Brazilian Journal of Forensic Sciences, Medical Law and Bioethics 2(2) 7:97-112 (2013)

Brazilian Journal of Forensic Sciences, Medical Law and Bioethics

Journal homepage: www.ipebj.com.br/forensicjournal

Estudo de Metodologia para Quantificação do Polímero SBS no Asfalto Utilizando a Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier

Study of Methodology for Measurement of Polymer SBS on Asphalt Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Maria da Conceição Cavalcante Lucena[1], Sandra de Aguiar Soares[2], Jorge Barbosa Soares[3]

[1] *Perita Criminal Federal do Departamento de Polícia Federal, Doutora. Fortaleza, CE, Brasil. E-mail: conceicao.mccl@dpf.gov.br*

[2] *Professora Doutora, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, CE, Brasil. E-mail: sas@ufc.br*

[3] *Professor Doutor, Departamento de Engenharia de Transportes da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, CE, Brasil. E-mail: jsoares@det.ufc.br*

Received 3 March 2013

Resumo. A quantificação do teor de polímero no cimento asfáltico de petróleo (CAP) modificado é de fundamental importância em obras de pavimentação, sendo um item questionado em auditorias de obras rodoviárias. Um dos polímeros mais utilizados na pavimentação é o copolímero de estireno e butadieno (SBS). A quantificação de polímeros por espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é um procedimento rápido comparado a técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e a Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), utilizadas também com esse objetivo. Este trabalho objetiva estabelecer uma metodologia para quantificação do teor de SBS no CAP utilizando-se FTIR. Curvas de calibração foram construídas a partir de misturas padrões preparadas nas concentrações de 1, 3, 4, 5, 8 e 15% (m/m) de SBS na forma sólida e CAP50/70. Os resultados dessa investigação indicaram uma relação linear entre o teor de SBS em amostras de asfaltos modificados por polímeros e absorções em 966 e 698 cm^{-1}. Verificou-se, também, pelo estudo da concentração, a partir de aquisição de espectros FTIR e usando as ferramentas da quimiometria, que a concentração do SBS no CAP cresce à medida que aumenta a intensidade das bandas em 966 e 698 $cm^{-1.}$ Essas bandas são atribuídas a

absorções do polibutadieno e poliestireno, respectivamente. O método foi testado com as amostras de misturas de CAP-SBS, produzidas em laboratório e se mostrou confiável, porém não apresentou bons resultados para amostras extraídas de pavimentos.
Palavras-chave: química forense, cimento asfáltico de petróleo, copolímero de estireno e butadieno, infravermelho por transformada de Fourier, quimiometria.

Abstract. The quantification of polymer content in modified asphalt cement (AC) is very important in paving materials, being a questioned item on road construction auditing. One of the polymers most used in paving materials is styrene and butadiene copolymer (SBS). The quantification of polymers by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometry is a fast procedure compared to techniques like Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Gel Permeation Chromatography (GPC), also used for this purpose. This work aim establishes a quantification methodology of SBS content in AC using FTIR. Calibration curves were constructed from standard mixtures prepared at 1, 3, 4, 5, 8 and 15% (w/w) of powder SBS and AC 50/70. Results of this investigation indicated a linear relationship between polymer content in polymer modified asphalt samples and the absorbances of 966 and 698 cm^{-1}. It was also observed, by FTIR spectra and chemometrics tools, as indicated by the concentration study, as the polymer concentration in asphalt increased, the intensity of the 966 and 698 cm^{-1} absorption bands increased. These bands are assigned to polybutadiene and polystyrene, respectively. This method showed good results when was tested with laboratory mixtures of AC-SBS samples, however, for an extracted samples AC-SBS from pavements, showed bad results.
Keywords: forensic chemistry, asphalt cement, styrene butadiene styrene, Fourier Transform Infrared, chemometrics.

1. Introdução

A mistura asfáltica, empregada na pavimentação, é geralmente constituída de três componentes principais: o agregado; o filer e o cimento asfáltico (CAP) usado como ligante dos agregados minerais. Na pavimentação, desde 1968 vêm sendo adicionado ao CAP os polímeros como agentes modificadores com objetivo de melhorias nas propriedades do asfalto. Em 2004, no Ceará foram realizados dois trechos experimentais com asfalto modificado por pneu moído, sendo um trecho em zona urbana e outro em uma rodovia estadual e em 2005 foi aprovado um projeto pelo Departamento Nacional de Infraestrutura e Transportes (DNIT) para pavimentar um grande trecho na BR-116 com asfalto modificado por polímero[1]. A adição de polímeros ao asfalto melhora a qualidade do pavimento, porém acarreta um custo

adicional a obra, que se torna viável apenas em longo prazo. Órgãos de fiscalização tais como a Controladoria Geral da União (CGU) e o Tribunal de Contas da União (TCU), estão constantemente indagando em seus relatórios de auditoria sobre a qualidade do asfalto convencional e modificado, buscando confirmar se realmente houve adição dos polímeros ao asfalto e se o percentual adicionado confere com os relatados nos contratos. Atualmente, o polímero mais comumente usado no Brasil em pavimentação é o copolímero de estireno e butadieno (SBS). A agência reguladora deste setor, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), já especifica ligantes asfálticos modificados por borracha de pneu moído pela Resolução ANP nº 39/2008[2] e por elastômeros pela Resolução ANP nº 32/2010[3], porém nenhum ensaio do Regulamento Técnico contempla análise quantitativa de polímero no asfalto. Dos ensaios da especificação da ANP para o asfalto modificado por SBS[4], o método mais relevante como parâmetro de qualidade é o ensaio de retorno elástico, porém como alguns outros ensaios da especificação brasileira é um método empírico que indica apenas a presença de qualquer polímero no asfalto sem, contudo, qualificá-lo, nem tampouco quantificá-lo. Diante do exposto, neste estudo pretende-se elaborar um método de ensaio que possibilite a análise quantitativa de copolímero estireno butadieno estireno no asfalto usando a técnica de infravermelho por Transformada de Fourier e ferramentas quimiométricas, o que possibilitaria aos órgãos fiscalizadores verificarem um parâmetro que altera o custo de uma obra e hoje não existe na especificação brasileira nenhum ensaio com este objetivo.

Neste trabalho será objeto de estudo a camada superior (AC) de um pavimento, que tem como função o revestimento deste, destinado a resistir diretamente às ações do tráfego e transmiti-las atenuadamente às camadas inferiores, impermeabilizar o pavimento bem como melhorar as condições de conforto e segurança. A camada de revestimento está destacada na figura 1.

As técnicas normalmente empregadas para análises qualitativas de polímeros no asfalto são cromatografia de permeação em gel (GPC), FTIR e ressonância magnética nuclear (RMN)[5].

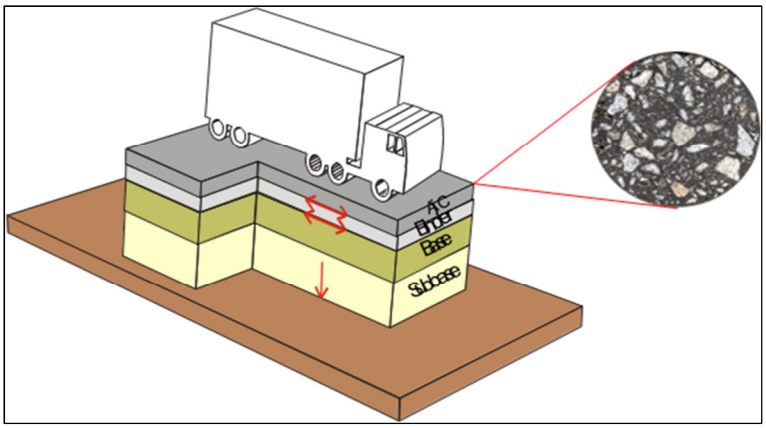

Figura 1. Desenho explicativo de uma seção transversal de rodovia mostrando as várias camadas que compõem um pavimento asfáltico, destacando-se a camada superior que será o objeto desse estudo.

Mundialmente, existem vários estudos sobre métodos que possibilitam a análise quantitativa de polímeros no asfalto[6, 7, 8]. He e Button[9] desenvolveram um procedimento de laboratório para determinar o teor de polietileno da Novophalt ®, contudo, a principal desvantagem do método é o tempo requerido para o desenvolvimento das curvas de calibração necessárias para as análises quantitativas. Curtis e colaboradores[10] utilizaram a técnica FTIR para quantificar o teor do copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA) e do copolímero de borracha de estireno butadieno (SBR) em diferentes asfaltos. Molenaar e colaboradores[11] reportaram que fizeram uso da técnica FTIR para determinar a presença do polímero modificador do asfalto, mas não foi quantificado o polímero pela inexistência da disponibilidade de curva de calibração.

No Brasil foi verificada somente a realização deste ensaio por duas empresas utilizando a metodologia de Choquet[12], porém a informação levantada por consultas verbais é que atualmente não se realiza mais este ensaio. Após levantamento bibliográfico, verificou-se que a técnica que vem sendo mais estudada para análise qualitativa e quantitativa é a de FTIR. Utilizando a técnica de FTIR existem três métodos já normatizados que vêm sendo seguidos pelos estudiosos, a norma AASHTO T302-05[13], o método TEX 533-C[14] e a norma ASTM STP 1108[15]. O tratamento dos dados obtidos por estes métodos podem ser realizados utilizando-se a quimiometria.

A Sociedade Internacional de Quimiometria (*International Chemometrics Society* - ICS) propõe a definição de Quimiometria como sendo a ciência relacionada a medidas realizadas em um sistema ou processo químico, obtendo informações

sobre o estado do sistema através da aplicação de métodos matemáticos ou estatísticos[16].

Quando o objetivo é construir um método no qual se necessita de uma curva de calibração recorre-se comumente a Quimiometria. É possível aplicá-la com sucesso em análises quantitativas utilizando-se a espectrometria de infravermelho. Uma das características mais interessantes dos modernos instrumentos é o número das variáveis que podem ser medidas em uma única amostra. Um exemplo notável é a intensidade de absorção em mil ou mais comprimentos de onda que é rotineiramente registrada em um único espectro. De posse de tal quantidade de dados, a necessidade de ferramentas novas e mais sofisticadas para tratá-los e extrair informações relevantes cresceu muito rapidamente, dando origem à Quimiometria, que é uma área especificamente destinada à análise de dados químicos de natureza multivariada.

Experimentos envolvendo a análise espectrofotométrica quantitativa de amostras com muitos componentes cujos espectros sejam superpostos são bastante importantes em disciplinas de química analítica, sejam elas básicas ou mais avançadas. Em geral, as concentrações dos compostos de interesse numa amostra são determinadas através da resolução de um sistema de equações simultâneas obtido pela lei de Beer em tantos comprimentos de onda quantos forem os analitos. Curvas de calibração são construídas em cada comprimento de onda a partir de soluções padrão de cada analito a fim de estabelecer constantes de proporcionalidade individuais entre concentração e intensidade de absorção. No caso de misturas binárias simples, muitas vezes obtemos bons resultados por este método. Entretanto, quando se passa para amostras reais, podem surgir problemas devido a interferências espectrais e desconhecimento da real identidade dos compostos de interesse. Nestas situações, a resolução simultânea das equações já não fornece resultados precisos e por isso foram buscados novos métodos para resolver este tipo de problema.

Vários são os programas de computador utilizados comercialmente ou disponibilizados gratuitamente que fazem todo o procedimento de calibração multivariada. Neste trabalho foi utilizada a versão 8.0 do software *TQ Analyst*™. fornecido pela empresa *Thermo Scientific* juntamente com o equipamento FTIR. O programa *TQ Analyst* é um poderoso programa de desenvolvimento de métodos analíticos para aplicações espectroscópicas, incluindo infravermelho médio, próximo,

distante e Raman. O programa oferece uma completa seleção de técnicas analíticas qualitativas e quantitativas. A edição profissional contém todos os algoritmos que são usados normalmente para o cálculo de concentrações de componentes baseada em amostras padrões. Para análise quantitativa a versão 8.0 disponibiliza as seguintes técnicas de calibração: a lei de Beer simples, o método clássico dos mínimos quadrados (CLS), a regressão linear múltipla, o mínimo quadrado parcial (PLS) e o método de regressão do componente principal (PCR). A lei de Beer é uma lei que estabelece que a concentração do analito é proporcional a sua absorção, de acordo com a fórmula a seguir:

$$A = a \times b \times c \tag{1}$$

onde A é a absorbância, a é a absortividade, b é o caminho ótico e c é a concentração.

A análise de componentes principais (PCA) é um dos métodos mais importantes utilizados na Quimiometria e é a base para diversos métodos de reconhecimento de padrões, classificação e calibração multivariada. Normalmente, a PCA é utilizada com o objetivo de visualizar a estrutura de dados, encontrar similaridades entre amostras, detectar amostras anômalas e reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados[17]. O método PLS tem se tornado uma ferramenta útil e importante em análises físico-química, química analítica, química medicinal, ambiental e ainda no controle de processos industriais.

2. Materiais E Métodos

2.1 Materiais

Todos os materiais utilizados neste trabalho foram cedidos pelo setor de Química do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos da Universidade Federal do Ceará (LMP).

O copolímero SBS utilizado para o preparo das misturas padrões é do tipo linear. O CAP utilizado no preparo das misturas padrões foi produzido a partir da destilação do petróleo em um único estágio e está especificado pela ANP como 50/70. O reagente tetracloroetileno foi cedido pelo Setor Científico da Polícia Federal no Ceará.

As amostras utilizadas na validação dos métodos foram cedidas pelo LMP.

2, 2 Métodos

Preparo das Misturas

As misturas de CAP e SBS foram realizadas em agitador de alto cisalhamento *Silverson* nas concentrações de 1, 3, 4, 5, 8, 15 e 20 % (m/m) e denominadas respectivamente de CAPSBS1, CAPSBS3, CAPSBS4, CAPSBS5, CAPSBS8, CAPSBS15 e CAPSBS20. Os CAPs foram aquecidos em estufa a 140℃, pesados em béquer e levados ao agitador *Silverson*. Em seguida foram aquecidos em manta aquecedora a uma temperatura de 170ºC por 30 minutos, logo após, adicionou-se o SBS ao CAP com agitação de 1000 rpm, em tempo máximo de 5 minutos. A agitação e a temperatura foram então aumentadas para 5000 rpm e 185ºC, respectivamente, por mais 30 minutos. As misturas prontas foram homogeneizadas e transferidas imediatamente para recipientes apropriados.

Preparo das soluções para análise no FTIR

O procedimento adotado para as soluções padrões foram os mesmos para as amostras utilizadas na validação. As soluções padrões foram preparadas na concentração de 10 % (m/v), sendo o soluto a mistura padrão e o solvente o tetracloroetileno. Na preparação das soluções foram usadas as misturas padrões CAPSBS1, CAPSBS3, CAPSBS4, CAPSBS5, CAPSBS8 e CAPSBS15, sendo também preparada uma solução com o CAP puro sendo denominada de CAPSBS0.

Análises no FTIR

Todos os experimentos foram realizados em espectrômetro da marca Nicolet 380 FTIR, fabricado pela empresa *Thermo Electron Corporation*.

Os métodos foram construídos utilizando o módulo de transmissão fazendo-se uso de uma célula selada com janela do cristal KRS5 cuja composição é de brometo e iodeto de tálio (TlBr-TlI).

Os espectros dos métodos foram obtidos utilizando-se o software Omnic, com varredura de 50 para transmissão. Em todos os ensaios foram utilizados o ar como background.

Construção dos Métodos

Os métodos foram baseados na metodologia já normatizada AASHTO T302-05. As absortividades molares utilizadas foram obtidas na região de maior absorção do polímero SBS que é em 966 cm^{-1} para o polibutadieno e 698 cm^{-1} para o poliestireno. Com as soluções padrões preparadas foram construídas as curvas de

calibração de absorção em função da concentração do polímero SBS, aplicando-se a lei de Beer, o método CLS e PLS.

As curvas de calibração foram construídas utilizando-se o programa *TQ Analyst* com aquisição dos espectros obtidos no programa Omnic. Foram testados vários tipos de calibração, tais como lei de Beer simples, método dos mínimos quadrados clássicos (CLS) e método dos mínimos quadrados parcial (PLS). As soluções padrões utilizadas na curva de calibração foram as preparadas a partir das misturas CAPSBS0, CAPSBS1, CAPSBS3, CAPSBS4, CAPSBS5, CAPSBS8 e CAPSBS15. Os métodos calibrados foram identificados conforme descrito a seguir:

- **Método KRS5BEER698** - Módulo transmissão com janela de KRS5, calibração pela lei de Beer e banda em 698 cm^{-1}.
- **Método KRS5BEER966** - Módulo transmissão com janela de KRS5, calibração pela lei de Beer e banda em 966 cm^{-1}.
- **Método KRS5CLS698** - Módulo transmissão com janela de KRS5, calibração por CLS e banda em 698 cm^{-1}.
- **Método KRS5CLS966** - Módulo transmissão com janela de KRS5, calibração por CLS e banda em 966 cm^{-1}.
- **Método KRS5CLS698/966** - Módulo transmissão, com janela de KRS5, calibração por CLS com o uso concomitante das bandas em 698 e 966 cm^{-1}.
- **Método KRS5PLS698** - Módulo transmissão com janela de KRS5, calibração por PLS e banda em 698 cm^{-1}.
- **Método KRS5PLS966** - Módulo transmissão com janela de KRS5, calibração por PLS e banda em 966 cm^{-1}.
- **Método KRS5PLS698/966** - Módulo transmissão, com janela de KRS5, calibração por PLS com o uso concomitante das bandas em 698 e 966 cm^{-1}.

Validação dos Métodos

Os métodos foram validados tendo como base a norma NBR ISSO/IEC 17025/2001[18] e a publicação de Santana e colaboradores[19].

Vinte e uma amostras foram utilizadas na validação, algumas preparadas no LMP e outras cedidas por este, apresentando as características listadas a seguir:

- Nove amostras que se assemelham a casos reais, pois foram amostras extraídas de pistas pavimentadas com algum tempo de uso. Essas amostras são corpos de prova que foram submetidas à extração do CAPSBS pelo método ASTM

D6847-2002[20] sendo denominadas neste trabalho de CP164, CP174, CP179, CP194, CP202, CP207, CP212, CP229, CP233. As concentrações dos polímeros nestas amostras são desconhecidas, porém foram submetidas à análise qualitativa pela técnica de GPC e o valor teórico quantitativo esperado foi o comumente utilizado em projeto desse tipo que se situam na faixa de 3 a 5%.

- Quatro amostras de CAP preparadas no LMP com concentrações conhecidas de aditivos tais como argila (CAPARG), líquido da castanha de caju (CAPLCC), argila e SBS (CAPSBSARG) e o polímero EVA (CAPEVA).
- Sete amostras padrões utilizadas na curva de calibração: CAPSBS0, CAPSBS1, CAPSBS3, CAPSBS4, CAPSBS5, CAPSBS8 e CAPSBS15.
- Uma amostra com concentração aproximada de 20% de SBS (CAPSBS20).

3. Resultados e Discussão

3.1 Construção dos Métodos

As figuras de 2 a 6 foram obtidas através da captura de tela do programa TQ Analyst no momento da calibração. Estas figuras mostram as várias curvas de calibração e seus respectivos erros.

Os métodos foram calibrados com sucesso, pois a Lei de Beer, CLS e PLS foram aplicáveis, obtendo-se, para todos, um fator de correlação linear muito próximo de um, conforme mostrados na Tabela 1.

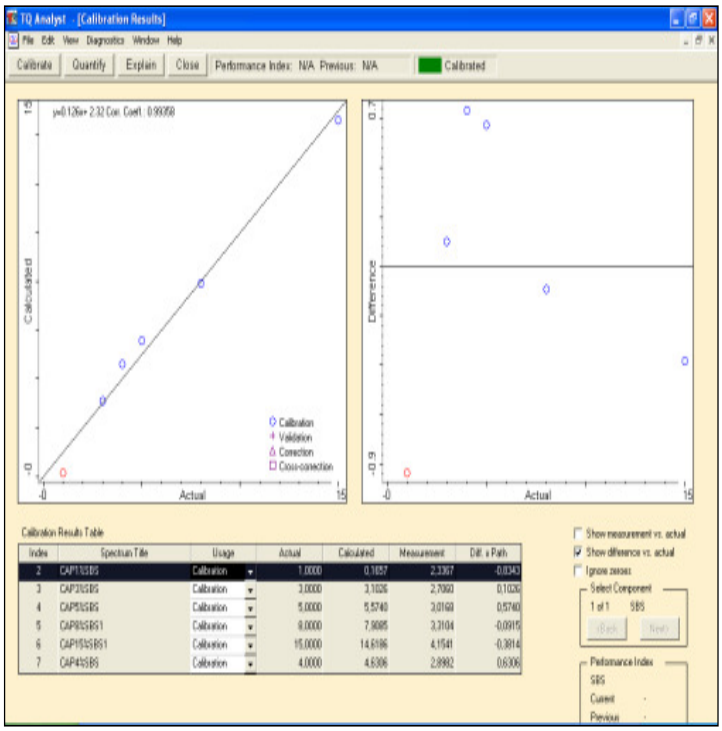

Figura 2. Método KRS5BEER966.

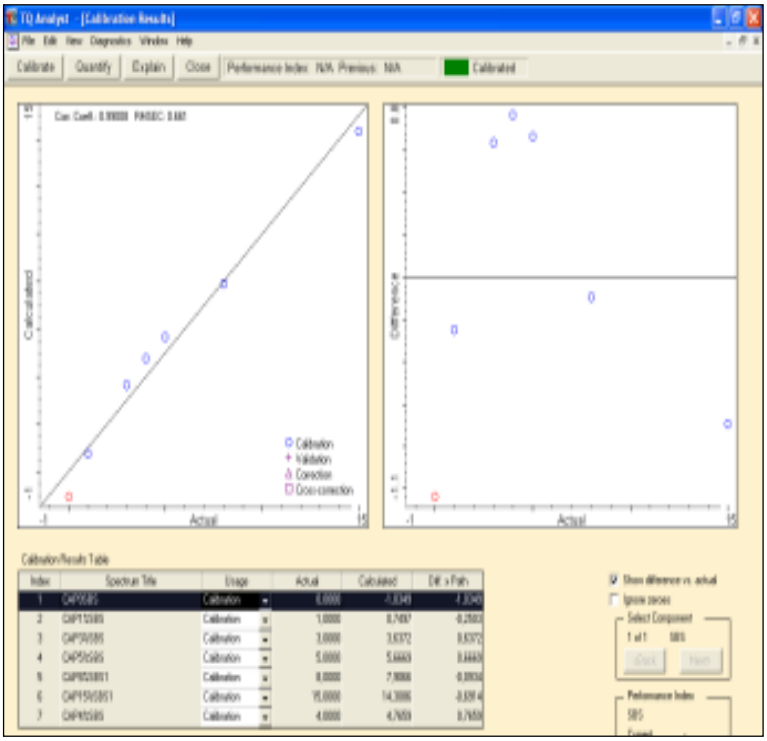

Figura 3. Método KRS5CLS966.

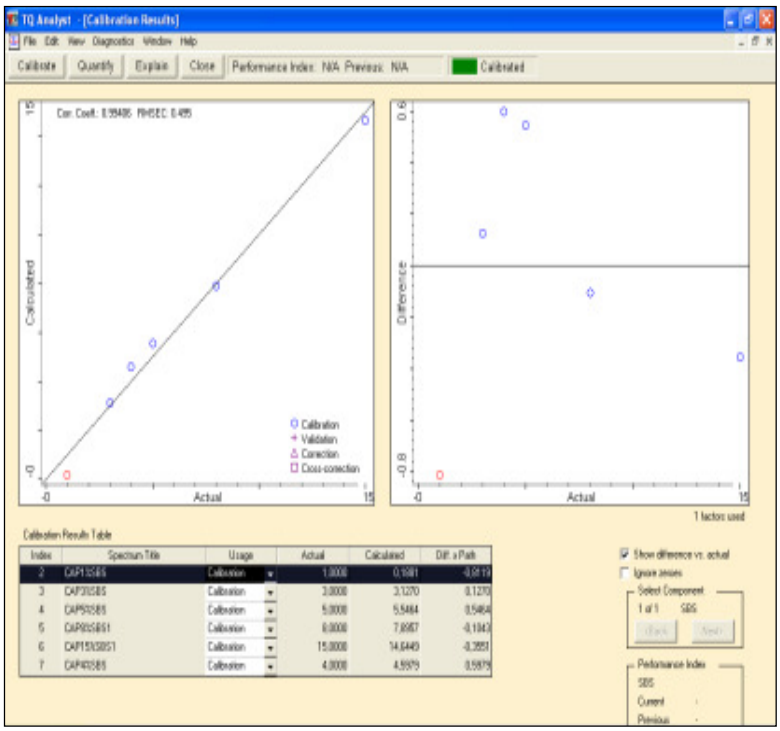

Figura 4. Método KRS5PLS966.

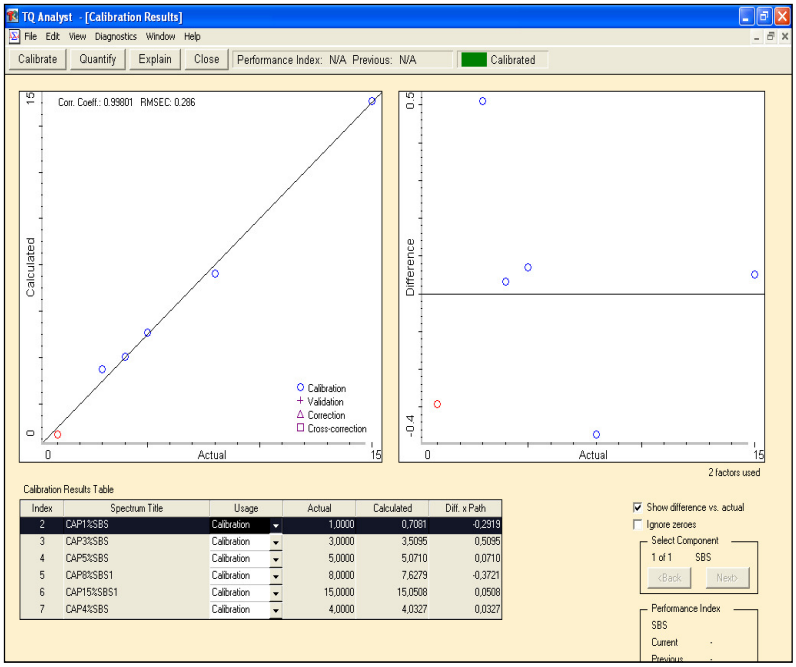

Figura 5. Método KRS5CLS698/966.

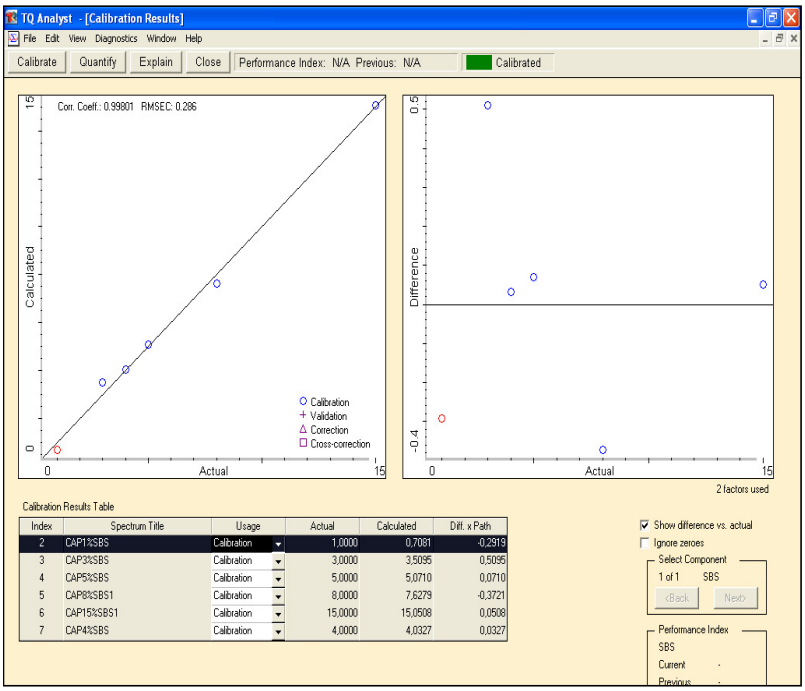

Figura 6. Método KRS5PLS698/966.

Tabela 1. Valores dos fatores de correlação linear das curvas de calibração obtidas a partir dos métodos construídos neste estudo.

Método	Fator de correlação linear
KRS5BEER698	0,99729
KRS5BEER966	0,99358
KRS5CLS698	0,98750
KRS5CLS966	0,99008
KRS5CLS698/966	0,99649
KRS5PLS698	0,99672
KRS5PLS966	0,99406
KRS5PLS698/966	0,99801

3.2 Validação dos Métodos

A Tabela 2 mostra um resumo da análise quantitativa das amostras utilizadas na validação com os resultados encontrados bem como o confronto dos resultados obtidos pela análise quantitativa por FTIR pela lei de Beer, método CLS e método PLS e o ensaio qualitativo por GPC e o valor teórico comumente usado (3 a 5%) ou

pelo preparo de misturas com concentração conhecidas de SBS no asfalto. Observou-se que o método só é aplicável quando se tem uma amostra com um perfil espectral semelhante aos espectros FTIR das amostras padrões. Qualquer desvio em relação a linha de base, interferentes, sobreposição de bandas na região estudada, etc; invalidam este método. Foram observados muitos desvios em relação à linha de base para as amostras extraídas das pistas, onde o ligante foi submetido à extração por um solvente diferenciado do que se utilizou na preparação de soluções padrões. No momento de perícias em obras de pavimentação os peritos se deparam com duas situações: apreensão da matéria prima antes da mistura ao agregado, que se trata de mistura do SBS com o asfalto com características semelhantes às misturas preparadas neste trabalho em laboratório ou no caso da obra concluída, extraem-se corpos de prova do pavimento para apreensão, neste caso temos a situação semelhante ao das amostras de corpo de prova das pistas também estudadas neste trabalho. Verificou-se que os métodos criados só foram aplicáveis a primeira situação que seria de uma apreensão da matéria prima antes da mistura com os agregados. Para aplicação na segunda situação faz-se necessário um método de extração do CAPSBS que garanta uma amostra com menos interferentes.

Tabela 2. Resultados da análise quantitativa por FTIR, obtidos utilizando os métodos construídos neste estudo, bem como o confronto desses resultados com valores teóricos obtidos por GPC ou amostras preparadas em laboratório.

Amostra	% (m/m) de SBS no asfalto por FTIR (KRS5 lei de Beer, CLS e PLS, em 698 e/ou 966 cm^{-1}) obtidos pelas curvas de calibração.								Valor teórico da % (m/m) de SBS no asfalto
	Método CLS KRS5			Método BEER KRS5		Método PLS KRS5			GPC (1), mistura preparada (2), 3 a 5% (3)
	698	966	698 e 966	698	966	698	966	698 e 966	
CAPARG	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0 (2)
CAPLCC	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0(2)
CAPSBSARG	1,7	3,0	2,4	1,7	2,8	1,7	2,8	2,1	2,5 (2)
CAPEVA	0,4	1,8	1,0	0,4	1,4	0,4	1,4	0,5	<0 (2)
CAPSBS20	15	15	15	15	15	15	15	16	20 (2)
CP164	2,0	4,9	4,1	2,0	4,4	2,0	4,4	2,7	>0(1) (3)
CP174	<0	8,6	6,3	<0	8,4	<0	8,4	3,6	>0(1) (3)
CP179	<0	5,2	3,9	<0	4,9	<0	4,9	3,1	>0(1) (3)
CP194	2,8	16	14	2,8	16	2,8	16	10	>0(1) (3)

CP202	<0	7,6	5,8	<0	7,3	<0	7,3	3,7	>0/(1) (3)
CP207	1,8	20	18	1,8	20	1,8	20	12	>0(1) (3)
CP212	<0	5,5	3,5	<0	5,2	<0	5,2	1,9	>0(1) (3)
CP229	<0	1,9	0,9	<0	1,8	<0	1,6	0,8	<0(1) (3)
CP233	4,0	8,6	7,7	4,0	8,4	4,0	8,3	5,7	>0(1) (3)
CAPSBS0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	0 (2)
CAPSBS1	0,6	2,4	1,5	0,6	2,1	0,6	2,0	1,1	1,0 (2)
CAPSBS3	2,6	4,0	3,4	2,6	3,9	2,6	3,9	3,2	3,0 (2)
CAPSBS4	3,4	4,8	4,3	3,8	4,6	3,8	4,6	4,0	4,0 (2)
CAPSBS5	4,2	5,4	4,9	4,2	5,3	4,2	5,3	4,9	5,0 (2)
CAPSBS8	7,0	7,7	7,4	7,0	7,7	7,0	7,7	7,4	8,0 (2)
CAPSBS15	15	14	15	15	14	15	14	15	15 (2)

4. Conclusão

Verificou-se por este trabalho que é possível a análise quantitativa usando a técnica FTIR com o uso de programas que possibilitam a calibração multivariada tais como o *Omnic* e *TQ Analyst*. Observou-se que a concentração do SBS é diretamente proporcional a absorção no infravermelho, seguindo então a Lei de Beer, sendo possível a construção de curvas de calibração por esse método. A calibração multivariada usando-se a técnica PLS e CLS também é possível, pois os fatores de correlação linear foram muito próximos de 1, o que é desejável para curvas de calibração, portanto os métodos propostos neste estudo foram calibrados com sucesso. Dentre as técnicas de calibração multivariada o uso da técnica PLS com as duas regiões ao mesmo tempo (698 e 966 cm^{-1}) se mostrou mais adequada, pois apresentou curva de calibração com o fator de correlação mais alto quando comparado aos demais métodos e bem próximo de um (0,99801) e quando testado na validação com amostras de teor conhecido apresentou os resultados mais próximos do valor teórico. Em relação aos dados encontrados no trabalho, verificou-se também na etapa de validação que alguns interferentes prejudicam a aquisição de espectros com perfil semelhante ao das amostras padrões. Qualquer desvio em relação à linha de base, interferentes, sobreposição de bandas na região estudada, etc. invalidam este método. Foram observados muitos desvios em relação à linha de base para as amostras extraídas das pistas (CPs) impossibilitando, portanto a utilização destas curvas de calibração para estas amostras. O método só é aplicável

para amostras que possuam uma matriz semelhante às da curva de calibração. Na prática poderia ser aplicado a misturas de CAP modificadas por SBS apreendidas na obra antes da mistura com os agregados, logo antes da aplicação na obra de pavimentação.

Agradecimentos

Os autores agradecem a supervisora Cláudia Maria S. Braga do CENPES (Petrobras) e ao Perito Criminal Federal Márcio Talhavini pela assistência técnica prestada no desenvolvimento deste trabalho.

Referências

1. Lucena MCC. "Caracterização Química e Reológica de Asfaltos Modificados por Polímeros" [Tese de Doutorado]. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, UFC/CE; 2005.
2. Brasil. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Resolução nº 39/2008 (Regulamento Técnico nº 5/2008) de 24/12/2008. DOU de 26/12/2008.
3. Brasil. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Resolução nº 32/2010 (Regulamento Técnico nº 4/2010) de 21/09/2010. DOU de 22/09/2010.
4. Brasil. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Resolução nº 31/2007 (Regulamento Técnico nº 3/2007) de 09/10/2007. DOU de 10/10/2007. Revogada pela Resolução ANP nº 32/2010.
5. Yut I, Zofka A, Sun S. "Investigation of Oxidative Aging of Polymer Modified Binders by Spectroscopy Methods. In Petersen Asphalt Research Conference. Laramie, Wyoming. 2010; 12-14.
6. Sun DK, Zhang LW, Zhang XL. "Quantification of SBS Content in SBS Polymer Modified Asphalt by FTIR". Advanced Materials Research. 2011; 287-290: 953-960.
7. Diefenderfer S. "Detection of Polymer Modifiers in Asphalt Binder". In Transportation Research Record. Transportation Research Board, Washington, DC; 2006; 1-18.
8. Masson JF, Pelletier L, Collins P. "Rapid FTIR Method for Quantification of Styrene-butadiene Type Copolymers in Bitumen". Journal of Applied Polymer Science. 2001; 79: 1034-1041.
9. He LY, Button JW. "Methods to Determine Polymer Content of Modified Asphalt". In Transportation Research Record. Transportation Research Board. Washington, DC; 1991; 1317: 23-31.
10. Curtis CW, Hanson DL, Chen ST, Shieh GJ, Ling M. "Quantitative Determination of Polymers in Asphalt Cements and Hot-Mix Asphalt Mixes. In Transportation Research

Record. Transportation Research Board. Washington, DC; 1995; 1488: 52-61.

11. Molenaar JMM, Hagos ET, Van de Vem MFC e Hofman R. “An Investigation into the Analysis of Polymer Modified Bitumen (PMB). In Proceedings of the 3rd Eurasphalt and Eurobitume Congress, Book I. Eurasphalt and Eurobitume Congress, Vienna, Austria; 2004; 666-682.
12. Choquet FS, Ista EJ. “The Determination of SBS, EVA and APP Polymers in Modified Bitumens”, In Polymer Modified Bitumens, Philadelphia; 1992; 35-45.
13. USA. AASHTO T302-05. “Polymer Content of Polymer-Modified Emulsified Asphalt Residue and Asphalt Binders,” American Association of State Highway and Transportation Officials; 2005.
14. USA. TEX 533-C, “Determination of Polymer Additive Percentages in Polymer Modified Asphalt Cements”. Texas Department of Transportation Asphalt Test Procedures Manual; 2005.
15. USA. ASTM STP 1108. “The Determination of SBS, EVA and APP Polymers in Modified Bitumens”; 1992.
16. Ferreira MMC, Antunes AM, Melgo MS e Volpe PLO. “Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial”. Revista Química Nova. 1999; 22 (5): 724-731.
17. Souza AM, Poppi RJ. “Experimento Didático de Quimiometria para Análise Exploratória de Óleos Vegetais Comestíveis por Espectroscopia no Infravermelho Médio e Análise de Componentes Principais: Um Tutorial, parte I”. Química Nova. 2012; 35: 223-229.
18. Brasil. NBR ISO/IEC 17025. “Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Calibração e de Ensaios”. Associação Brasileira de Normas Técnicas; 2001.
19. Santana AKM, Nunes LCC, Medeiros FPM, Silva MJ, Lavra ZMM, Rolim Neto PJ. “Otimização e Validaçao do Método Analítico Volumétrico para Quantificação do Carbonato de Cálcio”. Revista de Ciências Farmacêuticas: Básica e Aplicada. 2007; 28: 177-183.
20. USA. ASTM D6847. “The Determination of SBS, EVA and APP Polymers in Modified Bitumens”. American Society for Testing and Materials; 2002.