE D – RMN ¹H CARDANOL HIDROGENADO	87
	APÊNDICE F – RMN ¹H CARDANOL HIDROGENADO NITRADO	88
	APÊNDICE G – RMN ¹H CARDANOL HIDROGENADO SULFONADO	89
	APÊNDICE H – RMN ¹H CARDANOL HIDROGENADO ETOXILADO	90