



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE - UFCG

Centro de Tecnologia e Recursos Naturais - CTRN

Unidade Acadêmica de Engenharia Civil - UAEC

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental – PPGECA

Área de Concentração: Geotecnia

PRISCILA MARIA SOUSA GONÇALVES LUZ

**AVALIAÇÃO REOLÓGICA DO LIGANTE ASFÁLTICO 50/70
MODIFICADO COM LIGNINA DAS MADEIRAS *PINUS* E
*EUCALIPTO***

Campina Grande – PB

Fevereiro/2019

PRISCILA MARIA SOUSA GONÇALVES LUZ

**AVALIAÇÃO REOLÓGICA DO LIGANTE ASFÁLTICO 50/70
MODIFICADO COM LIGNINA DAS MADEIRAS *PINUS* E *EUCALIPTO***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre (Msc) em Engenharia Civil e Ambiental

Área de concentração: Geotécnica

Orientador: D. Sc. John Kennedy Guedes Rodrigues

Coorientadora: D. Sc. Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

Campina Grande – PB

Fevereiro/2019

L979a Luz, Priscila Maria Sousa Gonçalves.
Avaliação reológica do ligante asfáltico 50/70 modificado com lignina das madeiras *pinus* e *eucalipto* / Priscila Maria Sousa Gonçalves Luz. – Campina Grande, 2019.
108 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2019.

"Orientação: Prof. Dr. John Kennedy Guedes Rodrigues; Coorientação: Prof.^a Dr.^a Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça".

Referências.

1. Polímero natural. 2. Antioxidante. 3. Reologia. I. Rodrigues, John Kennedy Guedes. II. Mendonça, Ana Maria Gonçalves Duarte. III. Título.

CDU 678.7(043)

FOLHA DE APROVAÇÃO

AUTORA: PRISCILA MARIA SOUSA GONÇALVES LUZ

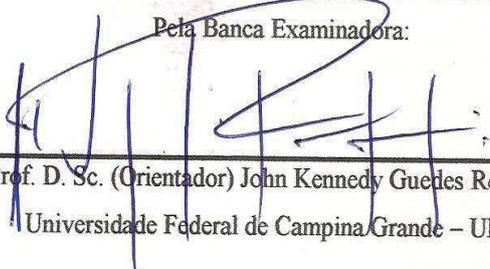
TÍTULO: AVALIAÇÃO REOLÓGICA DO LIGANTE ASFÁLTICO 50/70 MODIFICADO COM LIGNINA DAS MADEIRAS *PINUS* E *EUCALIPTO*

Área de Concentração: Geotécnica

Dissertação defendida em: 23 / 02 / 2019

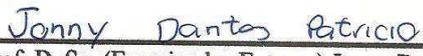
Dissertação aprovada em: 28 / 02 / 2019

Pela Banca Examinadora:


Prof. D. Sc. (Orientador) John Kennedy Guedes Rodrigues
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG


Prof. D. Sc. (Coorientadora) Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG


Prof. D. Sc. (Examinadora Interna) Leda Christiane de Figueiredo Lopes Lucena
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG


Prof. D. Sc. (Examinador Externo) Jonny Dantas Patricio
Universidade Federal do Pernambuco – UFPE


Prof. PhD. (Examinador Externo) Leão Antônio Teixeira Brito
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Campina Grande – PB

Fevereiro/2019

AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas as graças que ele me concedeu ao longo desses anos. Sempre me dando forças para enfrentar os momentos difíceis e lutar pelos meus objetivos.

A toda minha família, em especial os meus pais, Divino e Ceicinha, por todos os ensinamentos me passados ao longo dos anos, por toda a ajuda e apoio e ao meu irmão, Francisco José, por sempre estar do meu lado nos momentos mais difíceis.

Ao meu namorado e amigo, Wesley, por toda a paciência e ajuda que teve comigo ao longo deste trabalho, sempre me dando forças para não fraquejar.

Ao meu orientador, John Kennedy Guedes Rodrigues, pelo apoio e compreensão, que tornaram possível a continuidade e conclusão deste trabalho.

À minha co-orientadora, Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça, pela disponibilidade e atenção com cada detalhe da minha dissertação e principalmente pelo apoio e oportunidades proporcionados por ela nessa caminhada.

Aos amigos Conrado e Christian, pela paciência, pela disponibilidade em me ajudar, e especialmente, a Daniel Beserra Costa pelas inúmeras consultorias, assim como pela execução de ensaios, mas principalmente pelo apoio moral que me deu ao longo de toda a caminhada.

Aos técnicos do Laboratório de Engenharia de Pavimentos, Ildinho e Jadilson, pela ajuda sempre que precisei.

Aos meus amigos de turma: Valter e Thamires, pelo apoio em alguns ensaios e resultados; à Eduardo, Tássila, Wlysses, Jefferson, Jisla e Vitória que de certa forma, em algum momento, contribuíram para a conclusão deste curso.

Aos amigos que Campina Grande me trouxe, em especial Jean e Paulo Roberto. Obrigada por todos os momentos de descontração onde me ajudaram a enfrentar as dificuldades de estar longe de casa.

E a todos que colaboraram direta e indiretamente para que este trabalho pudesse ser realizado, meus mais sinceros agradecimentos.

RESUMO

A lignina é um polímero natural e o segundo material mais abundante do reino vegetal, podendo apresentar composições químicas diferentes dependendo de sua localização no vegetal, sua idade e espécie. Esta é obtida em larga escala como um subproduto da indústria de papel e celulose e é utilizada como fonte de energia por meio da queima na própria indústria, porém o excedente é descartado no meio ambiente surgindo interesse na busca de maneiras alternativas para sua aplicação. Por apresentarem propriedades antioxidantes, pesquisas com a modificação de ligantes asfálticos com lignina estão se desenvolvendo para melhorar o comportamento das misturas asfálticas a fim que estas sejam mais resistentes ao envelhecimento, exibindo reduzidas deformações permanentes, uma maior vida de fadiga e provoquem um menor impacto ambiental. Assim, esta pesquisa tem o objetivo de estudar a modificação do ligante asfáltico 50/70 por dois tipos de lignina, provenientes de espécies diferente, folhosa (Pinus) e coníferas (Eucalipto), nos teores de 3%, 6% e 9%. Nesta pesquisa foram realizados o procedimento de envelhecimento RTFO, os ensaios físicos convencionais de penetração e ponto de amolecimento, o ensaio químico FTIR e os ensaios reológicos de viscosidade rotacional, grau de desempenho (PG), fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR) e varredura linear de amplitude (LAS). Os resultados indicaram a viabilidade da incorporação da lignina ao CAP 50/70 já que aumentaram a vida de fadiga, a resistência às deformações permanentes e retardaram o processo de envelhecimento, com um destaque positivo para o teor de 3% que apresentou os melhores rendimentos do ponto de vista reológico. Dessa maneira a utilização desse polímero natural é uma alternativa viável do ponto de vista técnico, podendo ser também favorável em relação ao meio ambiente por evitar um descarte inapropriado do material e a questões econômicas por agregar valor comercial a um resíduo industrial para a modificação de ligantes.

Palavras-chave: Polímero natural, Antioxidante, Reologia.

ABSTRACT

Lignin is a natural polymer and the second most abundant material of the plant kingdom, being able to present different chemical compositions depending on its location in the vegetable, its age and species. This is obtained in large scale as a by-product of the pulp and paper industry and is used as a source of energy by burning in the industry itself, however the surplus is discarded in the environment appearing interest in the search for alternative ways for its application. Because of their antioxidant properties, research on the modification of asphalt binders with lignin is being developed to improve the behavior of asphalt mixtures in order to be more resistant to aging, exhibiting reduced permanent deformations, a longer fatigue life and a lower environmental impact. Thus, this research has the objective of studying the modification of the 50/70 asphaltic binder by two types of lignin, from different species, hardwood (Pinus) and conifers (Eucalyptus), at levels of 3%, 6% and 9%. In this research the RTFO aging procedure, the conventional physical tests of penetration and softening point, the chemical FTIR test and the rheological tests of rotational viscosity, degree of performance (PG), creep and recovery under multiple stresses (MSCR) and linear sweep (LAS). The results indicated the feasibility of the incorporation of lignin to the CAP 50/70 since they increased the life of fatigue, the resistance to the permanent deformations and delayed the aging process, with a positive highlight for the 3% content that presented the best yields of the rheological point of view. In this way the use of this natural polymer is a technically feasible alternative and can also be favorable in relation to the environment to avoid an inappropriate disposal of the material and economic issues by adding commercial value to an industrial residue for the modification of binders.

Keywords: Natural polymer, Antioxidant, Rheology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Relação entre defeitos e componentes de uma mistura asfáltica.....	19
Figura 2 - Esquema de separação química do ligante asfáltico	21
Figura 3 - Esquema dos componentes químicos dos ligantes asfálticos	22
Figura 4 - Envelhecimento do ligante durante as fases de utilização	23
Figura 5 - Composição química do ligante asfáltico antes e após um processo de envelhecimento.....	24
Figura 6 - Tipos de compostos formados da oxidação dos ligantes asfálticos devido ao envelhecimento: (a) ácidos carboxílicos, (b) cetonas, (c) sulfóxidos e (d) anidridos.	28
Figura 7 - Esquema da aplicação de tensão de cisalhamento na amostra de ligante asfáltico	31
Figura 8 - Decomposição vetorial do módulo complexo	31
Figura 9 - Demonstração do comportamento elástico e viscoso de uma amostra após deformação oscilatória.	32
Figura 10 - Classificação de PG para alguns tipos de ligantes	33
Figura 11 - Representação esquemática do ensaio de MSCR.....	35
Figura 12 - Curva limite entre zonas de baixa e alta elasticidade de ligantes asfálticos.....	37
Figura 13 - Representação de curvas mestras geradas para cada temperatura de ensaio.....	39
Figura 14 - Deslocamento das curvas mestre para temperatura de referência	39
Figura 15 - Varredura de amplitude de amostra de ligante asfáltico	41
Figura 16- (a) Incremento da deformação (em graus) no ensaio LAS e (b) incremento linear de deformação no ensaio LAS modificado.	43
Figura 17 - Curva de Fadiga de ligante asfáltico	43
Figura 18 - Estrutura hipotética de lignina.....	46
Figura 19 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a lignina precipitada do licor negro da fábrica B.	50
Figura 20 - Viscosidade dos ligantes PG 64-22 e PG 76-22.....	51
Figura 21 - Viscosidade rotacional do ligante VG30 (a) antes e (b) após RTFO.	52
Figura 22 - Ligante asfáltico 50/70	55
Figura 23 – (a) Lignina Pinus (b) Lignina Eucalipto.	55
Figura 24 - Sequência de atividade desenvolvidas na pesquisa.....	57
Figura 25 - Agitador mecânico FISATOM (modelo 722).	58
Figura 26 - Entufa RTFO (Rolling Thin Film Oven).....	59
Figura 27 - Ensaio de penetração sendo executado	60
Figura 28 - Execução do ensaio de ponto de amolecimento	61
Figura 29 - Reômetro de cisalhamento direto (DSR).....	62
Figura 30 - Viscosímetros utilizados para medição das viscosidades dos ligantes asfálticos	63
Figura 31 -Perda de massa	66
Figura 32 – Ensaio de penetração para os ligantes puro e modificado	67
Figura 33 – Relação da penetração retida	69
Figura 34 - Ensaio de ponto de amolecimento para os ligantes puro e modificados	70
Figura 35 - Variação do ponto de amolecimento	71
Figura 36 - Índice de susceptibilidade térmica dos ligantes puro e modificados.....	72
Figura 37 - FTIR dos ligantes puro e modificados com lignina Pinus.....	73
Figura 38 - FTIR dos ligantes puro e modificados com lignina Eucalipto	73
Figura 39 – Viscosidade Rotacional à 135°C	75
Figura 40 – Viscosidade Rotacional à 150°C	76

Figura 41 - Viscosidade Rotacional à 177°C	76
Figura 42 – Grau de desempenho para os ligantes puro e modificado	78
Figura 43 - Estimativa de temperatura de falha para os ligantes puro e modificados	79
Figura 44 - Índice de envelhecimento (AI)	80
Figura 45 – Módulo de Cisalhamento Dinâmico antes do RTFO.....	81
Figura 46 – Módulo de Cisalhamento Dinâmico após do RTFO.....	81
Figura 47 - Ângulo de fase antes do RTFO.	82
Figura 48 - Ângulo de fase após do RTFO.	83
Figura 49 – Módulo de Cisalhamento Dinâmico x Ângulo de Fase x Temperatura antes RTFO.....	84
Figura 50 - Módulo de Cisalhamento Dinâmico x Ângulo de Fase x Temperatura após RTFO	84
Figura 51 - Módulo de Cisalhamento Dinâmico x Ângulo de Fase x Temperatura	85
Figura 52 - Compliância não recuperáveis à 100 e 3200 Pa	86
Figura 53 - Compliância não recuperáveis à 100 e 3200 Pa à 64°C	87
Figura 54 - Diferença percentual - Jnr,diff.....	88
Figura 55 - Diferença percentual - Jnr,diff à temperatura de 64°C.....	88
Figura 56 - Porcentagem de recuperação à 100 e 3200 Pa.	89
Figura 57 - Porcentagem de recuperação à 100 e 3200 Pa à temperatura de 64°C.....	90
Figura 58 - Parâmetro "A" obtido no ensaio LAS.	91
Figura 59 - Parâmetro "B" obtido no ensaio LAS.....	92
Figura 60 - Relação entre os valores dos parâmetros "A" e "B".....	93
Figura 61 - Estimativa da vida de fadiga para os ligantes puros e modificados com lignina Pinus.....	94
Figura 62 - Estimativa da vida de fadiga para os ligantes puros e modificados com lignina Eucalipto.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Grupos funcionais presentes nos ligantes asfálticos -----	27
Tabela 2 - Valores estimados de Jnr para tensão de 3,2 KPa e percentual de recuperação mínimo -----	36
Tabela 3 - Composição aproximada dos constituintes de madeira de coníferas, folhosas e gramíneas -----	48
Tabela 4 - Concentração de lignina em licores negros provenientes de indústrias brasileiras	49
Tabela 5 - Composição química da madeira -----	50
Tabela 6 - Propriedades físicas das ligninas -----	56
Tabela 7 - Nomenclatura das amostras da pesquisa-----	58
Tabela 8 - Ensaio para caracterização dos ligantes asfálticos -----	60
Tabela 9 - Temperaturas de Usinagem e Compactação dos ligantes asfálticos puro e modificados-----	78
Tabela 10 - Classificação de volume de tráfego baseado no valor de Jnr a 3200Pa.-----	86
Tabela 11 - Valores estimados para vida de fadiga dos ligantes puro e modificados-----	95

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

%Rec	Percentual de Recuperação
°C	Graus Celsius
AASTHO	American Association of State Highway and Transportation Officials
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AI	Aging Index
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
ASTM	American Society for Testing and Materials
BBR	Bending Beam Rheometer
C	Carbono
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
Cm	Centímetro
CNT	Confederação Nacional de Transportes
Cos	Cosseno
Cp	Centipoise
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
DSR	Dynamic Shear Rheometer
DTT	<i>Direct Tension Test</i>
EVA	Ethylene-Vinyl Acetate
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FWHA	Federal Highway Administration
G	Gram
G'	Módulo de Armazenamento
G''	Módulo de Dissipação
G*	Módulo Complexo de Cisalhamento
H	Hidrogênio
HWTT	<i>Hamburg Wheel tracking Test</i>
Hz	Hertz
IST	Índice de Suscetibilidade Térmica
Jnr	Complância não recuperável
Kg	Quilograma
kPa	Quilopascal
LAS	<i>Linear Amplitude Sweep</i>
LEP	Laboratório de Engenharia de Pavimentos
Log	Logaritmo
Mg	Miligrama
Mm	Milímetro
MSCR	<i>Multiple Stress Creep Recovery</i>
Na ₂ S	Sulfeto de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
NCHRP	<i>National Cooperative Highway Research Program</i>
Nf	Número de Ciclos até a Falha

O	Oxigênio
OCH ₃	Metoxila
OH	Hidroxila
Pa	Pascal
Pa	Pascal
Pa	Pascal
PAV	<i>Pressure Aging Vessel</i>
PG	Performance Grade
Rpm	rotações por Minuto
RTFO	<i>Rolling Thin Film Oven</i>
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SBS	Styrene-Butadiene-Styrene
Sem	Seno
SHRP	<i>Strategic Highway Research Program</i>
SUPERPAVE	Superior Performing Asphalt Pavement System
T	Tempo
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UV	Ultraviolet
VECD	Viscoelastic Continuum Damage

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivos	16
1.1.1	Objetivo geral	16
1.1.2	Objetivos específicos	16
1.2	Organização do trabalho	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	Defeitos em pavimentos flexíveis	18
2.2	Ligantes asfálticos	20
2.2.1	Composição química do ligante asfáltico e o processo de envelhecimento	20
2.2.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR	25
2.3	Reologia dos ligantes asfálticos	28
2.3.1	Grau de Desempenho - PG	33
2.3.2	Fluência e recuperação sob tensões múltiplas - MSCR	34
2.3.3	Curva Mestre	38
2.3.4	Varredura de amplitude linear – LAS	40
2.4	Ligantes modificados	44
2.5	Lignina	45
2.5.1	Principais tipos de lignina	48
2.6	Ligantes modificados com lignina	50
2.6.1	Aplicações diversas da lignina	54
3	MATERIAS E MÉTODOS	55
3.1	Materiais	55
3.1.1	Ligante asfáltico	55
3.1.2	Lignina	55
3.2	Métodos	56
3.2.1	Preparação das Misturas	57
3.2.2	Nomenclatura das amostras	58
3.2.3	Procedimento de envelhecimento a curto prazo (RTFO)	59
3.2.4	Determinação das propriedades físicas dos ligantes	59
3.2.5	Determinação das propriedades químicas dos ligantes	62
3.2.6	Determinação das propriedades reológicas dos ligantes	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66

4.1.1	Ligantes asfálticos -----	66
4.2	Análise química dos ligantes asfálticos por meio do FTIR-----	72
4.3	Propriedades reológicas de ligantes asfálticos -----	74
4.3.1	Viscosidade rotacional -----	74
4.3.2	Grau de Desempenho - PG -----	78
4.3.3	Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas - MSCR -----	85
4.3.4	Varredura Linear de Amplitude de Deformação - LAS -----	90
5	CONCLUSÕES -----	96
5.1	Sugestões para pesquisas futuras -----	97
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	98

1 INTRODUÇÃO

As rodovias pavimentadas do Brasil, assim como a de outros países, precisam constantemente de avaliação e renovação por conta da deterioração destas, principalmente dos pavimentos com revestimento asfálticos. Como forma de otimizar as propriedades da mistura asfáltica quanto aos principais defeitos que podem ocorrer nos revestimentos asfálticos, a modificação de ligantes asfálticos com polímeros tem sido muito utilizada. Além disso, a incorporação desses aditivos resulta em economia, visto que a melhoria do desempenho gera um aumento da vida útil do pavimento. Juntamente com a busca de modificadores de ligantes asfálticos aparece a preocupação com a sustentabilidade e com isso, cada vez mais, vem surgindo tecnologias com o uso de modificadores naturais e reaproveitados de processos industriais.

A escolha do tipo de polímero a ser utilizado na modificação depende dos requisitos de desempenho desejados para o revestimento asfáltico. Os polímeros mais utilizados são os polímeros SBS (copolímero de estireno-butadieno-estireno), polietileno, SBR (borracha de estireno-butadieno), borracha de pneu moído e EVA (copolímero de etileno e acetato de vinila) (BRINGEL, 2007). Ainda é possível encontrar estudos com produtos naturais associados ao ligante asfáltico, como óleos vegetais de mamona, linhaça, algodão, dendê, soja, milho e moringa (SOUZA, 2012; LENI *et al.*, 2012; SILVEIRA *et al.*, 2014; CAVALCANTE, 2016), “fibras de biomassa, lodos, asfalto natural e enxofre” (SOUZA, 2012), além de estudos pioneiros com lignina, entre outros.

A lignina é o segundo material mais abundante do reino vegetal, logo depois da celulose, sendo um constituinte em abundância na madeira, cerca de 15 a 30%, dependendo da espécie vegetal. As ligninas são obtidas em larga escala como um subproduto da indústria de papel e celulose (SANTOS, 2008) onde as duas madeiras mais utilizadas são as das espécies Pinus (coníferas) e Eucalipto (folhosas). Esta pode ser extraída nos diversos processos de polpação da madeira, sendo o Processo Kraft (reação da madeira com hidróxido de sódio + sulfeto de sódio) o mais usual no contexto industrial brasileiro, onde 81% do processamento é realizado dessa maneira (CASTRO, 2009).

Segundo Longue Júnior & Colodette (2013), esse setor industrial está deixando de produzir apenas papel e celulose, mas também possibilitando um melhor aproveitamento de toda a matéria-prima, com base na importância dos seus derivados, sendo uma delas a lignina recuperada durante o processo para fabricação de outros produtos. Esta pode ser utilizada como fonte de energia por meio da sua queima, na própria indústria, sendo este o seu principal

aproveitamento, porém esse material ainda é descartado por ainda restar um excedente (OLIVEIRA, 2015). Isso gera um interesse na busca de maneiras alternativas para sua aplicação, evitando que seja descartada de forma indevida no meio ambiente, além que essa solução pode levar em uma extra fonte de renda para os próprios fabricantes de papel.

As ligninas apresentam uma estrutura macromolecular cujas unidades monoméricas não se repetem de modo regular e encontram-se entrelaçadas por diferentes tipos de ligações químicas. (CORREIA, 2011). Por possuir estruturas que não se repetem de modo regular as ligninas podem ser diferentes dependendo de sua localização no vegetal, da sua idade e da espécie (CORREIA,2011). Ainda se pode falar que suas estruturas, do ponto de vista macromolecular, são relativamente semelhantes aos componentes do ligante asfáltico (BOTARO *et al.*, 2006) e assim como acontece com a combinação dos outros polímeros com o ligante, em que é fundamental a compatibilidade entre eles para se obter melhores resultados, esse material poderá trazer melhoramento para o ligante convencional se tratando das suas propriedades reológicas (SANTOS, 2017).

Dessa maneira, planeja-se com a presente pesquisa estudar o comportamento reológico do ligante asfáltico 50/70 modificado com dois tipos de lignina, Pinus e Eucalipto, com o objetivo de investigar o efeito dessa adição nas formas normal e envelhecida. O interesse deste estudo é também diminuir os gastos na produção do ligante modificado além de torná-lo mais sustentável evitando a disposição inadequada da lignina no meio ambiente.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Essa pesquisa tem como objetivo principal analisar o efeito da adição de dois tipos diferentes de lignina, Pinus e Eucalipto, nas propriedades reológicas do ligante asfáltico convencional (CAP 50/70).

1.1.2 Objetivos específicos

- investigar as propriedades físicas dos ligantes convencional e modificado por adição das diferentes ligninas;
- estudar a influência da adição de lignina no envelhecimento de ligantes submetidos ao procedimento de envelhecimento a curto prazo RTFO;
- definir as características reológicas dos ligantes com a incorporação dos dois tipos de ligninas trabalhadas no estudo;
- verificar as mudanças químicas ocasionadas pela adição dos dois tipos de lignina no ligante asfáltico por meio do FTIR.

1.2 Organização do trabalho

Essa dissertação é composta por 5 capítulos, sendo apresentada a seguir uma breve descrição dos assuntos abordados em cada um deles.

- Capítulo 1 – composto por Introdução, Objetivos e Organização do trabalho;
- Capítulo 2 – compreende a Fundamentação Teórica, onde foram abordados assuntos mais relevantes ao desenvolvimento deste trabalho tais como: defeitos em pavimentos flexíveis, ligantes asfálticos, reologia dos ligantes asfálticos, lignina e estudos envolvendo a lignina como modificação dos ligantes asfálticos;
- Capítulo 3 – consiste na descrição dos métodos experimentais e/ou procedimentos de ensaios utilizados bem com os materiais e equipamentos necessários ao alcance dos objetivos da pesquisa;
- Capítulo 4 – são apresentados os resultados obtidos com as devidas análises realizadas durante a fase experimental;
- Capítulo 5 – são apresentadas as conclusões do trabalho com sugestões para pesquisas futuras.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Defeitos em pavimentos flexíveis

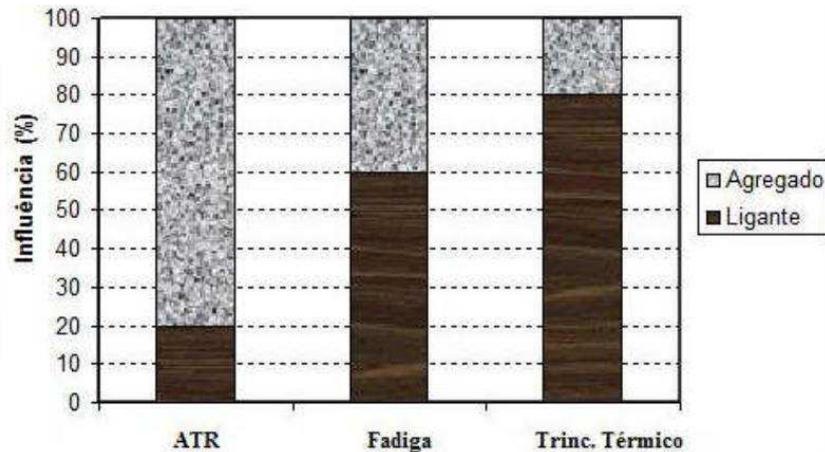
Com o aumento do volume de tráfego e das cargas de veículos a indústria da pavimentação tem se desenvolvido rapidamente ao longo das últimas décadas. Os pavimentos flexíveis necessitam oferecer aos usuários conforto, segurança e economia ao trafegar, com isso é fundamental a manutenção adequada das vias a fim de evitar o surgimento de significativos defeitos que comprometam sua vida útil (LESUEUR, 2009). Muitos são os fatores que podem interferir na vida útil do pavimento que vão desde falhas nas fases de projeto ou construção como o controle de qualidade dos materiais (tipo de ligante asfáltico, teor e quantidade de vazios assim como propriedades dos agregados como adesividade e granulometria) e controle da fase de usinagem até a compactação da mistura (MARINHO FILHO, 2017).

As principais falhas nos pavimentos podem ser agrupadas em três categorias: deformação permanente, trincas por fadiga e trincas de origem térmica. Os principais objetivos desse estudo serão as deformações permanentes e trincas por fadiga devido a reologia possuir correlações das propriedades dos ligantes asfálticos com esses defeitos.

A deformação permanente ocorre devido ao acúmulo de pequenas deformações não recuperáveis resultantes da aplicação das cargas dos veículos. Segundo o Asphalt Institute (2001) a definição de deformação permanente se deve a uma seção de superfície de mistura asfáltica que não se encontra mais em sua posição original. Esse tipo de defeito resulta no afundamento das trilhas de roda nos pavimentos. Sendo este o mais prejudicial por propiciar uma degradação acelerada da estrutura do pavimento, reduzir substancialmente o conforto ao rolamento, segurança do usuário e elevar os custos operacionais (MOURA,2010). Suas principais causas estão relacionadas a problemas na compactação das camadas inferiores e/ou revestimento, densificação das camadas abaixo da superfície do pavimento devido à infiltração ou a densificação dos materiais do revestimento, que pode se dar em consequência da deformação do ligante asfáltico, juntamente com a deformação plástica dos agregados da mistura asfáltica (RODRIGUES *et al.*, 2008).

De acordo Xu & Huang (2012) o aparecimento das deformações permanentes está relacionado com as propriedades dos agregados, a espessura do pavimento asfáltico, o teor de ligante e o volume de vazios utilizados no momento da dosagem da mistura. A FHWA (2002) relaciona os agregados e ligante asfáltico aos defeitos das misturas asfálticas mais recorrentes de acordo com a Figura 1.

Figura 1 - Relação entre defeitos e componentes de uma mistura asfáltica



Fonte: Adaptado de FHWA, 2002.

Segundo o Asphalt Institute (2001) as deformações permanentes ocorrem, principalmente, em altas temperaturas deixando em evidência a relação tanto com o ligante asfáltico como os agregados aplicados. Uma das formas de combater esse defeito no revestimento é proporcionar uma maior resistência as tensões de cisalhamento ao ligante asfáltico, utilizando um ligante com comportamento mais rígido, permitindo que retorne à posição inicial após a dissipação da carga (SOBREIRO, 2014).

O segundo tipo de falha mais comum é a trinca de fadiga que assim como a deformação permanente está ligada ao tráfego. Pode-se entender esse fenômeno como a deterioração de um material submetido às tensões e deformações repetidas que resultam na perda da resistência do material ocasionando à formação de trincas (GAMA, 2016). Esse defeito é gradativo, assim que as primeiras trincas aparecem no pavimento a tendência é o agravamento da estrutura rapidamente na medida em que o pavimento é solicitado. De acordo com Hintz (2012) as trincas estão normalmente ligadas ao ligante asfáltico ou a interface ligante-agregado, conferindo ao comportamento do material viscoelástico um papel fundamental no desempenho absoluto da fadiga do pavimento.

De acordo com Johnson (2010) as trincas são características típicas da fadiga que surgem ao longo das rodovias sob o efeito de cargas repetitivas. O surgimento dessas aceleram o processo de deterioramento das misturas asfálticas pois permitem a infiltração de água às camadas mais profundas do pavimento, diminuindo sua vida útil e o conforto para os usuários.

2.2 Ligantes asfálticos

Os ligantes asfálticos são materiais betuminosos que provêm da destilação do petróleo e são constituídos, principalmente, por átomos de carbono (80% a 87% em massa) e hidrogênio (8% a 12% em massa). Além disso, os heteroátomos tais como o enxofre (1% a 9%, em massa), nitrogênio (0% a 1,5%, em massa) e oxigênio (0,5% a 1,5%, em massa) também estão presentes. Em menor quantidade encontram-se metais como: vanádio (10 mg/kg a 2000 mg/kg) e níquel (20 mg/kg a 200 mg/kg), além de traços de elementos como alumínio, silício, cromo, cobre, zinco e chumbo. (EL BEZE, 2008).

A presença e percentual de heteroátomos na composição do ligante asfáltico é devido a fonte do petróleo, modificações induzidas, técnicas de processamento e envelhecimento em serviço. Apesar da pequena quantidade em percentagem, são os heteroátomos que conferem polaridade aos ligantes (SULTANA, 2014).

O ligante possui propriedade de ser um material termoviscoelástico, impermeável à água e pouco reativo, além de ter característica de flexibilidade e alta resistência à ação de ácidos inorgânicos, sais e álcalis. (BERNUCCI *et al.*, 2007). Apesar da baixa reatividade química a agentes esse material sofre um processo de envelhecimento, podendo alterar sua composição ao sofrer ação de calor, ar e radiação ultravioleta (MELLO, 2014). Devido a essas propriedades os ligantes asfálticos são usados em obras de impermeabilização, proteção e pavimentação.

Na mistura asfáltica a importância do ligante se deve principalmente a função aglomerante e impermeabilizante, garantindo a ligação com os agregados, com o objetivo de evitar a separação provocada pelo efeito do tráfego, e impedindo a entrada de água que pode comprometer toda a estrutura do pavimento. (SOBREIRO, 2014).

2.2.1 Composição química do ligante asfáltico e o processo de envelhecimento

Segundo Fernandes (2009) as propriedades físicas, mecânicas e reológicas do ligante asfáltico dependem da sua composição química, e em particular da quantidade de asfaltenos e maltenos. De acordo com Iqbal *et al.* (2006) a composição química do ligante asfáltico determina suas propriedades físicas e, portanto, seu desempenho sendo totalmente dependente do petróleo de origem e do seu processo de obtenção.

Cravo (2016) afirma que o ligante é composto por uma mistura de hidrocarbonetos de massas molares e estruturas químicas complexas contendo anéis naftênicos e aromáticos e ramificações de diversos tipos. As estruturas moleculares do ligante asfáltico consistem de unidades de hidrocarbonetos de quatro tipos:

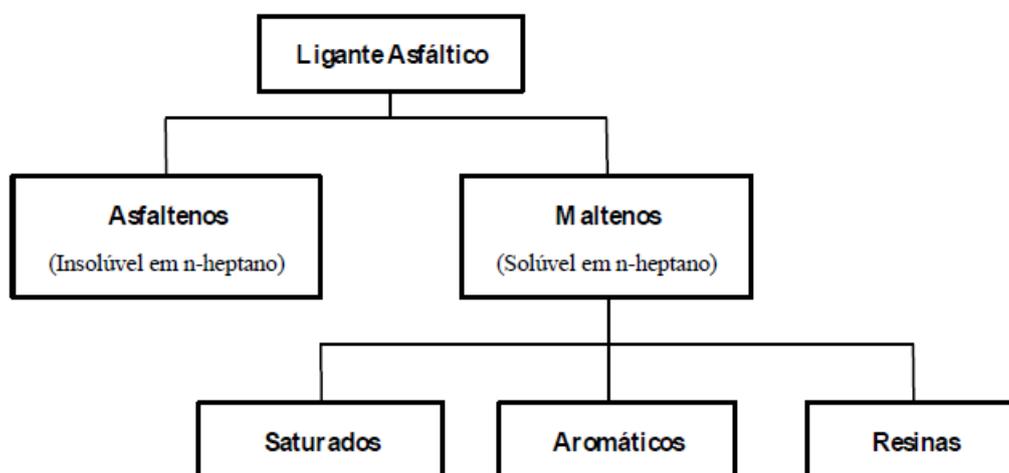
- ramificações saturadas lineares ou ramificadas sem anel;

- ciclo naftênico saturado, ou seja, com ligações cíclicas simples;
- compostos aromáticos, presença de pelo menos um anel aromático;
- insaturados, olefinas que se apresentam em cadeias contendo uma ou mais ligações duplas.

No entanto, raras são as moléculas presentes no ligantes que são constituídas por apenas uma dessas variações. Estas podem ter suas estruturas compostas por ciclos aromáticos e/ou naftênicos ligados a cadeias parafínicas lineares ou saturadas. Esta diversidade e o grande número de moléculas presentes no ligante torna a determinação exata da sua composição química uma tarefa extremamente complexa. Assim, para caracterizar os seus vários constituintes é necessário utilizar uma abordagem reducionista, fracionando o ligante em famílias de acordo com a sua solubilidade. Assim, para viabilizar a determinação qualitativa e quantitativa dos seus componentes principais estes são divididos em dois grupos genéricos: os Maltenos e os Asfaltenos. Os asfaltenos equivalem cerca de 5 a 25 % do ligante e são compostos polares de maior massa molar e insolúveis em n-heptano, enquanto os maltenos são constituídos por resinas, compostos aromáticos e saturados, solúveis em n-heptano e de menor massa molar (CRAVO, 2016).

O método mais empregado para o fracionamento do ligante asfáltico é o de separação dos seus constituintes em maltenos que correspondem os saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Este processo utiliza cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama e possui a denominação SARA (Figura 2), fazendo referência às letras iniciais de cada constituinte obtido no processo (MARINHO FILHO, 2017).

Figura 2 - Esquema de separação química do ligante asfáltico

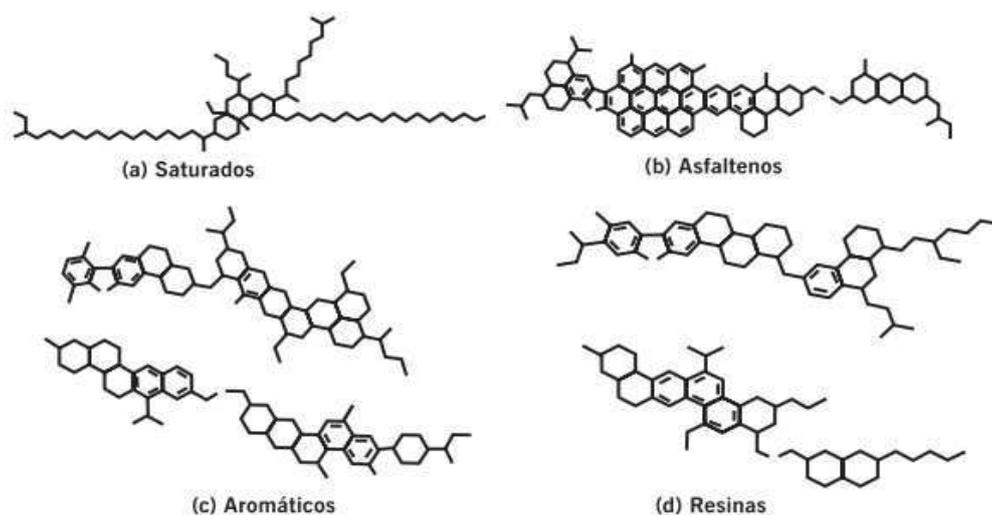


Fonte: Gama, 2016.

Segundo Bernucci *et al.* (2007) os principais compostos químicos do ligante asfáltico extraídos pelo SARA são (Figura 3):

- saturados: compõem entre 5% e 20% do ligante e são caracterizados como cadeias retas e ramificadas de hidrocarbonetos. A aparência física dos saturados é de óleos viscosos não-polares transparentes.
- aromáticos: Estes componentes são de baixa massa molar, levando em consideração o meio de dispersão e peptização dos asfaltenos. Sua proporção no ligante varia entre 40% a 65% da sua constituição. São caracterizados como um líquido viscoso amarelo polar, com cadeiras não-saturadas de carbono.
- resinas: são formados, principalmente, por hidrocarbonetos com uma pequena quantidade de oxigênio, enxofre e nitrogênio. Sua proporção no ligante governa o comportamento do mesmo como solução (sol) ou gelatina (gel) e sua forma é de sólidos ou semissólidos marrom-escuros, com natureza polar e fortemente adesiva.
- asfaltenos: sua constituição varia entre 5% a 25% do ligante asfáltico e quanto maior sua quantidade mais rígido e mais viscoso será o ligante. Deve-se considerar a forma do asfalteno, tendo em vista que os de partícula de forma mais esférica possuem um efeito mais considerável. Em sua constituição, possuem aglomerados de compostos polares e polarizáveis formados por associações intermoleculares, constituídos de hidrocarbonetos naftênicos condensados e de cadeias saturadas curtas. A coloração do ligante preto ou marrom escuro é conferida por esta parcela.

Figura 3 - Esquema dos componentes químicos dos ligantes asfálticos



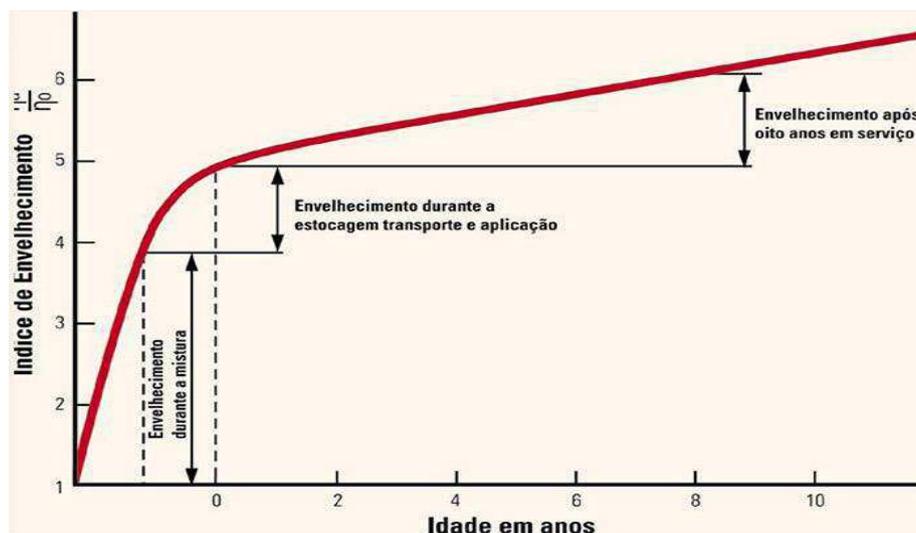
Fonte: Bernucci *et al.*, 2007.

De acordo com Whiteoak (1991) apud CAVALCANTE (2016) os componentes do ligante asfáltico apresentam as seguintes propriedades nos ligantes asfálticos:

- os saturados têm influência negativa na suscetibilidade térmica e em quantidade maior amolecem o produto;
- os aromáticos comportam-se como plastificantes, contribuindo para a melhoria de suas propriedades físicas;
- as resinas agem de maneira negativa na susceptibilidade térmica, assim como os saturados, mas ajudam na melhoria da ductibilidade e dispersão dos asfaltenos;
- os asfaltenos influenciam no melhoramento da susceptibilidade térmica e provocam um aumento da viscosidade.

O processo de envelhecimento em um pavimento asfáltico pode ser prejudicial quando ocorre excessiva rigidez, o que agrava o surgimento e propagação de trincas térmicas e por fadiga. Por outro lado, o envelhecimento pode ser benéfico quando o processo oxidativo enrijece uma mistura adequadamente prevenindo contra a deformação permanente do revestimento asfáltico do pavimento. Este procedimento possui duas etapas distintas: (1) envelhecimento à curto prazo, que ocorre durante a construção (usinagem, aplicação e compactação) e (2) envelhecimento a longo prazo, que ocorre durante a vida útil do pavimento. Envelhecimentos significativos ocorrem a curto prazo, quando o ligante asfáltico é submetido a altas temperaturas durante a usinagem como mostra a Figura 4. Nesta etapa de envelhecimento, tanto o processo de oxidação como o de volatilização ocorrem. Já na etapa do desempenho durante a vida útil do pavimento, o seu enrijecimento ocorre principalmente devido ao processo oxidativo (CRAVO,2016).

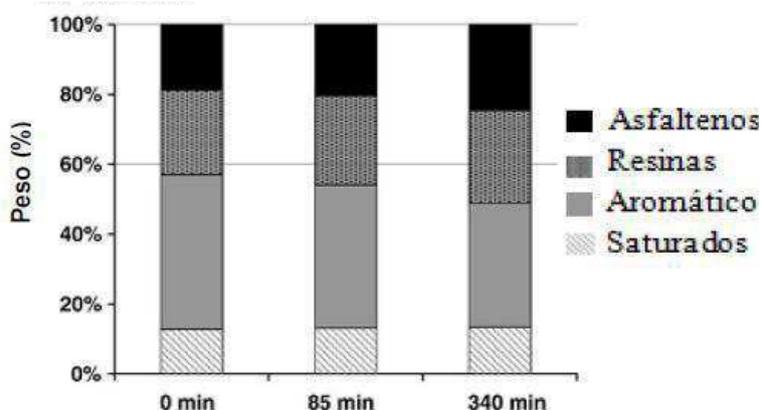
Figura 4 - Envelhecimento do ligante durante as fases de utilização



FONTE: Morilha, 2004

Na Figura 5 está apresentado um gráfico do peso das frações, em porcentagem, de um dado ligante pelo tempo de envelhecimento em minutos, e onde mostra-se que a composição química é alterada devido ao efeito do envelhecimento, neste caso, mantendo constante a quantidade de saturados, diminuindo os aromáticos e aumentando as resinas e os asfaltenos. Cabendo ainda enfatizar que os saturados permaneceram inalterados devido sua baixa reatividade química (SOBREIRO, 2014).

Figura 5 - Composição química do ligante asfáltico antes e após um processo de envelhecimento



Durante o processo de envelhecimento oxidativo dos ligantes asfálticos, a concentração de grupos com função química polar aumenta, resultando em uma imobilização das moléculas devido à uma associação intermolecular (PETERSEN, 2009), ou seja, suas frações mais leves sofrem evaporação, e por oxidação parte dessas frações se transformam em resinas, e logo em seguida em asfaltenos. Por isso, as moléculas ou aglomerados moleculares perdem a mobilidade necessária para fluir um após o outro sob tensão mecânica ou em alta temperatura. Tal fato fragiliza o ligante e o torna mais susceptível a trincas e fraturas e mais resistente à deformação permanente (TAREFEDER & ARISA, 2011).

Diante disso, a medida que aumenta a quantidade de asfaleno aumenta também a consistência do ligante, portanto será mais viscoso, apresentará menor penetração e maior ponto de amolecimento. Segundo Pizzorno (2010) o excedente de asfaltenos, da ordem de mais de 30%, provoca ainda a perda de elasticidade e fragilização do ligante. Caso sua concentração seja menor que 20%, ocorre elevação da susceptibilidade térmica e deformação plástica excessiva.

Outro ponto importante a respeito da quantidade de asfaltenos é que ao alterar o ligante asfáltico com um material de massa molar igual ou superior pode ocorrer um descontrole de

fases já que essas substâncias competem na solvatação pelos maltenos (SILVA, 2002) onde os asfaltenos são espalhados ou dissolvidos (NASCIMENTO, 2015).

Zaidullin *et al.* (2013) acreditam que os asfaltenos podem ser subdivididos em frações menos e mais reativas. Esta condição vai depender da organização das moléculas dos asfaltenos: estruturas cujo núcleo consiste em anéis aromáticos policondensados pertencem à fração mais reativa. Já aqueles compostos por policíclicos unidos por cadeias alifáticas flexíveis são chamados de *arquipélago* e são mais estáveis. Acredita-se que as estruturas mais estáveis juntamente com às resinas formam uma camada no entorno dos aglomerados chamados de *continente* que irá impactar na estabilidade do sistema. Tal técnica também permitiu observar a reatividade das frações do SARA de forma isolada e depois de forma composta com as quatro frações. Neste estudo os autores concluíram que durante o processo oxidativo a fração dos saturados é mais reativa quando se encontra isolada das outras famílias e praticamente inerte quando integrada ao grupo de famílias. A presença das frações aromáticas e das resinas inibem a oxidação da fração saturada

Nos processos de usinagem, aplicação e quando em serviço, o ligante enrijece não apenas às elevadas temperaturas, como principalmente devido ao processo de oxidação que ocorre nas situações mencionadas, caracterizando, dessa maneira, as principais atividades envolvidas no processo de envelhecimento dos ligantes asfálticos: perda de componentes voláteis e oxidação (SANTOS, 2017). De acordo com Morilha Júnior (2004), na etapa de usinagem ocorre, em média, 60% do envelhecimento total do ligante; na aplicação, cerca de 20%; e na terceira, que acontece durante a vida útil do pavimento, esse processo ocorre numa ordem de 20% provocado pela ação do meio ambiente. A camada de revestimento do pavimento, dessa maneira, sofre os efeitos da mudança de temperatura e da presença de oxigênio, aliados ainda à fatores como sollicitação do tráfego de veículos e radiação, todos estes responsáveis por sua degradação (CRAVO, 2016).

Com isso segundo Cavalcante (2016) o comportamento e as propriedades químicas, físicas e reológicas dos ligantes são modificadas pelo processo de envelhecimento, o qual atua na durabilidade da mistura asfáltica em campo (MELLO, 2014). Portanto existe a necessidade de estudos com antioxidantes a fim de retardar as reações de oxidação que provocam o envelhecimento do ligante asfáltico.

2.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

O principal meio de análise da composição química dos ligantes asfálticos é a determinação das frações SARA, no entanto, esta mostra-se como um meio complexo e oneroso

para a separação das fases do ligante (MARINHO FILHO, 2017). Esse procedimento pode demorar até dois dias e utiliza enorme quantidade de solvente, que exige uma disposição adequada já que não pode ser descartado no meio ambiente (MÉLENDEZ *et al.*, 2012).

Assim, pode-se utilizar a técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para conhecer a composição química e controlar as mudanças do ligante asfáltico após o envelhecimento (LUCENA, 2005). Segundo Nascimento (2015) esse método é capaz de mostrar os compostos resultantes do processo de oxidação e sua utilização apresenta-se como um procedimento que compreende pouco manuseio de amostras, de forma rápida e com baixos custos.

De acordo com Lima *et al.* (2004) a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica útil no estudo dos grupos que se formam ou se modificam no processo de oxidação. Assim, ela vem sendo utilizada como uma técnica no estudo químico de materiais para a identificação de matéria orgânica, polimérica e em alguns casos materiais inorgânicos. Com esse processo é possível realizar uma análise molecular da amostra para definir o grau de degradação devido à oxidação sendo seu resultado uma análise qualitativa da estrutura molecular (MARINHO FILHO, 2017).

O processo baseia-se no princípio da aplicação de um feixe de luz infravermelha que é formada de vários comprimentos de onda, onde os compostos químicos orgânicos presentes na amostra os absorvem em determinadas faixas de comprimentos de onda e são detectados a partir de sua transmitância. Estes são relacionados com as substâncias puras conhecidas e grupos funcionais (PORTUGAL, 2016).

Segundo Mothé (2009) o espectro de infravermelho é a atuação da energia de radiação absorvida pela matéria e transformada em vibração molecular. Para ligantes é indicado trabalhar com a região da radiação infravermelho entre 600 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} , onde a absorção obtida é expressa por um gráfico de intensidades (% de transmitância ou absorbância) versus comprimento de onda ou frequência de absorção. Quanto maior for o pico em um dado número de onda, maior será a quantidade do grupo funcional específico presente no material (WILLIAMS & MCCREADY, 2008).

A análise do FTIR é feita baseada na intensidade das bandas do espectro mostrado graficamente como transmitância e absorbância. Com base nessas intensidades e posicionamento dos comprimentos de onda, pode-se analisar o nível de interação molecular e ligações químicas do ligante asfáltico (LI *et al.*, 2017) A Tabela 1 apresenta os grupos funcionais do ligante asfáltico contendo carbonila, sendo a ligação carbonila um átomo de

carbono ligado a um átomo de oxigênio com uma ligação covalente dupla (C=O) que sevem de referência na identificação dos números de onda.

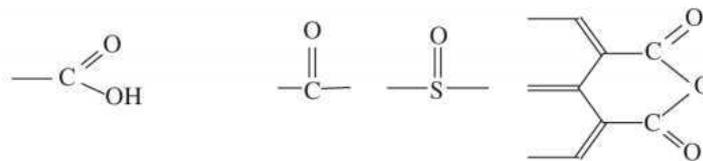
Tabela 1 - Grupos funcionais presentes nos ligantes asfálticos

Assinatura de banda	Número de onda (cm-1)
S=O alongamento do asfalto	1030
C=C alongamento (aromático) do asfalto	1603
C=O alongamento (conjugado) do asfalto	1700
C=O alongamento (carbonila) do asfalto	1670-1820
C=O alongamento (aldeído) do asfalto	1720-1740
C=O alongamento (amida) do asfalto	1640-1690
C=O alongamento (anidrido) do asfalto	1800-1830
C=O alongamento (éster) do asfalto	1735-1750
O-H alongamento do asfalto	3594-3735
C-H dobra simétrica de CH ₃ do asfalto	1376
C-H dobra assimétrica do -(CH ₂) _n - do asfalto	1437-1458
C-H alongamento simétrico (alifático) do asfalto	2853
C-H alongamento assimétrico (alifático) do asfalto	2954

Fonte: Yan, 2016

De acordo com Cravo (2016) o uso do FTIR é valido para a identificação do grau de oxidação da amostra com a visualização de produtos carbonilados produzidos durante o processo oxidativo. Os ácidos carboxílicos e as cetonas contêm um grupo carbonila, enquanto os anidros contêm dois grupos carbonilas (WILLIAMS & MCCREADY, 2008). Para Cavalcante (2016), os ligantes asfálticos, quando submetidos a processos termo oxidativos causados pela perda de voláteis, apresentam mudanças em suas características físicas e químicas, formando ligações de hidrogênio durante o processo degradativo. Também, após o processo oxidativo, o FTIR poderá identificar os ligantes asfálticos que se oxidaram mais, pois estes terão maiores quantidades de grupos carbonilas e também mais sulfóxidos estarão presentes (LUCENA *et al.*, 2004b). Na Figura 6 estão ilustrados os principais compostos formados na oxidação dos ligantes.

Figura 6 - Tipos de compostos formados da oxidação dos ligantes asfálticos devido ao envelhecimento: (a) ácidos carboxílicos, (b) cetonas, (c) sulfóxidos e (d) anidridos.



Fonte: Batista, 2017.

Elseifi *et al.* (2010) asseguram que, apesar dos órgãos reguladores não possuírem normativas que regulem a composição química dos ligantes asfálticos, é benéfica a busca pela identificação dos componentes dos ligantes e pela correlação destes com o seu desempenho.

2.3 Reologia dos ligantes asfálticos

A reologia é a ciência que pesquisa a deformação e fluxo dos materiais, seja nas formas de líquido ou sólido, em termos de elasticidade e viscosidade do material. O ligante asfáltico é um material viscoelástico, podendo exibir tanto um comportamento elástico como viscoso, ou ambos, a depender da temperatura ao qual é submetido. Com isso a reologia dos ligantes possuem um papel importante para avaliar o desempenho frente as relações entre tensão, deformação, variação de temperatura e frequência de cargas aplicadas. A investigação dessas propriedades contribui para a compreensão do desempenho do ligante asfáltico dando condições para a escolha adequada para as situações a que serão submetidas às misturas asfálticas (GAMA, 2016).

Algumas especificações foram efetuadas por meio de observações táteis e subjetivas, devido falta de procedimentos para avaliação de ligantes asfálticos (LESUEUR, 2009). Essas especificações averiguavam algumas propriedades reológicas do ligante asfáltico mediante testes que forneciam valores empíricos, os quais são obtidos indiretamente, e assim, podiam classificar o ligante em questão (KANABAR, 2010). Nos EUA, até 1970, os ligantes asfálticos foram classificados devido à sua penetração a 25 °C, entre 1980 e 1990, foram classificados também devido à sua viscosidade Saybolt-Furol a 60 °C. (JAROSZEK, 2012).

A análise reológica dos ligantes asfálticos foi ampliada a partir da implantação da metodologia SUPERPAVE por meio do programa SHRP, criado em 1987 nos Estados Unidos, onde os métodos de dimensionamento de pavimentos Hveem e Marshall foram alterados por novos ensaios a fim de impedir o caráter limitador dos ensaios empíricos e relacionar de maneira adequada o comportamento de misturas asfálticas em campo e laboratório

(SHRP,1987). Com o uso de ensaios reológicos permitiu-se a relação de seus resultados, como resistência à deformação permanente e a trincas por fadiga e térmicas, com ensaios mecânicos para misturas asfálticas, proporcionado a comparação do comportamento e influência do ligante na mistura asfáltica como um todo. (MARINHO FILHO, 2017).

Segundo Mothé (2009) a compreensão da reologia dos ligantes asfálticos é fundamental pelas seguintes questões: associar as propriedades reológicas com os defeitos na superfície do pavimento, possibilitar a diferenciação dos ligantes oriundos de diferentes petróleos e processos de refino e direcionar na escolha das temperaturas de usinagem e compactação das misturas asfálticas. As propriedades reológicas como viscosidade, rigidez, elasticidade e deformação ao decorrer do tempo (fluência) afetam o desempenho do pavimento. Roberts *et al.* (1996) declaram que estas propriedades variam durante o processo de produção da mistura asfáltica e continuam a se modificar durante a etapa de serviço do pavimento.

De acordo com a metodologia SUPERPAVE os testes para determinação das propriedades reológicas são realizados nos seguintes equipamentos: Estufa de Película Delgada Rotacional – RTFO (*Rolling Thin Film Oven*) usado para simular o envelhecimento do ligante a curto prazo que ocorre durante a usinagem e compactação da mistura; Vaso de Pressão de Envelhecimento – PAV (*Pressure Aging Vessel*) que simula o envelhecimento a longo prazo ao longo da vida útil do pavimento; Prensa de Tração Direta – DTT (*Direct Tension Test*) utilizado para determinar as propriedades de falha; Viscosímetro Rotacional usado para mensurar a viscosidade de ligantes asfálticos submetidos a altas temperaturas, comumente utilizadas nas fases de usinagem e compactação destes materiais; Reômetro de Flexão de Viga - BBR (*Bending Beam Rheometer*) usado para medir a rigidez em baixas temperaturas e o Reômetro de Cisalhamento Dinâmico – DSR (*Dynamic Shear Rheometer*), usado para efetuar a identificação do comportamento viscoso e elástico do ligante (MELLO, 2014).

Para a análise do comportamento reológico dos ligante asfálticos o ensaio de viscosidade rotacional é usado para mensurar a viscosidade do ligante quando submetido a altas temperaturas, sendo estas fundamentais para a definição das etapas de usinagem e compactação das misturas asfálticas. Outro ponto importante é que por meio da viscosidade pode-se controlar as fases de bombeamento e mistura, possibilitando o conhecimento das temperaturas sem comprometer a trabalhabilidade. Consequentemente, por meio do gráfico resultado desse ensaio, temperatura versus viscosidade, pode-se tirar tais faixas de trabalho.

O BBR é normatizado pela AASHTO T 313 (2010) e possibilita a medição da rigidez a baixas temperaturas e as propriedades de relaxação de ligantes asfálticos. O processo consiste no uso de uma pequena viga de ligante asfáltico, que é bi apoiada no interior de uma câmara de

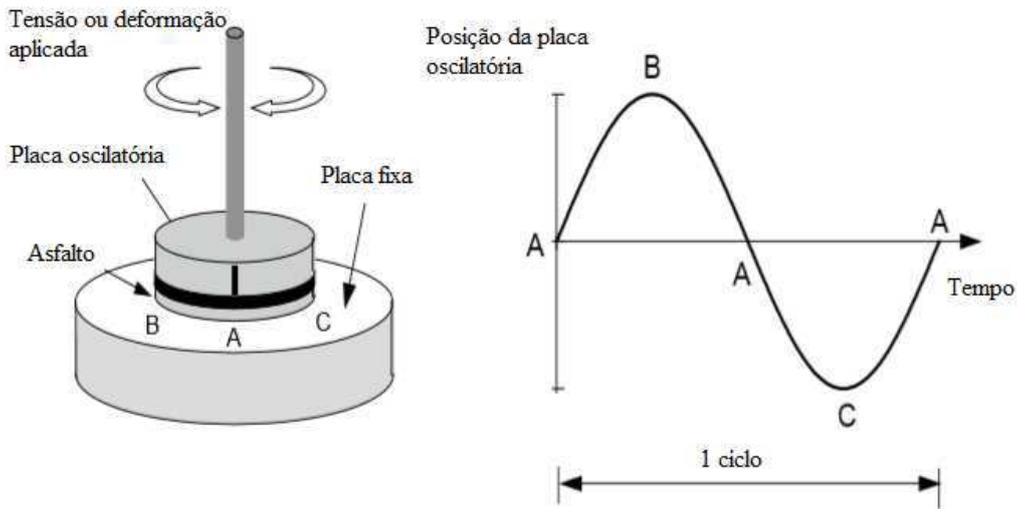
banho líquido para resfriamento. Assim, a viga é sujeita à aplicação de uma carga em seu centro para a medição da deflexão ao longo do tempo.

Falchetto (2014) mostra que as misturas asfálticas apresentam comportamentos semelhantes ao de concretos, cerâmicas ou rochas quando submetidas a baixas temperaturas. O foco principal do ensaio é estabelecer a rigidez do ligante asfáltico à baixa temperatura observando o comportamento das tensões internas no pavimento sujeito a decréscimos extremos e súbitos de temperatura baseado na medida de deflexão, propriedades da viga padronizadas e nas medidas de como ocorre a relaxação do ligante asfáltico às tensões induzidas pela carga aplicada ao centro da viga. É importante salientar que essa variação de temperatura pode acontecer de forma tão rápida que impossibilite a dissipação destas tensões, originando as fendas térmicas.

De acordo com a norma ASTM D6816-11 (2016) é possível constatar por meio do ensaio de BBR a temperatura crítica na qual o ligante começa o crescimento das trincas térmicas e a temperatura em que decorre a falha do material sob a tensão a que o ligante é submetido. Segundo o NCHRP nº 673, o BBR é empregado juntamente com o Direct Tension Test (DTT) para determinar a temperatura mínima de PG dos ligantes asfálticos. Este é um ensaio de fratura dos ligantes asfálticos, porém não é considerado um ensaio reológico.

Entre os equipamentos especificados no SHRP, o DSR mostrou-se extremamente útil para o conhecimento das propriedades reológicas de ligantes asfálticos, ele é utilizado para analisar as características de rigidez e elasticidade às temperaturas intermediárias e altas. A disposição do equipamento consiste de duas placas planas paralelas que aplicam um cisalhamento na amostra, onde cada oscilação completa da placa superior corresponde a um ciclo (Figura 7) (MARINHO FILHO, 2017).

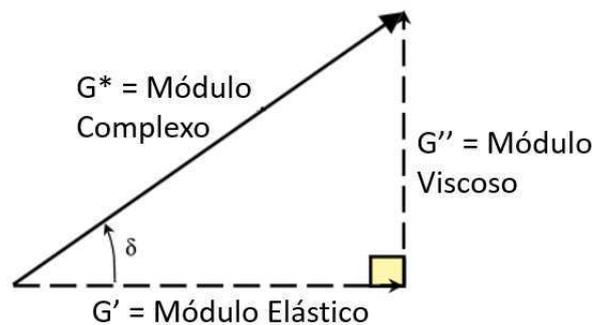
Figura 7 - Esquema da aplicação de tensão de cisalhamento na amostra de ligante asfáltico



Fonte: Duarte, 2018.

Fernandes (2009) apresenta os principais parâmetros viscoelásticos obtidos no DSR, sob condições determinadas de temperatura e frequência de carga, são o módulo dinâmico de cisalhamento (G^*), módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e o ângulo de fase (δ). O módulo dinâmico pode ser definido como a razão entre o máximo de tensão de cisalhamento e o máximo de deformação e, está relacionado, à resistência a deformação quando o asfalto é submetido a uma carga de cisalhamento, podendo ser decomposto em uma componente elástica (G') e outra viscosa (G'') conforme apresentada na na Figura 8. Estas duas componentes estão relacionadas ao módulo complexo pelas equações 1 e 2:

Figura 8 - Decomposição vetorial do módulo complexo



Fonte: Marinho Filho, 2017.

$$G' = G^* \cdot \cos \delta \quad (1)$$

$$G'' = G^* \cdot \sin \delta \quad (2)$$

Onde G^* : módulo dinâmico;

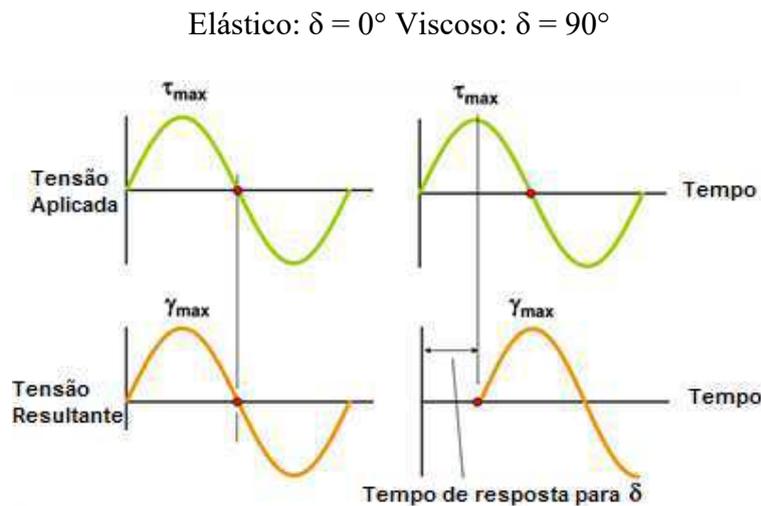
G' : módulo elástico;

G'' : módulo viscoso;

δ : ângulo de fase.

O ângulo de fase (δ) mede a defasagem entre a aplicação da tensão e a deformação do material que é função da característica viscoelástica do ligante por apresentar valores intermediários de ângulo de fase, entre 0 e 90°. Assim, se um material é puramente elástico, δ é igual a zero grau e a resposta a deformação é imediata; já para um material puramente viscoso, semelhante a um líquido, δ é igual a 90° ocorrendo maior defasagem entre a solitação e a resposta (Figura 9). Medidas de ângulo de fase são geralmente consideradas mais sensíveis à estrutura química do material e, conseqüentemente a modificação de ligantes, do que o módulo dinâmico (AIREY, 2003).

Figura 9 - Demonstração do comportamento elástico e viscoso de uma amostra após deformação oscilatória.



Fonte: Adaptado de Asphalt Institute, 2011.

A tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) permite uma indicação do balanço do comportamento viscoelástico do material, uma vez que sua definição é a razão entre os módulos viscoso e elástico, ou seja, $\tan \delta = G''/G'$. Um alto módulo dinâmico de cisalhamento G^* representa uma maior rigidez do material, enquanto um menor valor do ângulo de fase δ , e conseqüentemente da $\tan \delta$, representa uma maior resposta elástica (AIREY, 2003).

Gama (2016) apresenta que o SHRP deu um maior destaque ao parâmetro $G^*/\sin \delta$ por considerá-lo um critério mais adequado para a definição da temperatura de uso máxima de um ligante e para a qual garantisse uma melhor performance em relação à deformação permanente.

Assim, o $G^*/\text{sen } \delta$ representa a resistência à deformação permanente do pavimento, pois seu aumento está diretamente relacionado ao aumento da rigidez (aumento do G^*) ou aumento da elasticidade (redução do δ).

2.3.1 Grau de Desempenho - PG

Como a classificação dos ligantes asfálticos pelo ensaio de penetração são limitados foi desenvolvido testes mais precisos e completos para a caracterização dos ligantes de acordo com a metodologia SUPERPAVE. A partir de 1990 foi introduzida a classificação dos ligantes asfálticos por meio do Grau de Performance (PG). Nessa especificação faz-se referência ao desempenho em várias temperaturas tendo como principal objetivo relacionar as propriedades das misturas asfáltica com as condições nas quais serão usadas, o que abrange essencialmente as condições climáticas, as temperaturas do ligante e do ambiente onde serão aplicados assim como, considerações de envelhecimento (MARINHO FILHO, 2017).

Para representar a classificação do ligante usa-se a seguinte especificação: **PG XX-XX**. Onde PG representa o grau de performance, os primeiros dois dígitos a maior temperatura que o ligante asfáltico pode ser trabalhado e os dois números seguintes, seguinte do sinal negativo, mostram a mínima temperatura que o ligante pode ser submetido sem afetar o seu desempenho. A Figura 10 apresenta classificações de PG para alguns tipos de ligantes.

Figura 10 - Classificação de PG para alguns tipos de ligantes

		Alta Temperatura, °C				
		52	58	64	70	76
Baixa Temperatura, °C	-16	52-16	58-16	64-16	70-16	76-16
	-22	52-22	58-22	64-22	70-22	76-22
	-28	52-28	58-28	64-28	70-28	76-28
	-34	52-34	58-34	64-34	70-34	76-34
	-40	52-40	58-40	64-40	70-40	76-40

= Ligante Puro
 = Ligante Puro de Alta Qualidade
 = Ligante Modificado

Fonte: Pavementinteractive.org

De acordo com a norma da ASTM D 6373 -16 (2016), o parâmetro empregado para determinar o limite superior de PG é o $|G^*/\text{sen } \delta$. Para cada temperatura de teste, este parâmetro deve possuir valores superiores a 1,00 kPa para amostras antes do envelhecimento e valores

superiores a 2,20 kPa para amostras envelhecidas após procedimento RTFO. A temperatura de PG assegura que o ligante forneça resistência ao cisalhamento global da mistura, em termos de elasticidade em altas temperaturas e tem como base o fato de que, quando em serviço, o pavimento é submetido a cargas cíclicas que tendem a deformá-lo, com isso parte dessa deformação não se recupera e torna-se permanente (GAMA, 2016).

Para a determinação da temperatura mínima de PG é necessário a realização do ensaio de BBR, com base na norma ASTM D 6816/11, em amostras que passaram pelo processo de envelhecimento à curto prazo ou à longo prazo. No entanto, é necessária uma grande disponibilidade de tempo para que as amostras sejam condicionadas nesse método de teste. Como resultado, nos climas do norte, surgem trincas prematuras fazendo com que muitos pavimentos sejam subprojetados (KANABAR, 2010).

Os métodos de teste para a obtenção do PG identificaram que a especificação Superpave ainda deixa uma quantidade razoável de espaço para melhoria, pois não protege o pavimento do estresse típico a que ele está submetido e, como consequência, ligantes asfálticos com a mesma classificação podem mostrar variações significativas de desempenho.

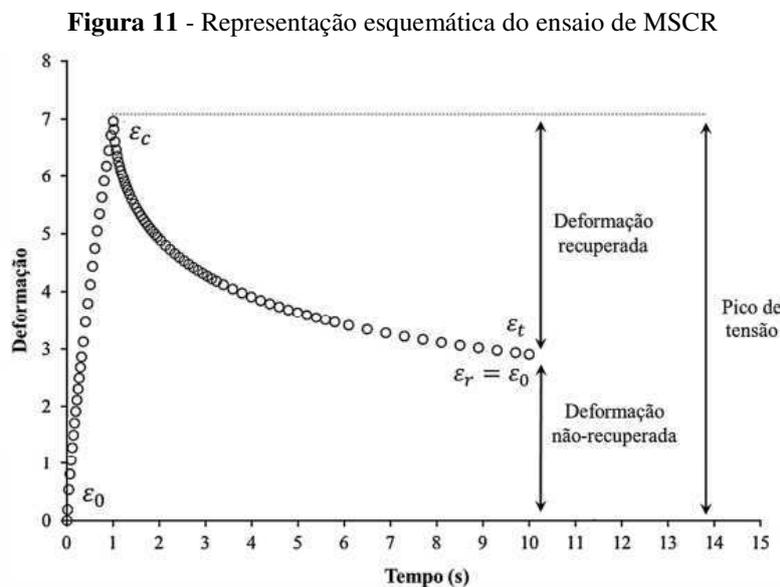
2.3.2 Fluência e recuperação sob tensões múltiplas - MSCR

Com o objetivo de identificar as propriedades reológicas e estabelecer novos parâmetros de ensaio a especificação SUPERPAVE procurou relacionar os ensaios de laboratório com o desempenho do pavimento em campo. A utilização do parâmetro $G^*/\sin\delta$ foi mencionado para medir o potencial de resistência à deformação permanente dos ligantes. No entanto, D'Ângelo *et al.* (2007) demonstraram que este parâmetro não é uma boa escolha para medir a resistência a esse defeito do pavimento, principalmente quando se utiliza ligantes modificados. Com isso, Domingos e Faxina (2015) mostraram que uma melhor maneira de caracterizar a resistência à deformação permanente dos ligantes puros ou modificados, seria ensaios com aplicação repetida de cargas já que as cargas de tráfego são executadas em ciclos, com um período de descanso.

Diante disso, a norma ASTM D 7405 -15 (2015) sugere o teste de Fluência e Recuperação sob tensões Múltiplas (MSCR) definido como um procedimento usado para identificar a existência de uma resposta elástica do ligante asfáltico e sua variação sob dois níveis diferentes de tensão a uma temperatura específica, determinada no ensaio de PG. Neste ensaio, ainda pode-se observar a conformidade da fluência não recuperável, ou compliância não recuperável (Jnr), que é um indicador da resistência do material à deformação permanente.

Um estudo laboratorial foi realizado por Zhang *et al.*, (2015) para avaliar a correlação entre os parâmetros $G^*/\text{sen}\delta$ e J_{nr} e o ensaio mecânico em mistura asfáltica a quente para avaliação da resistência à deformação permanente, Hamburg Wheel tracking Test (HWTT). Os resultados mostraram maior correlação entre o parâmetro J_{nr} e o ensaio mecânico ($R^2 = 0,85$), do que o parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ ($R^2 = 0,44$).

Neste ensaio são aplicados 20 ciclos de 10s cada um, sendo que os 10 primeiros sob uma tensão de 0,1kPa e os demais sob uma tensão de 3,2 kPa. Todos os ciclos têm em comum a aplicação da tensão por um tempo de 1s seguido de um relaxamento de 9s. A primeira etapa do ensaio representa uma condição de tráfego normal e a segunda de tráfego intenso com isso é possível avaliar a habilidade do material em conservar sua resposta elástica. A Figura 11 mostra um esquema do comportamento do ligante ao decorrer do ensaio em função do tempo de aplicação de carga.



Fonte: Marinho Filho, 2017.

Por meio dos dados retirados do gráfico da Figura 12, a compliância não-recuperável $J_{nr}(\sigma, N)$ e a porcentagem de recuperação $\%Rec(\sigma, N)$ são calculados de segundo, respectivamente, as Equações 3 e 4. Os valores são calculados individualmente para cada ciclo, e assim, calculada a média para os 10 ciclos empregado em cada carga, sendo σ a tensão usada e N o número de ciclos para o cálculo de cada parâmetro.

$$J_{nr}(\sigma, N) = \frac{\text{Deformação não recuperada}}{\text{Tensão aplicada}} \quad (3)$$

$$\% Rec(\sigma, N) = \frac{\text{Pico de tensão} \times \text{Deformação não recuperada} \times 100}{\text{Pico de tensão}} \quad (4)$$

Segundo Gama (2016) o parâmetro Jnr é apresentado como um apontador de resistência à deformação permanente, sendo quanto menor o seu valor, mais elevada a sua resistência à deformação permanente. Enquanto que %Rec mostra a resposta elástica do ligante, de maneira que quanto maiores estes valores, mais elástica é a resposta do ligante asfáltico.

A Federal Highway Administration (FHWA) desenvolveu uma classificação de ligantes asfálticos onde este é identificado de acordo com os valores de Jnr (3,2 kPa) para os níveis de carregamento de tráfego apresentada na norma AASHTO M320. Para uma condição de tráfego mais pesado, a avaliação é feita por meio da redução do valor máximo do Jnr, apontando um material mais rígido e, portanto, mais resistente a deformação permanente (DOMINGOS, 2011).

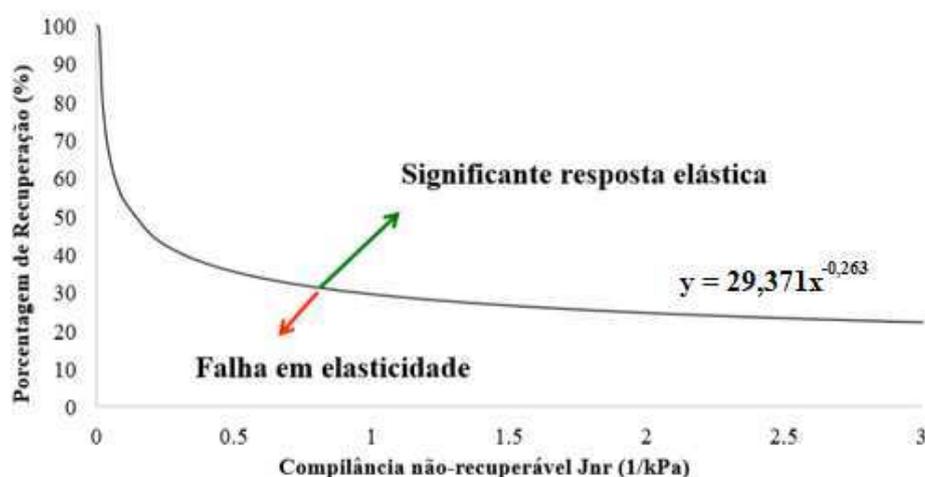
Além disso, conquanto o parâmetro Jnr seja o parâmetro representativo da resistência à deformação permanente do ligante asfáltico, valores mínimos de %Rec são recomendados pela AASHTO TP 70 (2013) para o ligante de acordo com seu Jnr, como mostra a Tabela 2. A Figura 12 mostra uma curva limite entre os ligantes considerados de alta e baixa recuperação elástica que tem por finalidade de indicar ou não a presença de modificador no ligante asfáltico. Os valores limitam-se até o valor de %Rec de $2,00 \text{ kPa}^{-1}$ indicando que não há recomendação entre o percentual mínimo de recuperação para os ligantes asfálticos com valores de Jnr superiores a $2,0 \text{ kPa}^{-1}$ (DOMINGOS, 2011).

Tabela 2 - Valores estimados de Jnr para tensão de 3,2 KPa e percentual de recuperação mínimo

Complância não-recuperável a 3,2 kPa (1/kPa)	Percentual de recuperação mínimo (%)
1,01 a 2,00	30
0,51 a 1,00	35
0,251 a 0,50	45
0,125 a 0,25	50

Fonte: FHWA, 2010.

Figura 12 - Curva limite entre zonas de baixa e alta elasticidade de ligantes asfálticos



Fonte: Gama, 2016.

Apesar da representação de Jnr considerar o valor a 3,2kPa para mensurar a resistência à deformação permanente dos ligantes asfálticos, o valor de Jnr a 0,1kPa também é representativo para garantir que o material não seja muito sensível à variação nos níveis de tensão. Desta forma, calcula-se a relação entre as compliâncias não recuperáveis (Jnr,diff) a 3,2kPa e a 0,1kPa (Equação 5), sendo recomendado que este valor não ultrapasse 75%.

$$Jnr \text{ diff} = \left(\frac{Jnr_{3200} - Jnr_{100}}{Jnr_{100}} \right) \times 100 \quad (5)$$

Segundo Marinho Filho (2017), mesmo o ensaio de MSCR apresentando como característica a análise da capacidade de recuperação elástica e ductilidade de um polímero na matriz asfáltica, ele também pode ser utilizado para análise das propriedades dos ligantes asfálticos não modificados por polímeros. Os parâmetros fundamentais para análise destes ligantes passam a ser o Jnr e o Jnr diff, como foi mostrado no estudo de Soenen *et al.* (2013), onde foram estudados ligantes não modificados e modificados por polímero, comparando seu comportamento frente aos resultados do MSCR. Foi observado que, para as tensões aplicadas, os ligantes convencionais mostraram valores menores de recuperação elástica, em torno de 10%, enquanto que os modificados apresentaram altos valores, 90%. No entanto, quando observado os valores de Jnr, além dos ligantes modificados, alguns ligantes convencionais também apresentaram baixos valores deste parâmetro, indicando resistência a deformações permanentes.

Dessa maneira, este novo critério de resistência dos ligantes asfálticos à deformação permanente apresenta vantagens em relação ao critério original da especificação SUPERPAVE. De acordo com Domingos (2011) uma das vantagens é que a temperatura do PG do ligante asfáltico é mantida durante o ensaio, de modo que o material não tem sua temperatura máxima

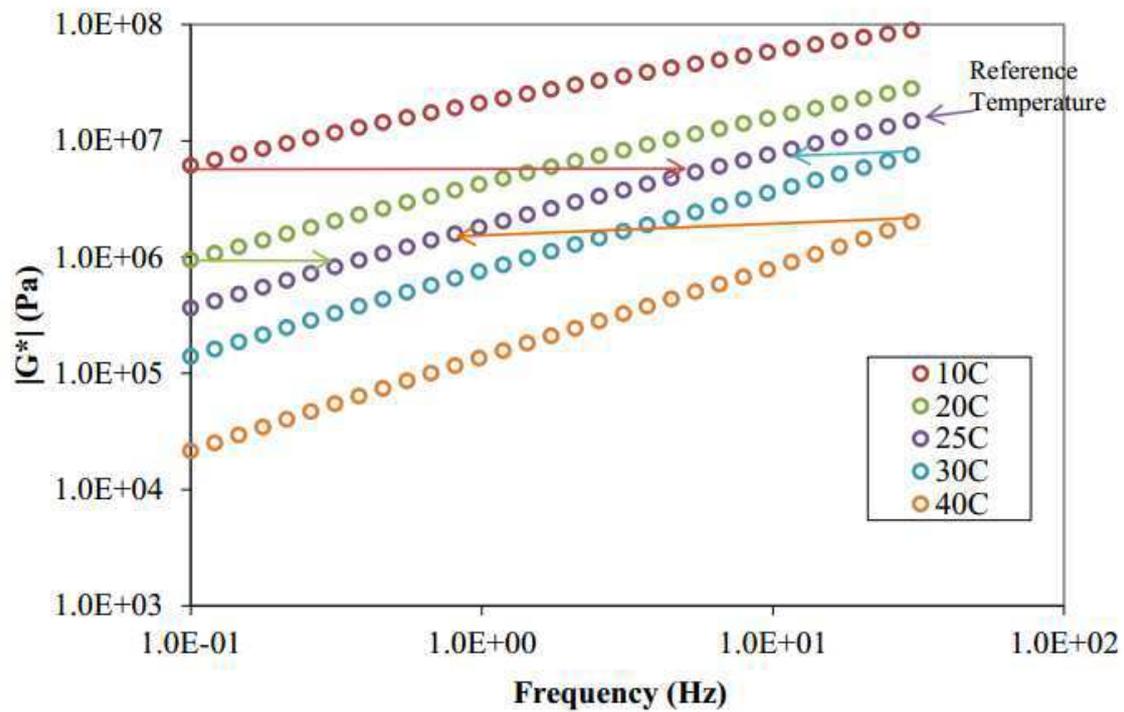
alterada por conta dos fatores de tráfego. Outra vantagem, relacionada à primeira, está na consideração dos carregamentos de tráfego mais pesados, a qual é feita de uma maneira mais próxima daquela que realmente ocorre nos pavimentos e não por meio de ajustes simplificados para a obtenção de ligantes asfálticos mais rígidos.

2.3.3 Curva Mestre

Os ligantes asfálticos por serem um material viscoelástico possuem propriedades que variam de acordo com o tempo e a temperatura. Assim, é pertinente o estudo de propriedades como o módulo de cisalhamento dinâmico, que mostra a rigidez, ângulo de fase, nível de recuperação elástica em consequência da mudança de frequência, aplicação de carga e variação da temperatura.

De acordo com Faxina (2006) a curva mestre é um modelo das propriedades reológicas apresentadas pela variação do módulo dinâmico (G^*) e ângulo de fase (δ) em função da frequência dada. Conforme Marinho Filho (2017), para a elaboração de uma curva mestre é preciso realizar uma varredura de frequência para determinadas temperaturas e, posteriormente, deslocar na escala tempo os dados obtidos das curvas geradas para se adequarem a uma única curva de função suavizada para a temperatura de referência. Com essa obtenção da curva mestre torna-se melhor a avaliação das propriedades do ligante com relação aos níveis e frequência de solicitações aplicadas sob determinadas temperaturas. A Figura 13 apresenta um exemplo das curvas geradas no ensaio de varredura de frequência.

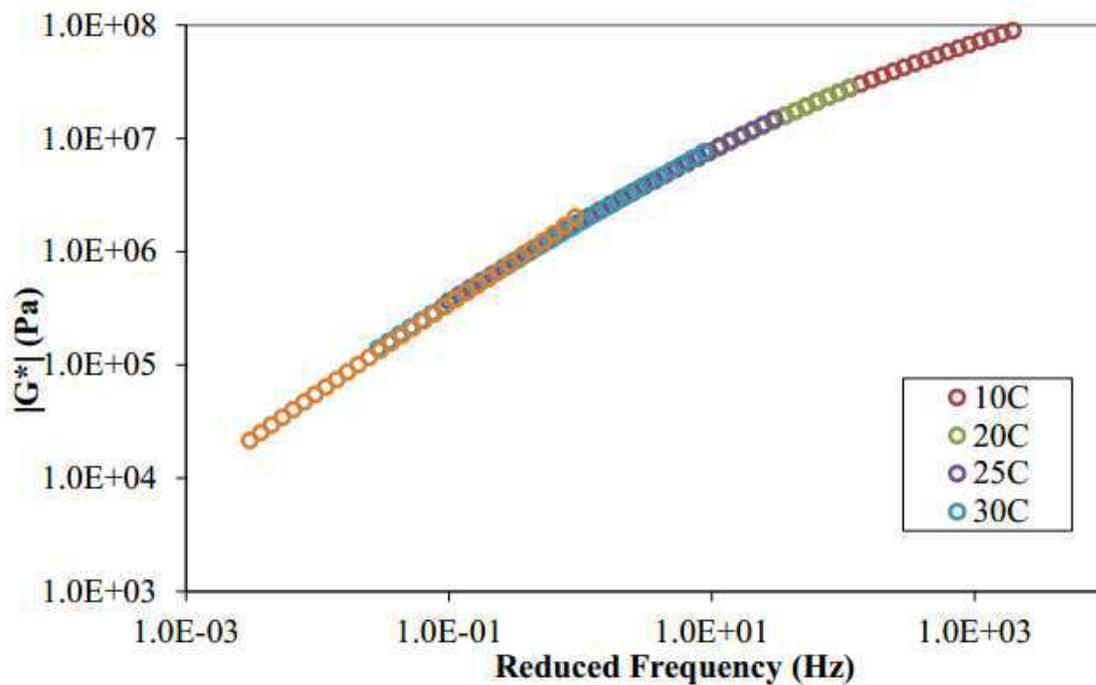
Figura 13 - Representação de curvas mestras geradas para cada temperatura de ensaio



Fonte: Hintz, 2012.

A Figura 14 representa o deslocamento das curvas para uma única temperatura de referência, indicando o comportamento do ligante asfáltico a altas temperaturas e baixas frequências ou a baixas temperaturas e altas frequências.

Figura 14 - Deslocamento das curvas mestre para temperatura de referência



Fonte: Hintz, 2012.

2.3.4 Varredura de amplitude linear – LAS

De acordo com Gama (2016) os estudos feitos pelo SHRP utilizaram o parâmetro $G^*\sin\delta$ como método de avaliar a fadiga nos ligantes asfálticos porém, logo após sua elaboração foi verificado que este critério não era suficiente para demonstrar a resistência do ligante asfáltico à fadiga, já que o teste é realizado na zona de viscoelasticidade linear do ligante e também, em níveis de deformação baixos. Com isso Johnson (2010) afirmou que os danos provocados pela fadiga são originados na região de viscoelasticidade não-linear e com elevadas deformações.

Assim, o SHRP propôs um ensaio contínuo de cisalhamento que ocasionasse a falha na amostra do ligante realizado no DSR, denominado Time Sweep Test (Teste de Varredura de Frequência no Tempo), com uma deformação controlada. Este ensaio seria uma opção para tentar contornar as deficiências da especificação vigente. Sua metodologia baseia-se na definição de dano por fadiga como a degradação da integridade do material pela ação de cargas repetidas. No entanto, de acordo com Hintz e Bahia (2013) este não apresenta boa rentabilidade e o possui um elevado tempo de execução sendo incompatível com alguns reômetros convencionais que não foram projetados para suportar tempos excessivos de testes. Dessa maneira o método não pode ser considerado prático para a mensuração da resistência à fadiga dos ligantes asfálticos.

Levando em consideração os impasses como o tempo de execução e repetições do ensaio de varredura no tempo, Johnson e Bahia (2010) sugeriram o novo ensaio chamado Linear Amplitude Sweep (LAS) – Varredura linear de amplitude e deformação. Logo após a AASHTO TP 101-12 (2012) apresentou a metodologia do ensaio de LAS para determinar a resistência ao dano de ligantes asfálticos por meio da aplicação de carregamentos cíclicos empregando amplitudes de carga linearmente crescentes e medindo a resistência ao dano de ligantes asfálticos por meio da execução de torções cíclicas entre as placas do DSR empregando um aumento de carga.

Com o uso da teoria do dano viscoelástico contínuo (VECD) que utiliza o desvio do comportamento viscoelástico linear e a diminuição na rigidez da amostra para caracterizar o aumento do dano é possível encontrar o parâmetro α (JOHNSON E BAHIA, 2010), também por meio desta teoria é possível elaborar um modelo de dano do ligante com uma variedade de condições. Cada referência do módulo dinâmico $[|G^*(\omega)|]$ e ângulo de fase $[\delta(\omega)]$ para cada frequência deve ser transformada para módulo de armazenamento $[G'(\omega)]$ de acordo com a Equação 6:

$$G'(\omega) = |G^*|(\omega) \times \cos\delta(\omega) \quad (6)$$

Após a conversão traça-se um novo gráfico, em escala logarítmica, de ω em função de $G'(\omega)$ onde é produzida uma curva de tendência apresentada na Equação 7.

$$\log G'(\omega) = m (\log \omega) + b \quad (7)$$

Onde, m: coeficiente angular

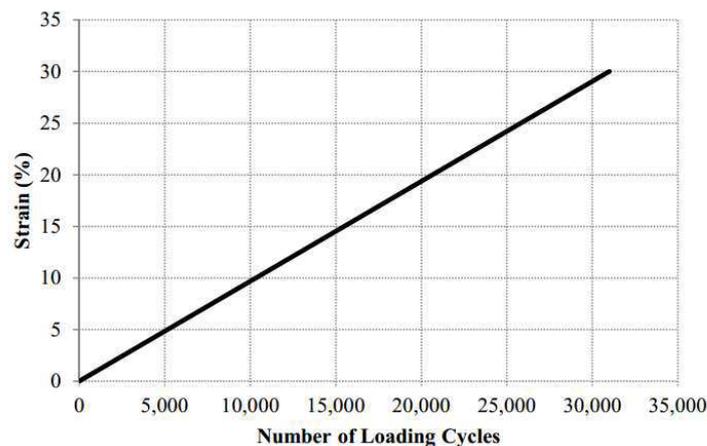
b: coeficiente linear

O valor de m é obtido por meio da Equação 7 e utilizando-se a Equação 8 pode-se determinar o valor de α :

$$\alpha = 1/m \quad (8)$$

Na segunda etapa é realizada uma varredura de amplitude de deformação entre 0,1% e 30% com frequência de 10 Hz, onde os parâmetros do modelo de fadiga são determinados. A Figura 15 mostra a segunda fase do ensaio em que são medidas as deformações induzidas em função do número de ciclos aplicados para agilizar o processo de dano à amostra.

Figura 15 - Varredura de amplitude de amostra de ligante asfáltico



Fonte: Hintz, 2012.

Os resultados da varredura de amplitude podem ser observados como mencionado por Kim *et al.* (2006) e estão expostos na norma AASHTO TP101-12 (2012). A acumulação de dano ou intensidade de dano $[D(t)]$ ao corpo de prova é calculada usando o somatório da Equação 9.

$$D(t) \cong \sum_{i=1}^n [\pi \gamma_0 2 n_i (C_i - 1 - C_i)]^{\alpha} / 1 + \alpha (t_i - t_{i-1})^{1/1 + \alpha} \quad (9)$$

Onde: $C(t) = \frac{|G^*|(t)}{|G^*|_{inicial}}$

$|G^*|$ = módulo de cisalhamento dinâmico (MPa)

t = tempo de teste (segundos)

A soma do dano acumulado deve começar desde o primeiro ponto. Os dados incrementados de $D(t)$ para cada ponto seguinte devem ser adicionados ao valor de $D(t)$ antecessor. Esse somatório deve ser feito até o último ponto do ensaio, onde a deformação colocada é de 30%. Assim, os valores de $C(t)$ e $D(t)$ são avaliados para cada ponto de um certo tempo t , presumindo que C em $D(0)$ é igual a 1, e $D(0) = 0$. A Equação 10 pode definir a relação entre esses valores.

$$C_t = C_0 - C_1(D)^{C_2} \quad (10)$$

Onde:

$C_0=1$, o valor inicial de C_1 , C_2 são coeficientes de ajuste da curva por meio da linearização da Equação adaptado de Hintz *et al.* (2011), mostrado na Equação 11.

$$\log(C_0 - C_t) = \log(C_1) + C_2 \cdot \log(Dt) \quad (11)$$

Por meio da Equação 11 C_1 é definido pelo anti-log do intercepto e C_2 é determinado como a inclinação da linha formada pelo $\log(C_0 - C_t)$ versus $\log(Dt)$. Para os cálculos dos índices citados, C_1 e C_2 , não devem ser considerados dados inferiores a 10.

O valor de $D(t)$ na falha é D_f , dado pela Equação 12, sendo definido como a diminuição do módulo inicial $|G^*|$ sob o pico de carga.

$$D_f = (C_0 - C_{\text{pico de carga}})^{1/C_2} \quad (12)$$

Dessa maneira, os parâmetros A e B para dano à fadiga podem então ser calculados pelas Equações 13 e 14:

$$A = f(D_f)^k k (\pi C_1 C_2)^\alpha \quad (13)$$

Onde: f = frequência aplicada (10 Hz)

$$k = 1 + (1 + C_2) \alpha$$

$$B = 2\alpha \quad (14)$$

Portanto, a resistência à fadiga do ligante pode ser calculada conforme Equação 15.

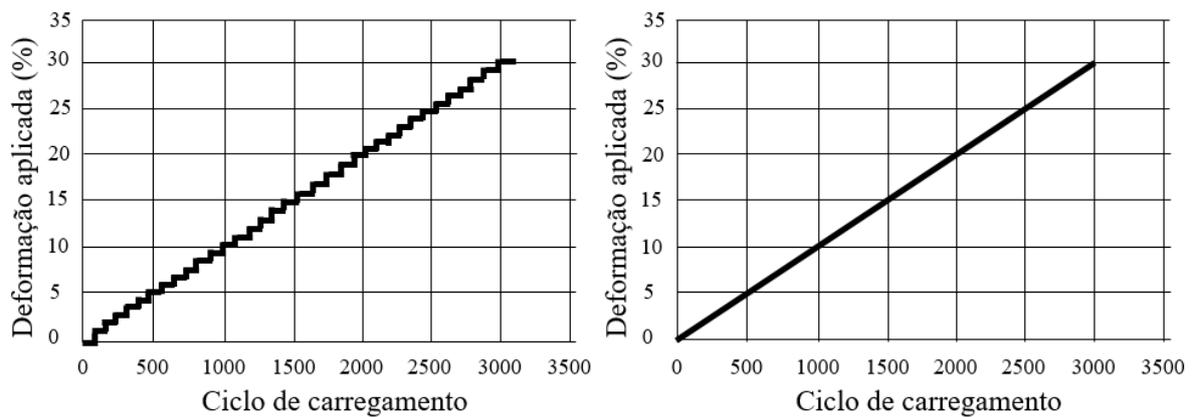
$$N_f (N^\circ \text{ de ciclos até a falha}) = A \times (\text{nível de deformação aplicada})^{-B} \quad (15)$$

Segundo Gama (2016) o parâmetro A representa a integridade do material em função da mudança do dano acumulado, modelo desenvolvido por Johnson (2010). Caso o material conserve suas características o valor de A será maior e ocorre um aumento da vida de fadiga. Já o parâmetro B por sua vez, é determinado pela varredura de frequência e depende, unicamente, do valor de α refletindo a vulnerabilidade do material ao nível de deformação; materiais menos sensíveis apresentaram menores valores de B .

Hintz (2012) propôs algumas modificações no ensaio LAS e na análise dos resultados. Os resultados devem ser analisados utilizando o modelo baseado na fratura ao invés da análise

pela teoria do dano contínuo viscoelástico, visto que foi visualizado que ocorrem macrofraturas durante o ensaio e que o raio da amostra não permanece constante ao longo do processo de fadiga do material. É desejável que o carregamento de amplitude aumente de maneira linear em cada ciclo de carregamento, ao invés de degraus de amplitude de deformação, com o intuito de eliminar as trincas na periferia da amostra ainda na fase de condicionamento da amostra (Figura 16).

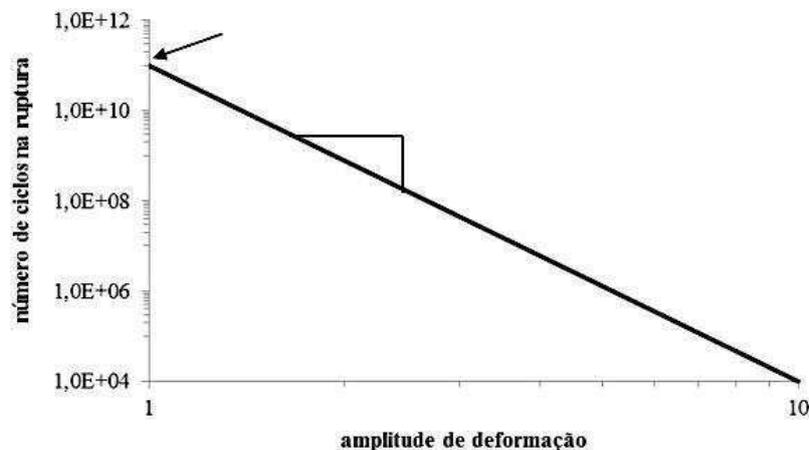
Figura 16- (a) Incremento da deformação (em degraus) no ensaio LAS e (b) incremento linear de deformação no ensaio LAS modificado.



Fonte: Hintz, 2012.

A partir da aplicação da teoria VECD, é construída a curva de fadiga, conhecida também como curva de Wohler (Schütz 1996 apud Johnson 2010) (Figura 17), que permite obter informações diante o comportamento do ligante asfáltico com relação ao dano, em uma grande faixa de deformações e de ciclos de carregamentos (HINTZ, 2012). Esta curva permite encontrar o número de ciclos até à falha (N_f), indicando o volume de tráfego que seria suportada pelo material, em função da deformação aplicada, que é função da estrutura do pavimento.

Figura 17 - Curva de Fadiga de ligante asfáltico



Fonte: Johnson, 2010.

2.4 Ligantes modificados

Ligantes asfálticos modificados são aqueles que receberam a adição de um agente modificador de origem natural, sintética ou polimérica e têm seu conceito e tecnologia originados da necessidade de melhoria de desempenho e durabilidade pavimentos, com consequente aumento de sua vida útil. Uma forma de aperfeiçoar esta durabilidade é pela otimização de suas propriedades reológicas, isso pode ser obtido a partir do uso de modificadores, e os principais tipos são os materiais poliméricos (KALANTAR *et al.*, 2012). Na escolha dessa tecnologia é importante ressaltar que diferentes tipos de pavimento podem ter diferentes exigências de desempenho. Além disso, do ponto de vista econômico, nem sempre a modificação do ligante pode ser apontada como a melhor opção para melhorar a qualidade da rodovia (Zhu *et al.*, 2014).

Agentes modificadores ou aditivos são utilizados com a função de melhorar as propriedades elásticas e mecânicas dos ligantes asfálticos. Fang *et al.* (2013) afirmam que a modificação do ligante tem como papel melhorar propriedades do material como adesividade, suscetibilidade térmica, resistência à oxidação, resistência ao envelhecimento e durabilidade. A utilização de agentes modificadores nos ligantes asfálticos fazem com que estes apresentem maior durabilidade quanto a vida de fadiga que segundo Azarhoosh (2015) são um dos principais defeitos estruturais que ocorrem em misturas asfálticas à temperatura ambiente. Além disso, Xu & Huang (2012) declaram que a deformação permanente sofrida pelo pavimento está ligada a espessuras delgadas, com isso em projetos que possuem essas dimensões é preferível o uso de ligantes modificados para melhor aguentar tais deformações.

Para o uso de agentes modificadores é necessário compreender que o material deve ser viável e econômico. Segundo os autores Read & Whiteoak (2003) o modificador não pode ser restrito em quantidade, deve suportar à degradação sofrida pelas temperaturas que o ligante é submetido, deve ser compatível com o ligante asfáltico, deve elevar a resistência ao escoamento às altas temperaturas, ser capaz de ser misturado em equipamentos convencionais, garantir adesividade com os agregados e possuir estabilidade física e química durante todas as etapas do processo.

No caso do ligante modificado por polímero, o custo é relacionado com a quantidade de polímero adicionado, e a escolha do teor de polímero geralmente tem uma influência importante sobre o grau de desempenho do pavimento. De acordo com Polacco *et al.* (2004) é comumente adicionado ao ligante asfáltico um teor de polímero variando entre 4 e 6%, podendo esta adição provocar um melhor desempenho mecânico e diminuir da suscetibilidade térmica e da deformação permanente. Os ligantes modificados por polímeros podem ser divididos em três

categorias: elastômeros termoplásticos, plastômeros e polímeros reativos. Cada uma dessas categorias possui características próprias, a primeira é capaz de melhorar as propriedades elásticas, como exemplo o SBS (estireno-butadieno-estireno). As outras duas classificações podem aumentar a rigidez e diminuir as deformações da mistura submetida a cargas, como exemplo o EVA (etileno-acetato de vinila).

Segundo Farias *et al.* (2016) e Castillo *et al.* (2016) as adições poliméricas aos ligantes asfálticos conferem a estes, alta resistência a deformações permanentes, trincas térmicas, fadiga, menor suscetibilidade térmica e redução de desagregação entre a matéria asfáltica e os agregados.

Para tomar a decisão de usar ligante modificado ou não é necessário saber qual é o grau de desempenho que se deseja alcançar. Num dos primeiros trabalhos a discutir sobre essas questões econômicas, Airey (1997) destacou que as vantagens da modificação do ligante asfáltico só podem ser observadas em longo prazo, por meio da melhoria do desempenho e conseqüentemente na diminuição da necessidade de manutenção do pavimento. Neste caso, a combinação dos altos custos iniciais e pouca necessidade de manutenção promove uma melhor solução efetiva se comparada a ter baixos custos iniciais requerendo diversas manutenções ao longo da vida útil da rodovia (GAMA, 2016).

2.5 Lignina

A madeira é um biopolímero tridimensional constituída fundamentalmente pelos componentes químicos que podem ser compreendidos em dois grandes grupos: componentes de alta massa molecular que são as macromoléculas de celulose, hemicelulose e lignina, e os componentes de baixa massa molecular que são os extrativos e as cinzas, presentes em percentuais variáveis (MORAIS *et al.*, 2005). A celulose e a lignina são os polímeros naturais mais presentes na natureza e nos processos industriais para a fabricação de fibras celulósicas, essas duas macromoléculas são separadas por meio da deslignificação da madeira gerando um licor negro também chamado de licor residual contendo esses dois polímeros (BELGACEM *et al.*, 2003).

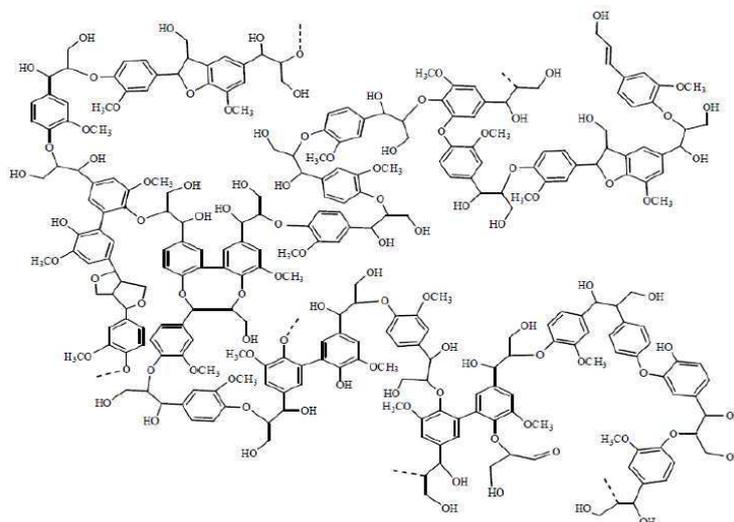
Segundo Luo (2010) a lignina é um polímero natural complexo, amorfo e aromático, derivado de unidades fenilpropanóides, sendo uma macromolécula heterogênea, tridimensional, com alto teor de carbono, presente em quase todos os vegetais (SOUTO *et al.*, 2015). A complexidade da sua estrutura química macromolecular foi comprovada por estudos que mostraram que suas unidades monoméricas não se repetem de maneira regular e são enlaçadas por muitas variedades de ligações químicas (PILÓ-VELOSO *et al.*, 1993). Além disso, sua estrutura pode mudar dependendo da planta de origem, da sua localização no vegetal, idade da

planta, condições ambientais, entre outros fatores (BELGACEM et al., 2003; HERNÁNDEZ, 2007).

A lignina atua diretamente na proteção da planta contra micro-organismos indesejáveis, além de conferirem resistência mecânica e serem responsáveis pela rigidez da parede celular, tornando-se um composto fundamental na madeira, além dessas características realizam o transporte de nutrientes, água e metabólitos (PILÓ-VELOSO *et al.*, 1993; SANTOS, 2008). Porém, é um componente indesejável na fabricação de papel, por conta que este material e seus derivados possuem uma aparência amarelada (FERNANDES, 2005), o que dificulta o processo de branqueamento do produto final.

Segundo D’Almeida (1988) a lignina pode ser classificada pelos os grupos vegetais (ligninas das gimnospermas ou coníferas, ligninas das angiospermas ou folhosas e ligninas das gramíneas) e estes são caracterizados pela existência de uma ou duas unidades básicas que formam a estrutura desse polímero. Além disso, para Hernandez (2007) existem diferenças consideráveis entre as ligninas das gramíneas, como a de cana de açúcar, e as ligninas de madeiras, entre elas um menor grau de polimerização e a diferente reatividade. Na Figura 18 mostra-se uma estrutura hipotética de lignina, já que não é possível a definição de uma estrutura única para sua constituição (CRAVO, 2016).

Figura 18 - Estrutura hipotética de lignina



Fonte: Adaptado de Souto, 2015.

D’Almeida (1988) salienta os principais grupos funcionais encontrado nas ligninas como sendo os grupos metoxilas (-OCH₃), hidroxilas (-OH), carbonilas, carboxílicos, éter, duplas ligações e grupos Éster, os quais, de acordo com Hernandez (2007), influenciam, assim como

as ligações entre os monômeros, as características e as propriedades da lignina (LIMA *et al.*, 1988).

Além dessa composição básica, a maioria das ligninas possuem enxofre na sua constituição, esse elemento químico quando associado a outros materiais pode comprometer o desempenho da lignina. Porém, o enxofre que se encontra nas ligninas processadas pode auxiliar na redução da oxidação de ligantes asfálticos já que esse componente reage com o oxigênio antes mesmo dele ocasionar o envelhecimento dos compostos do ligante. A presença do enxofre juntamente com a variabilidade da estrutura química da lignina como um todo é um agravativo em sua utilização, por isso uma lignina mais uniforme seria interessante para se prever suas propriedades e assim poder projetar um pavimento adequadamente (WILLIAMS & MCCREADY, 2008).

Além de todas essas questões, as ligninas obtidas nos processos convencionais de fabricação de papel são poucos solúveis e infudíveis, os quais são fatores limitantes da sua aplicação (BELGACEM *et al.*, 2003), havendo a necessidade de procedimentos específicos e diferenciados para adicioná-la aos materiais.

O impacto ambiental que as indústrias de celulose podem causar, ainda são populares principalmente os impactos relacionados à poluição do ar e das águas. Algumas mudanças nos processos de polpação têm obtido aumento na eficiência de reações, sobretudo aquelas de diminuição da quantidade de enxofre aplicado, reduzindo as emissões atmosféricas desse elemento. Conseqüentemente, esse se tornou um objetivo o qual as empresas estão dispostas a alcançar (JERÔNIMO *et al.*, 2000).

Para reduzir o impacto ambiental, as indústrias de papel e celulose queimam a lignina presente no licor residual para geração de energia (FERNANDES, 2005). No entanto, por possuir um caráter aromático, ela pode ser separada por precipitação e utilizada como matéria-prima para obtenção de diversos produtos.

Segundo Souto *et al.* (2015) a lignina é um material de baixo custo, sustentável, com disponibilidade futura em biorrefinarias, que está intrinsecamente ligada à utilização de derivados de biomassa, tais como materiais lignocelulósicos, para aproveitamento energético, combustíveis para transporte e matriz para construção de uma diversidade de substâncias químicas. Como as novas tendências tecnológicas convergem para fontes de energia e matérias-primas renováveis, alternativas menos poluentes e minimizando a dependência de fontes fósseis, passam a ganhar importante destaque no cenário global.

2.5.1 Principais tipos de lignina

Nas indústrias de papel e celulose, as madeiras mais utilizadas como matéria-prima são as das espécies de pinus (coníferas) e as das espécies de eucalipto (folhosas) (LIMA *et al.*, 1988) e estas possuem constituição diferente como pode-se observar na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição aproximada dos constituintes de madeira de coníferas, folhosas e gramíneas

Constituintes	Composição (%)		
	Madeiras de Coníferas	Madeiras de Folhosas	Gramíneas
Celulose	42 ± 2	45 ± 2	26 ± 5
Hemicelulose	27 ± 2	30 ± 5	27 ± 3
Lignina	28 ± 3	20 ± 4	11 ± 3
Extrativos	3 ± 2	3 ± 2	26 ± 5

Fonte: Morais *et al.*, 2005.

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

O principal processo de polpação química alcalina é o chamado Kraft ou Sulfato. Este processo consiste na aplicação de sulfato de sódio (Na_2SO_4), que durante o processo é reduzido à sulfeto. Assim, os principais reagentes deste procedimento são o sulfeto de sódio (Na_2S), além do hidróxido de sódio ($NaOH$), que configuram o meio básico do licor residual. D'Almeida (1988) explica que no processo Kraft, a madeira é cozida na solução alcalina contendo tais reagentes, sob pressão e com temperatura elevada. Após o cozimento, a madeira é despejada num tanque de descarga para as fibras serem separadas e lavadas. O líquido da lavagem passa então por um processo de recuperação dos produtos químicos e ao término de todo o procedimento resta um licor negro residual, de coloração marrom escura com alta viscosidade e cheiro característico por possuir compostos reduzidos de enxofre.

Dos processos de polpação resultam os três tipos de lignina industriais mais importantes: a lignina Kraft, os lignosulfonatos e a lignina organosolv. Assumpção *et al.* (1988) afirmaram que a lignina Kraft, proveniente do processo descrito anteriormente, fica dissolvida no licor negro e pode ser precipitada pela acidificação da solução e o material tem potencial para pesquisas. No entanto, quando se consegue isolar a lignina, de qualquer maneira, sempre se

compromete a sua estrutura molecular (HERNANDEZ, 2007). Os lignosulfonatos são polímeros de lignina sulfonada e são geralmente obtidos de reações com reagentes inorgânicos como o sulfito do processo assim também intitulado. A lignina organosolv, resultante do processo Organosolv, é obtida a partir de reações com solventes orgânicos, catalisada geralmente por ácidos, e apresenta característica solúvel, o que as tornam mais reativas, além de serem mais puras (D'ALMEIDA, 1988; HERNANDEZ, 2007).

Jablonský *et al.* (2015) compararam a lignina precipitada oriunda do processo Kraft com lignosulfonatos comerciais, por espectroscopia UV, e observaram que a primeira apresentou um teor mais elevado de grupos hidroxilo fenólicos e que esses teores dependem do método de polpação, da matéria-prima e das condições experimentais, além do ácido utilizado para isolamento da lignina. O autor ainda frisou que a existência de grupos fenólicos na lignina atribui a esse polímero um significativo poder antioxidante.

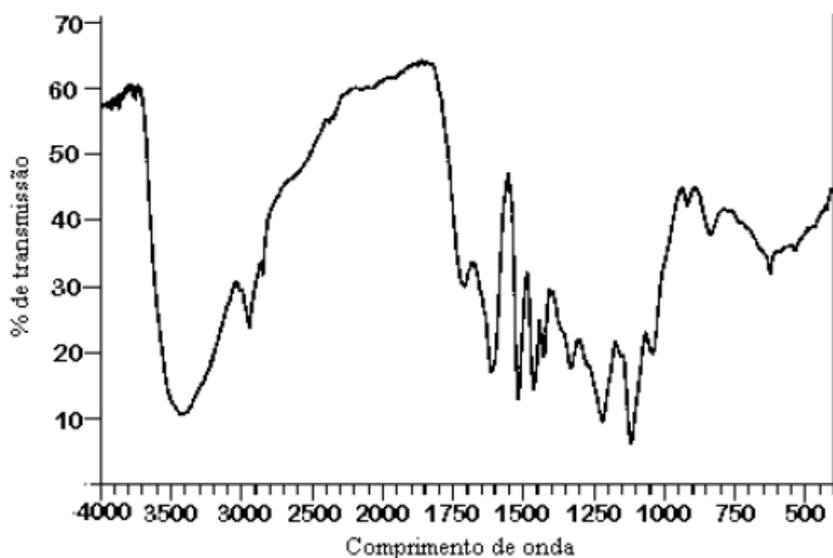
Segundo Cardoso *et al.* (2000) há uma abrangência maior de estudos de propriedades físico-químicas do licor negro proveniente do pinho, tornando necessários estudos com outras madeiras, como o eucalipto, a fim de compreender o universo de sua composição química. Em sua pesquisa, que teve por objetivo caracterizar o licor negro de eucalipto de indústrias brasileiras, determinou-se a concentração de lignina presente utilizando um método de precipitação proposto por Kim *et al.* (1987), tido como o método mais eficiente, pois chega a precipitar de 75 a 85% da lignina presente no licor com a acidificação com ácido sulfúrico e, posteriormente, a fim de verificar se o material precipitado era de fato lignina, o autor realizou uma espectrofotometria de infravermelho comparando os resultados com espectros de lignina “in situ”. As concentrações de ligninas do licor de quatro fábricas brasileiras e o espectro de uma das ligninas estudadas estão apresentadas na Tabela 4 e ilustrado na Figura 19, respectivamente.

Tabela 4 - Concentração de lignina em licores negros provenientes de indústrias brasileiras

Licor (Tipo de madeira processada)	Localização da indústria	Concentração de lignina (%)
<i>Eucalyptus grandis</i>	Brasil/Fábrica A	45,5
<i>Eucalyptus grandis</i>	Brasil/Fábrica B	40,0
<i>Eucalyptus grandis</i>	Brasil/Fábrica C	43,8
<i>Eucalyptus grandis</i>	Brasil/Fábrica D	42,4

Fonte: Adaptado de Cardoso *et al.*, 2000.

Figura 19 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a lignina precipitada do licor negro da fábrica B.



Fonte: Cardoso *et al.*, 2000.

Segundo Bassa *et al.* (2007) nos processos de produção de celulose, a lignina e os extrativos presentes na madeira são indesejáveis. Os autores apresentaram na caracterização de sua pesquisa a composição química das madeiras utilizadas, conforme a Tabela 5, e verificaram que para a deslignificação da polpa celulósica do clone híbrido *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* foi necessária menor energia química e térmica comparada à *Pinus taeda*, o que evidencia uma melhor alternativa de utilização de madeiras da espécie eucalipto.

Tabela 5 - Composição química da madeira

Parâmetro	<i>Eucalyptus grandis x Eucalyptus uropkylla</i>	<i>Pinus taeda</i>
Lignina total (%)	28,54	31,18
Extrativos (%)	2,50	2,37
Holocelulose (%)	68,90	66,40

Fonte: Adaptado Bassa *et al.*, 2007.

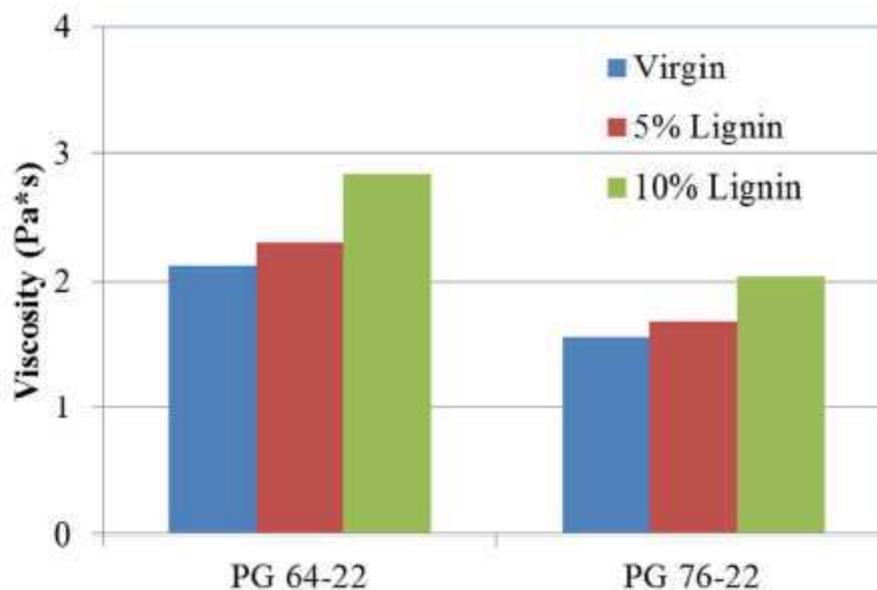
2.6 Ligantes modificados com lignina

Wang e Derewecki (2013) analisaram o uso da lignina de madeira, em dois teores diferentes (5 e 10%) como um modificador de dois tipos de ligante asfáltico (PG 64-22 e 76-22 modificado por SBS). As propriedades reológicas dos ligante puros assim como dos ligantes modificado pela lignina foram analisados por meio da viscosidade rotacional e testes de desempenho no DSR.

Os valores encontrados para a viscosidade mostraram que a adição de lignina ao ligante ocasionou um aumento de 10 a 30%, a depender do teor de lignina (Figura 20), esse aumento é

traduzido em uma elevação das temperaturas de usinagem e compactação. Porém, apesar desse aumento todos os resultados obedeceram às especificações SUPERPAVE e não impossibilitou o uso da mistura em campo.

Figura 20 - Viscosidade dos ligantes PG 64-22 e PG 76-22.



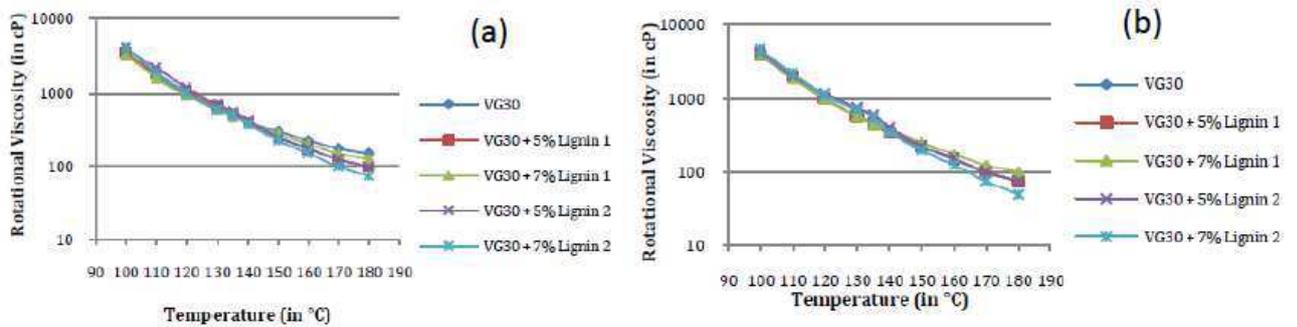
Fonte: Wang & Derewecki, 2013.

Os resultados do DSR mostraram um aumento de 15 a 50% no parâmetro $G^*/\sin \delta$ dos ligantes modificados com lignina, com exceção do PG 76-22 com modificação de 5%. Com isso, a modificação otimizou a resistência à deformação permanente à elevadas temperaturas. Por sinal, o efeito do endurecimento resultante da adição de lignina foi menos significativo para o ligante modificado com SBS em comparação ao ligante puro. Isso sugeriu que a lignina pode ter reagido quimicamente com as moléculas do polímero e não atuou puramente como enchimento.

Asukar *et al.* (2016) estudaram o uso e a viabilidade da lignina como modificador dos ligantes asfálticos, VG30 e PMB40, com ações antioxidantes. A modificação ocorreu a 150°C durante um período de 20 min e foram utilizados dois tipos de lignina, uma orgânica “Lignina 1” e outra sendo um lignosulfonato processado “Lignina 2” em teores de 5 e 7% em peso do ligante. Todo o estudo das propriedades reológicas foi realizado por meio dos ensaios de viscosidade rotacional e por meio do DSR, antes e após o processo de envelhecimento RTFO, sendo calculados o módulo complexo (G^*), ângulo de fase (δ) e o parâmetro ($G^*/\sin \delta$). Além disso, foi realizado a espectroscopia FTIR para averiguar as características da oxidação pela presença de grupos carbonilo e sulfóxidos nos ligantes, além do índice de envelhecimento para todas as misturas.

Os resultados dos testes mostraram que os valores de penetração diminuíram e um aumento do ponto de amolecimento com a adição dos teores de lignina e também, houve um aumento da viscosidade dos ligantes. Os resultados para o ligante VG30 antes e após o procedimento de envelhecimento estão mostrados na Figura 21.

Figura 21 - Viscosidade rotacional do ligante VG30 (a) antes e (b) após RTFO.



Fonte: Asukar *et al.*, 2016.

O Índice de Envelhecimento, definido como a razão da viscosidade do ligante envelhecido após o RTFO a 135°C pela viscosidade do ligante não envelhecido a mesma temperatura dá uma ideia sobre o grau de envelhecimento induzido ao ligante, pois quanto maior seu valor, maior será o grau de envelhecimento. Os resultados do estudo indicaram uma redução desse índice à medida que foram adicionados os teores dos dois tipos de lignina quando comparado com o ligante sem modificação.

As propriedades reológicas mostraram um valor inferior do módulo complexo do ligante puro tanto antes quanto após o processo de envelhecimento, indicando que a adição da lignina no ligante pode melhorar seu desempenho. Em relação ao parâmetro do ângulo de fase os autores observaram que em temperaturas mais baixas a adição dos dois tipos de lignina tornou o ligante mais elástico do que viscoso. Em contrapartida, em temperaturas mais altas houve um ligeiro aumento desse parâmetro, diminuindo a elasticidade do ligante. Isto sugere que é recomendado menos quantidade de "Lignina 1" e "Lignina 2" nos ligantes. Esse comportamento também foi verificado após o envelhecimento.

Para o parâmetro $G^*/\sin \delta$, os resultados revelaram que a temperatura máxima para um bom desempenho viscoelástico de ligantes modificados aumentou com o aumento do teor de "Lignina 1" e "Lignina 2" e observaram também que, a temperaturas mais baixas e mais altas, com o aumento do teor de "Lignina 1" e "Lignina 2", os valores $G^*/\sin \delta$ aumentaram. Por fim, os autores concluíram que a lignina se mostrou como um bom agente antioxidante quando adicionada ao ligante asfáltico.

Outro estudo utilizando o ligante asfáltico modificado com lignina foi o de Williams & McCready (2008) que empregou quatro subprodutos da produção de etanol à base de milho, associados a quatro ligantes asfálticos diferentes. Três coprodutos (A, B e C) tinham de 10 a 12% de lignina em sua composição e foram adquiridos por processamentos diferentes (lavagem alcalina, modificação por ácido e sem modificação), enquanto o coproduto D foi obtido sem lignina para servir de controle nos resultados dos testes, analisando se os produtos contendo lignina possuíam apenas efeito de enchimento puramente físico nos ligantes ou se apresentaram atividades como material antioxidante. O objetivo principal do estudo foi verificar o teor ótimo de lignina que provocaria o maior benefício ao ligante.

Ainda que Bishara *et al.* (2005 apud WILLIAMS & MCCREADY, 2008) tenham mencionado que pesquisas anteriores indicaram que a adição de aproximadamente 10% de lignina causava um efeito indesejado no ligante, o autor resolveu testar o teor de 12% a fim de verificar qualquer benefício que essa associação poderia acarretar.

As misturas foram submetidas a ensaios de desempenho no DSR baseados nas especificações SUPERPAVE. Também foi realizado ensaio de estabilidade à estocagem para verificação de separação de fases, pois segundo Williams & McCready (2008) a separação da lignina do ligante pode causar problemas potenciais na usinagem e aplicação da mistura asfáltica. Ensaio de solubilidade serviram de apoio à pesquisa para constatar se as ligninas eram quimicamente solúveis no ligante, tendo que a amostra possuir menos de 1,0% de insolubilidade para passar. Por fim, a espectroscopia de infravermelho foi realizada para quantificar os compostos resultantes do envelhecimento oxidativo (grupos carbonilo e sulfóxido).

Os resultados do estudo mostram que:

- houve um aumento da dureza nos ligantes provocado pela adição dos produtos que beneficiou as propriedades em temperaturas elevadas, ao mesmo tempo que as propriedades em baixas temperaturas foram afetadas negativamente. Dessa maneira, o Grau de Performance apresentou aumento significativo em altas temperaturas.
- de uma maneira geral, os efeitos de separação de fase aumentou na medida que mais produto foi incorporado sendo que os que possuíam lignina se mostraram menos solúveis no ligante.
- o coproduto D (sem lignina) mostrou que esse aditivo funciona como antioxidante e não apenas é simplesmente de enchimento, devido as amostras com o produto D

apresentarem, significativamente, sinais mais elevados de envelhecimento do que as outras amostras

- a espectroscopia de infravermelho corroborou a ideia que a lignina atua como antioxidante observado reduções em alguns resultados do envelhecimento oxidativo.

2.6.1 Aplicações diversas da lignina

Algumas referências podem ser encontradas na literatura sobre as diversas aplicações da lignina:

- Jordão (1988) afirma ser possível obter do processo Kraft a lignina alcalina, cuja sulfonação origina uma espécie de lignossulfonato, que pode ser usado como dispersantes, umectantes, auxiliares de moagem, emulsificantes, detergentes, sequestrantes, entre outros.
- Belgacem *et al.* (2003) estudou o efeito da adição de lignina organosolv no comportamento reológico de tintas, vernizes e óleos vegetais, constatando ser promissor seu uso como enchimento.
- Hernández (2007) relata que a lignina é mais utilizada como combustível para geração de energia na indústria de celulose, mas ligninas técnicas e comerciais, como a lignina Kraft e lignosulfonatos podem atuar em agentes de flotação, dispersante, condicionadores de solos, carga de alguns materiais e polímeros, inclusive adesivos de fenol formol.
- Para Luo (2010) a lignina é um potencial precursor para a produção de fibras de carbono, por ser relativamente barata comparada a outros materiais e estruturalmente ser rica em fenilpropano com teor de 60% de carbono, sendo a maior desvantagem sua obtenção de forma mais pura a partir do licor negro resultante dos processos de polpação.
- Júnior & Colodette (2013) enfatizam que componentes como a lignina da madeira de eucalipto, vem sendo utilizada de forma mais eficiente e intensificada com o propósito de produzir biocombustíveis e bioprodutos.

3 MATERIAS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Ligante asfáltico

O ligante asfáltico usado na pesquisa foi doado pela empresa JBR Engenharia LTDA, classificado como CAP 50/70, convencional. A amostra foi denominada de “Ligante Puro” (Figura 22).

Figura 22 - Ligante asfáltico 50/70



3.1.2 Lignina

As ligninas utilizadas foram fornecidas pela empresa Klabin, produtora e exportadora de papéis do Brasil, que forneceu dois tipos de lignina: uma obtida a partir da madeira de Eucalipto e a outra oriunda da madeira Pinus (Figura 23).

Figura 23 – (a) Lignina *Pinus* (b) Lignina *Eucalipto*.



As avaliações dos dois tipos de lignina foram disponibilizadas pela empresa Klabin e os resultados encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades físicas das ligninas

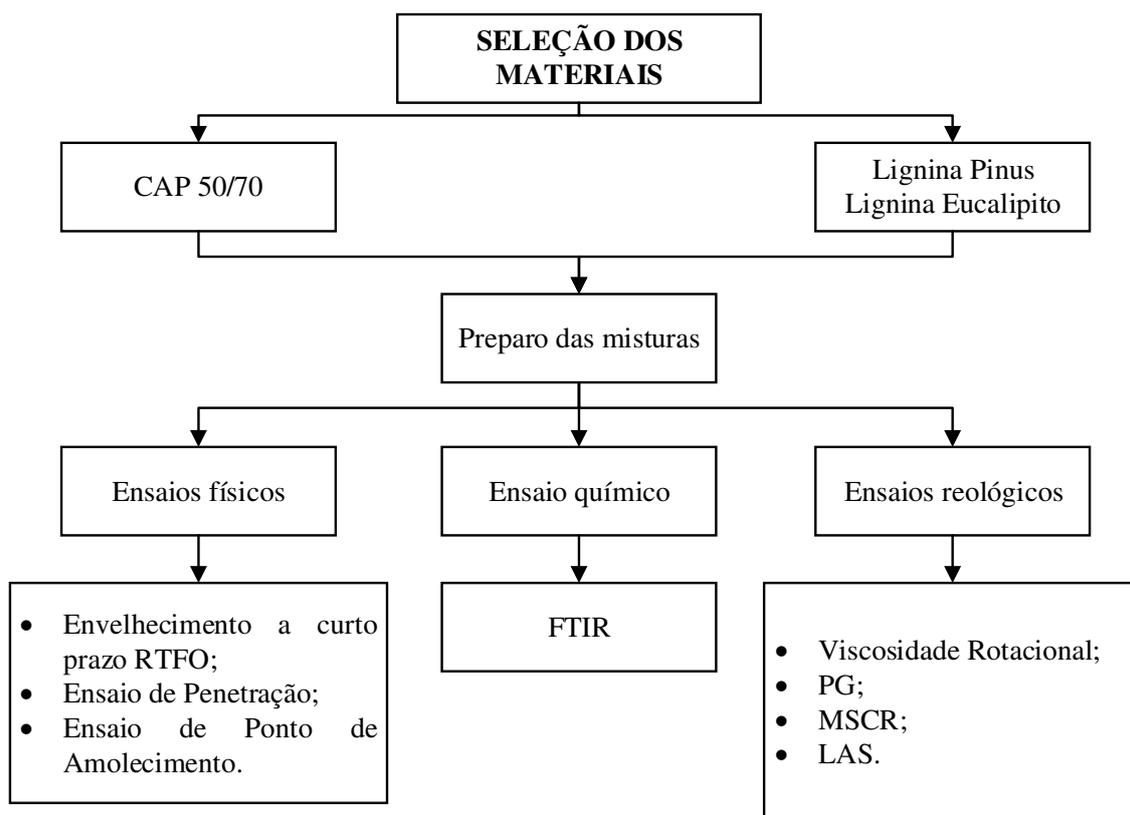
	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)	Pureza (%)
<i>Eucalipto</i>	96,62	4,08	99,79
<i>Pinus</i>	97,98	1,80	100,70

Pode-se observar uma pequena diferença entre os dois tipos de lignina que pode ser justificado pela diferença de origem e, conseqüentemente, composições químicas distintas. De acordo com Zanuncio e Colodette (2011) o método de medição de lignina insolúvel é satisfatório para a quantificação desse material em madeiras de coníferas, pois estas apresentam quantidade irrisória. Em se tratando de madeiras de folhosas, principalmente de eucalipto, a fração dessa lignina tende a ser mais significativa variando entre 3,5 e 5,5%, havendo a necessidade de um novo método de medição devido a presença de ácidos urônicos e seus derivados. A presença desses compostos é indesejável no processo de branqueamento por consumirem mais reagentes.

3.2 Métodos

Nesta seção serão apresentadas as etapas realizadas durante a pesquisa. A Figura 24 apresenta a sequência de atividades do trabalho. O programa experimental da pesquisa foi realizado em duas etapas e cada análise foi realizada no mínimo em duplicata. Na primeira fase foi realizada a incorporação da lignina ao CAP 50/70 nos teores de 3%, 6% e 9% para os dois tipos de aditivos utilizados, lignina Pinus e lignina Eucalipto já na segunda etapa foram realizados os ensaios físicos, químico e reológicos nos ligantes puro e modificados nos teores supracitados.

Figura 24 - Sequência de atividade desenvolvidas na pesquisa



3.2.1 Preparação das Misturas

Para o desenvolvimento da pesquisa os teores dos dois tipos de lignina foram adicionados ao ligante puro (CAP 50/70). As quantidades introduzidas no ligante tiveram como base o estudo de Santos (2017) onde a autora utilizou os teores de 3%, 6% e 9% de lignina. Com isso, optou-se por incorporar esses teores para cada tipo de lignina utilizada. Para a realização das misturas foi usado um agitador mecânico FISATOM, Modelo 722, conforme mostra a Figura 25. Os parâmetros utilizados para o processo das misturas foram seguidos de acordo com Santos (2017) onde foram usados uma rotação de 2000 rpm por um tempo de 30 minutos a uma temperatura de 160°C +/- 5°C.

Figura 25 - Agitador mecânico FISATOM (modelo 722).



Nesse processo, o ligante asfáltico puro foi aquecido em estufa a uma temperatura de 150°C, em seguida foi reservada uma quantidade de 1200 g de ligante puro no agitador mecânico, onde foi aguardada a estabilização da temperatura de trabalho supracitada para efetuar o acréscimo da lignina nos teores de estudo. Posteriormente, a mistura foi retirada, esfriada à temperatura ambiente e acondicionada em recipiente fechado para utilização posterior.

3.2.2 Nomenclatura das amostras

Na Tabela 7 encontra-se as amostras usadas na pesquisa e suas respectivas nomenclaturas para identificação.

Tabela 7 - Nomenclatura das amostras da pesquisa

Amostras	Nomenclatura
Ligante puro convencional	CAP 50/70
CAP 50/70 + 3% Lignina Pinus	3% Pinus
CAP 50/70 + 6% Lignina Pinus	6% Pinus
CAP 50/70 + 9% Lignina Pinus	9% Pinus
CAP 50/70 + 3% Lignina Eucalipto	3% Eucalipto
CAP 50/70 + 6% Lignina Eucalipto	6% Eucalipto
CAP 50/70 + 9% Lignina Eucalipto	9% Eucalipto

3.2.3 Procedimento de envelhecimento a curto prazo (RTFO)

A simulação do envelhecimento à curto prazo foi efetuado por meio da utilização do RTFO (Figura 29). A execução dos ensaios seguiu as indicações preconizadas pela NBR 15235/2005 e foi realizado para todas os ligantes. A realização da simulação do envelhecimento dos ligantes durou 85 minutos, sob a temperatura de 165 °C, onde amostras de 35 gramas já aquecidas ficaram em rotação e submetidas a aplicação de jatos de ar a cada 3 ou 4 segundos, de acordo com a norma.

Figura 26 - Entufa RTFO (Rolling Thin Film Oven)



Após finalizado o procedimento foi verificada a variação de massa que o ligante sofreu utilizando a Equação 16. As amostras envelhecidas foram novamente caracterizadas por meio dos ensaios empíricos e reológico de viscosidade rotacional.

$$\Delta M = \left(\frac{M_{inicial} - M_{final}}{M_{inicial}} \right) \times 100 \quad (16)$$

Onde:

ΔM = variação em massa (%)

$M_{inicial}$ = massa do CAP antes do RTFO (g)

M_{final} = massa do CAP após o RTFO (g)

3.2.4 Determinação das propriedades físicas dos ligantes

A determinação das propriedades físicas por meio de ensaios empíricos foi realizada pelo fato de serem ensaios atualmente utilizados pelas normas brasileiras na classificação dos ligantes asfálticos. Os procedimentos de ensaios utilizados estão apresentados nas normas apresentadas na Tabela 8 e brevemente descritos em seguida.

Tabela 8 - Ensaios para caracterização dos ligantes asfálticos

Ensaio	Norma técnica
Penetração	DNIT - ME 155/2010
Ponto de Amolecimento	DNIT - ME 131/2010
Viscosidade Rotacional	NBR 15184/2004
Envelhecimento a curto prazo - RTFO	NBR 15235/2009

3.2.4.1 *Ensaio de penetração*

O ensaio de penetração é um dos ensaios que determina a consistência do ligante asfáltico utilizados pelas normas brasileiras. Na execução do experimento foi medida a profundidade, em décimos de milímetro que uma agulha de massa padronizada (100 g) penetrou verticalmente na amostra de ligante com volume padronizado, durante 5 segundos, à temperatura de 25°C. Quanto maior a consistência do ligante menor a penetração da agulha padrão. O procedimento foi conduzido pela norma DNIT-ME 155/2010 e executado com o equipamento ilustrado na Figura 27.

Figura 27 - Ensaio de penetração sendo executado



3.2.4.2 *Ponto de amolecimento*

O ensaio de ponto de amolecimento é usado na definição do ponto de fusão de ligantes asfálticos, onde o ligante é submetido a um aquecimento gradual em banho de água a uma taxa de 5°C/minuto. Este é regido pela norma DNIT-ME 131/2010. Duas amostras de ligante foram colocadas no béquer em anéis padronizados sob carga de duas bolas de aço com dimensões e

peso também padronizadas, por isso o ensaio é popularmente conhecido como ensaio de anel e bola. Uma placa de referência foi alocada próxima ao fundo do béquer, onde quando o ligante começa a escoar fazendo com que as esferas toquem esta placa. Neste momento foram documentadas as temperaturas do ensaio, que não podem diferir mais que 1°C entre as duas amostras ensaiadas. O ponto de amolecimento foi, então, a média das temperaturas lidas no termômetro e foi determinado para as amostras antes e após o envelhecimento a curto prazo. Este ensaio e a penetração possuem uma relação inversamente proporcionais, pois quando o ligante apresenta elevação do ponto de amolecimento conseqüentemente deve apresentar menor penetração da agulha padrão. Dessa maneira são classificados como ensaios que medem a consistência dos ligantes asfálticos. A Figura 28 ilustra a execução do ensaio de ponto de amolecimento.

Figura 28 - Execução do ensaio de ponto de amolecimento



Obtidos os resultados dos ensaios de penetração e de ponto de amolecimento é possível calcular o índice de susceptibilidade térmica ou índice de penetração do ligante que indica a sensibilidade da consistência dos ligantes à variação de temperatura (BERNUCCI *et al.*, 2007) representado pela Equação 17.

$$ISC = \frac{(500) \times (\log PEN) + (20) \times (T^{\circ}C) - 1951}{120 - (50) \times (\log PEN) + (T^{\circ}C)} \quad (17)$$

Onde:

(T°C) = Ponto de amolecimento

PEN = Penetração a 25°C, 100 g, 5 seg

3.2.5 Determinação das propriedades químicas dos ligantes

3.2.5.1 *Fourier Transform Infrared – FTIR*

O FTIR é um ensaio importante na determinação dos grupos funcionais presentes em diversos materiais, assim como dos compostos resultantes do processo de modificação dos ligantes. Após incorporação dos dois tipos de lignina utilizados nos teores de 3%, 6% e 9%, conforme procedimento de mistura, foi realizada a análise da composição química dos ligantes por meio do ensaio de FTIR para verificar se houve alterações na química do ligante após a inserção do aditivo na matriz asfáltica.

A espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição química de uma amostra. O ensaio foi realizado no LAMMEN – Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica – ECT da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Estas análises foram realizadas em 16 varreduras de espectro com resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.6 Determinação das propriedades reológicas dos ligantes

A determinação dos parâmetros reológicos dos ligantes asfálticos puro e modificados foram processados por meio do equipamento DSR da série Discovery Hybrid Rheometer (DHR-1) do Laboratório de Engenharia de Pavimentos (LEP) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) apresentado na Figura 29 e para a viscosidade rotacional foi utilizado o viscosímetro rotacional, também pertencente ao LEP.

Figura 29 - Reômetro de cisalhamento direto (DSR)



3.2.6.1 Viscosidade rotacional

A execução do ensaio seguiu a norma da NBR 15184/2004 que constitui na disposição de um cilindro com ranhuras padronizadas (spindle) dentro de uma cubeta com 8 gramas de ligante. Logo em seguida, foi efetuado um torque com uma haste interligada ao cilindro. O ligante foi então aquecido em temperaturas pré-estabelecidas por norma, de 135°C, 150°C e 177°C, a 20, 50 e 100 rpm, respectivamente. O viscosímetro usado foi o Brookfield, modelo DV-III ULTRA, ligado a um controlador de temperatura conforme mostra a Figura 30. Os valores das viscosidades dos ligantes asfálticos puro e modificados foram medidas antes e após o envelhecimento a curto prazo, em todas as amostras.

Figura 30 - Viscosímetros utilizados para medição das viscosidades dos ligantes asfálticos



3.2.6.2 Grau de Desempenho - PG

O ensaio fundamentou-se na variação de temperatura iniciando em 46 °C com degraus de 6°C, analisando que para cada degrau o parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ não deve ter valores menores que 1,00 kPa para ligantes que não sofreram o processo de envelhecimento à curto prazo e para os ligantes envelhecidos que passaram pela simulação em estufa RTFO não devem possuir valores menores que 2,20 kPa. Ao alcançar esses limites impostos pela norma para o parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ o ensaio é finalizado. As amostras utilizadas nesse teste foram de ligantes asfálticos puro e modificados, bem como antes e após o processo de envelhecimento, e possuíam 25 mm de diâmetro com 1 mm de espessura.

As amostras envelhecidas em RTFO e ensaiadas no teste de grau de desempenho podem ser analisadas segundo o índice de envelhecimento (AI) que utiliza o parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ antes e após o procedimento de envelhecimento para avaliação do comportamento do ligante.

Segundo Asukar *et al.* (2016) o índice de envelhecimento é importante por mostrar a suscetibilidade do material ao envelhecimento e descrever o desenvolvimento da rigidez do material em diferentes períodos da vida de serviço do pavimento. O AI pode ser calculado pela seguinte fórmula da Equação (18):

$$AI = \frac{G^*/\text{sen } \delta \text{ pós RTFO}}{G^* / \text{sen } \delta \text{ pré RTFO}} \quad (18)$$

Para a execução do ensaio foi usado o software FASTRACK, disponibilizado pela TA Instruments, mesma fabricante do reômetro. O programa, ao final de cada ensaio, gerou relatórios com os parâmetros medidos para cada degrau de temperatura.

3.2.6.3 *Fluência e recuperação sob tensões múltiplas - MSCR*

Assim como no ensaio supracitado de grau de desempenho (PG) foram preparadas amostras nas mesmas dimensões, 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, para o ensaio de MSCR. Foram utilizadas amostras após o procedimento de envelhecimento à curto prazo, a temperatura de execução foi selecionada por meio das temperaturas de PG de cada ligante e teor, antes e após RTFO. A partir dos PG determinados foram comparados os valores entre cada teor antes e após envelhecimento, a menor temperatura entre os PGs foi escolhida como temperatura de ensaio para o MSCR, pelo fato de ser a temperatura em que o ligante estaria dentro das condições de trabalho, segundo parâmetro $G^*/\text{sen} \delta$ analisados. Para uma melhor avaliação do efeito da modificação dos ligantes nesses parâmetros esse ensaio também foi executado na temperatura do ligante puro.

No ensaio foram realizados 10 ciclos para tensão de baixa (100 Pa) e 10 ciclos para tensão de alta (3200 Pa). Para cada ciclo foram determinados os valores ϵ_0 , ϵ_c , ϵ_r , ϵ_1 , ϵ_{10} , da curva de deformação versus tempo. Com os valores foram calculados a porcentagem de recuperação elástica (%R), compliância não recuperável (Jnr) e sensibilidade a níveis de deformações (Jnr diff).

3.2.6.4 *Varredura de amplitude linear - LAS*

O teste de Varredura de Amplitude Linear (*Linear Amplitude Sweep* – LAS) foi proposto Johnson apud Bahia (2010) com o intuito de avaliar o comportamento a fadiga de ligantes asfálticos de forma acelerada utilizando a teoria do dano contínuo viscoelástico (VECD). A análise consiste em uma série de ciclos de carga que aumenta a amplitude de deformação sob frequência constante de maneira sistemática. Para este ensaio as amostras de ligante asfáltico confeccionadas possuíam 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessuras, envelhecidas em RTFO. Utilizou-se a norma da AASHTO TP 101 (2012) onde se determina que as amostras devem ser

envelhecidas em RTFO e PAV para realização deste ensaio, no entanto, tratando-se de uma limitação do laboratório, o ensaio foi realizado apenas para as amostras envelhecidas em RTFO.

Para a execução do teste a geometria do reômetro precisou ser aquecida a 56°C para garantir a aderência da amostra às geometrias que conseqüentemente viriam a aplicar as cargas de teste. Para realização deste ensaio foi necessário que as amostras no DSR fossem resfriadas à temperatura de 25°C, essa determinada com base nos estudos de Hintz (2013) e Nascimento (2015) que utilizaram ligantes de classificação do PG semelhantes ao do presente estudo.

Neste ensaio as amostras passaram por duas etapas. A primeira foi uma varredura de frequência, para obtenção das propriedades reológicas dos ligantes asfálticos, executada na temperatura de 25°C, com as frequências de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 20,0 e 30 Hz e deformação controlada de 0,1%. A segunda etapa foi uma varredura de amplitude para mensurar o dano sofrido pelo ligante, nesta pequenos torques foram aplicados na mesma amostra sob a frequência de 10 Hz. O carregamento da amostra foi acrescido de forma que garantisse uma deformação variando de 0 até 30%. A cada 10 ciclos de carga foram gravados cada valor de tensão de cisalhamento aplicada, bem como os valores de ângulo de fase e módulo complexo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

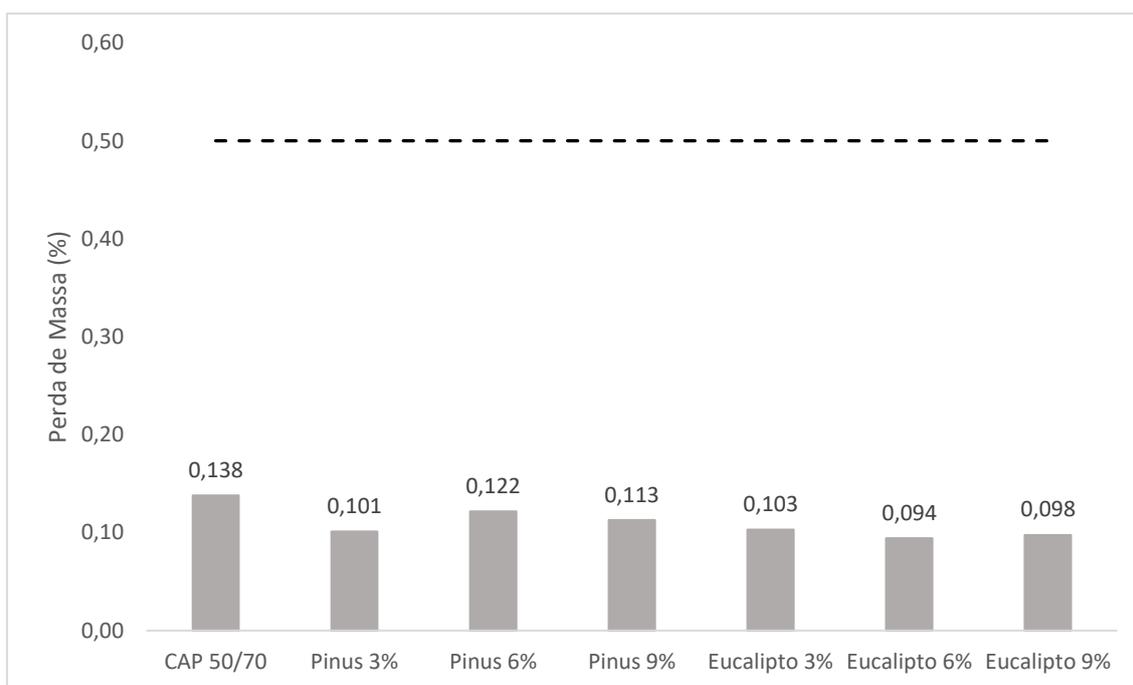
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos por meio dos ensaios empíricos e reológicos para os ligantes asfálticos puro, modificado com a lignina Pinus e modificado com a lignina do tipo Eucalipto segundo os três teores indicados.

4.1.1 Ligantes asfálticos

4.1.1.1 Envelhecimento a curto prazo

A Figura 31 ilustra os resultados obtidos para as variações de perda de massa dos ligantes puro e modificados com a lignina Pinus e Eucalipto após a realização do procedimento de envelhecimento à curto prazo. Os valores encontrados estão em conformidade com a norma DNIT- ME 095/2006 que preconiza variações de massa inferiores a 0,5%. Por meio deste processo foram obtidas amostras envelhecidas para os demais ensaios com o objetivo de prever o comportamento dos materiais sob esta condição.

Figura 31 -Perda de massa



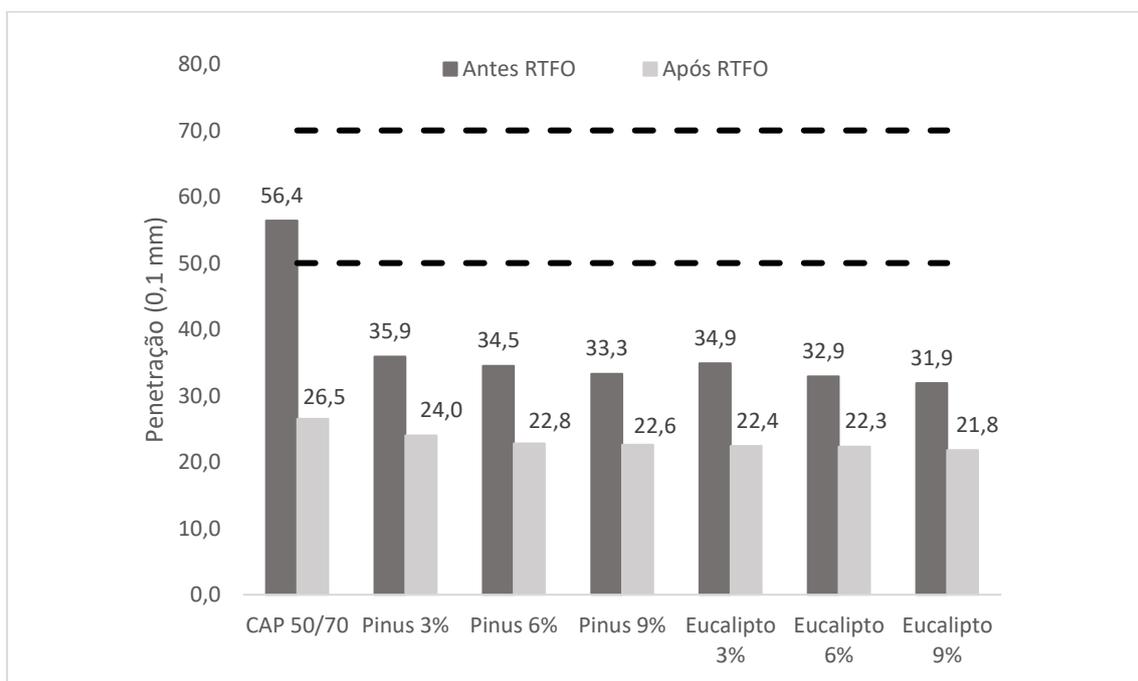
O envelhecimento químico de um ligante asfáltico normalmente acontece devido a uma associação de reações de oxidação e volatilização (DEHOUCHE *et al.*, 2012). No processo de envelhecimento à curto prazo a perda de massa do material ocorre em consequência desses dois processos químicos. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que a variação de massa dos ligantes modificados com os aditivos propostos apresentaram valores inferiores aos obtidos para o ligante puro, sem uma variação significativa a depender do tipo de lignina utilizada. Essa redução da perda de massa dos ligantes modificados significa que estes volatilizaram menos

seus componentes, ou seja, perderam menos suas propriedades viscoelásticas e que, provavelmente, poderão resistir mais ao enrijecimento na medida que envelhecem, resultando em maior durabilidade às deformações permanentes e à fadiga dos pavimentos.

4.1.1.2 Ensaio de Penetração

Os resultados do ensaio de penetração das amostras antes e após o envelhecimento estão ilustrados na Figura 35 assim como a faixa de classificação para os valores da penetração dos ligantes CAP 50/70 estabelecido pela resolução nº 19 da Agência Nacional de Petróleo - ANP (2005).

Figura 32 – Ensaio de penetração para os ligantes puro e modificado



Por meio dos resultados encontrados percebeu-se que a adição da lignina reduziu o valor da penetração antes e após o envelhecimento, ou seja, a modificação do ligante gerou um aumento da consistência, conseqüentemente, houve uma elevação da sua dureza. Alguns autores (CRAVO (2016), BATISTA (2017), SANTOS (2017) e SANTOS *et al.*, (2018)) demonstraram que é comum a diminuição da penetração na medida que são adicionados teores de lignina ao ligante asfáltico, portanto sendo aceitáveis os valores obtidos para este ensaio. Analisando os tipos de lignina utilizados, Pinus e Eucalipto, observou-se que não houve mudança dos valores da penetração.

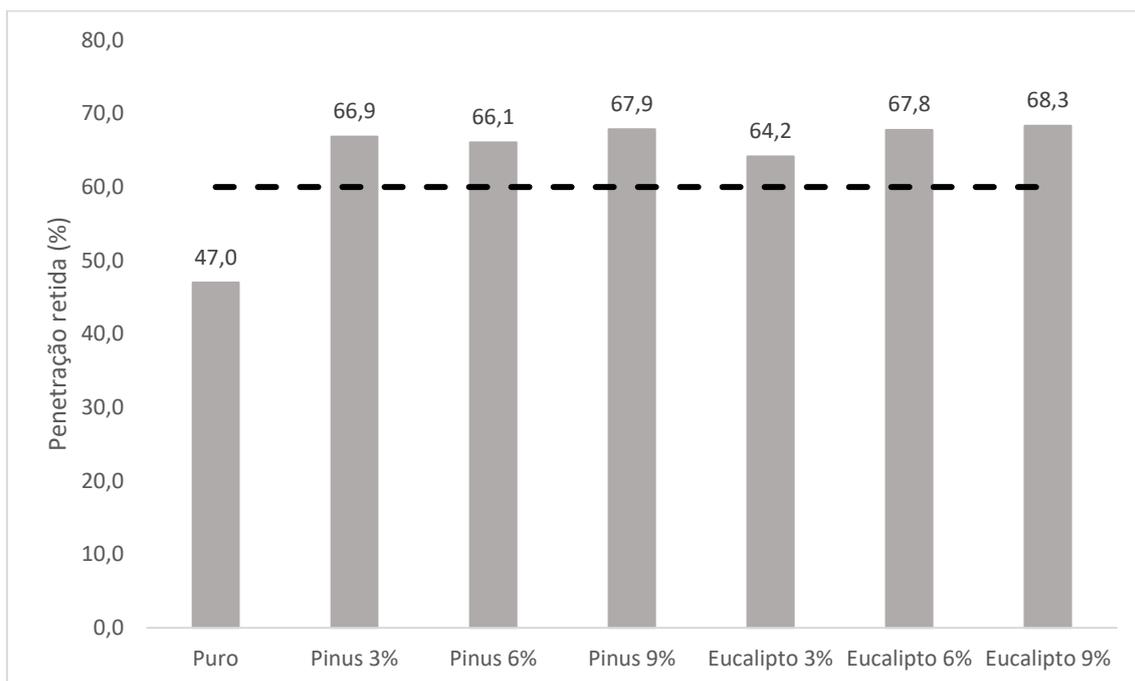
Para Botaro *et al.* (2006) que estudou a adição de 1% a 6% de lignina proveniente do bagaço da cana-de-açúcar ao CAP 20, esse aumento da dureza do ligante asfáltico é provocado

pela introdução de uma elevada quantidade de anéis aromáticos presentes na estrutura da lignina que levam a redução da penetração em função do aumento da concentração de lignina.

Baseado nos parâmetros proposto pela Resolução ANP n° 19/2005 apenas o ligante asfáltico puro atendeu ao critério da especificação enquanto que os ligantes modificados com os dois tipos de lignina não se enquadraram no intervalo, pois apresentaram valores menores do que o permitido. Porém, essa redução não deve ser considerada um ponto negativo porque essa resolução não é específica para ligantes modificados servindo apenas de base para uma comparação dos resultados entre os ligantes puro e modificados. A diminuição da penetração, quando não ocorre em excesso, pode aumentar a dureza do material sem comprometer seu desempenho em campo e essa elevação pode indicar um aumento da resistência aos eventuais defeitos no pavimento (SANTOS, 2017).

Após o procedimento de envelhecimento à curto prazo houve uma redução maior da penetração para todos os teores indicando uma elevação da dureza do material provocada pela oxidação que ocorreu com a amostra ao decorrer do procedimento. De acordo com Bulatovic *et al.* (2014) o aumento de dureza do ligante asfáltico após o processo é proveniente do aumento de asfaltenos do ligante envelhecido, modificando assim a sua composição química. Sob esse aspecto Silva (2011) avalia os resultados em termos de penetração retida que mede a capacidade que um ligante possui de manter sua característica de penetração após o procedimento de envelhecimento em estufa RTFO. Segundo a ANP 32/2010 este valor deve ser de no mínimo 60%, ou seja, quanto mais próximo de 100% menor será a sensibilidade do ligante ao envelhecimento e, portanto, maior será a sua resistência a oxidação. A Figura 33 mostra os resultados obtidos para a Penetração Retida assim como o mínimo exigido pela resolução da ANP.

Figura 33 – Relação da penetração retida

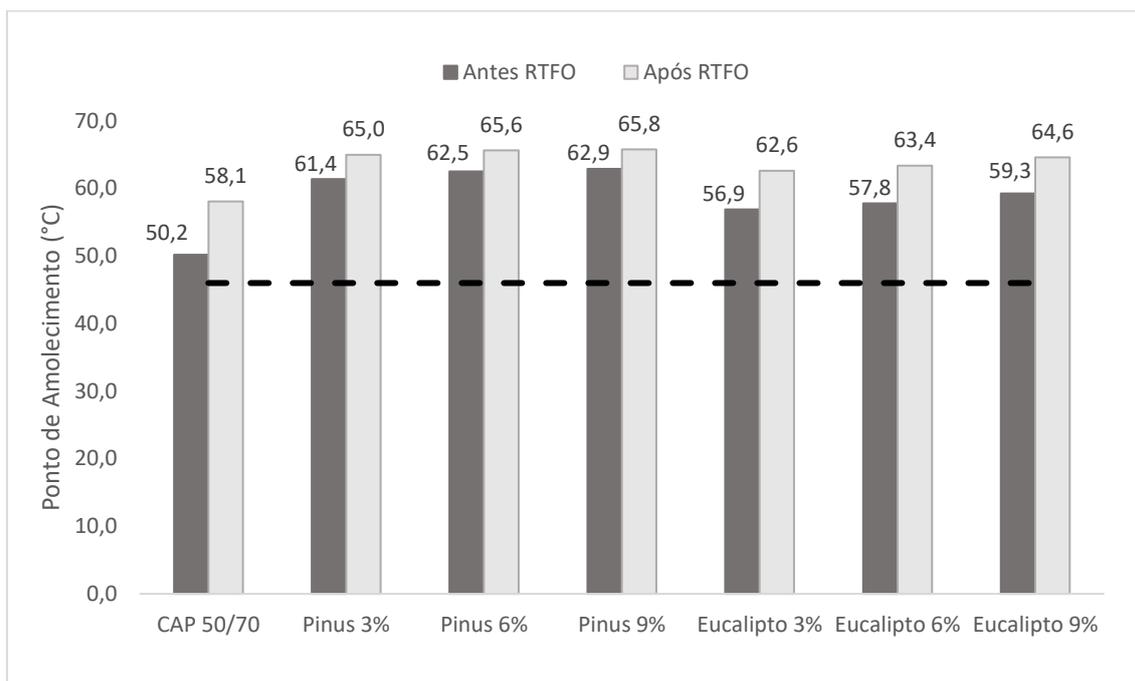


Os resultados dos ligantes modificados com a adição de lignina foram superiores ao ligante puro e apresentaram valores dentro do especificado pela ANP 32/2010. Esse aumento da penetração retida tornou o ligante mais resistente ao envelhecimento e mostrou positivamente que a variação da consistência, nestes casos, foi inferior. Quando comparada a modificação com as ligninas Pinus e Eucalipto não houve grande variação dos resultados. Com esses valores percebeu-se que o teor de 9% de lignina tornou o ligante menos sensível ao envelhecimento a curto prazo pelo valor apresentado de 67,87% para a Pinus e 68,34% para a Eucalipto versus 46,99% do ligante puro.

4.1.1.3 Ensaio de Ponto de Amolecimento

Esse parâmetro está relacionado com a manutenção das propriedades do ligante a altas temperaturas e ao aumento da resistência à deformação permanente. A resolução da ANP nº 19 /2005 estabelece o limite mínimo para os valores de ponto de amolecimento para o CAP 50/70, que é uma temperatura de 46°C na condição normal. A Figura 34 apresenta os resultados obtidos no ensaio de ponto de amolecimento para o ligante puro, CAP 50/70, e para os ligantes modificados com a lignina Pinus e Eucalipto, antes e após o processo de envelhecimento à curto prazo.

Figura 34 - Ensaio de ponto de amolecimento para os ligantes puro e modificados

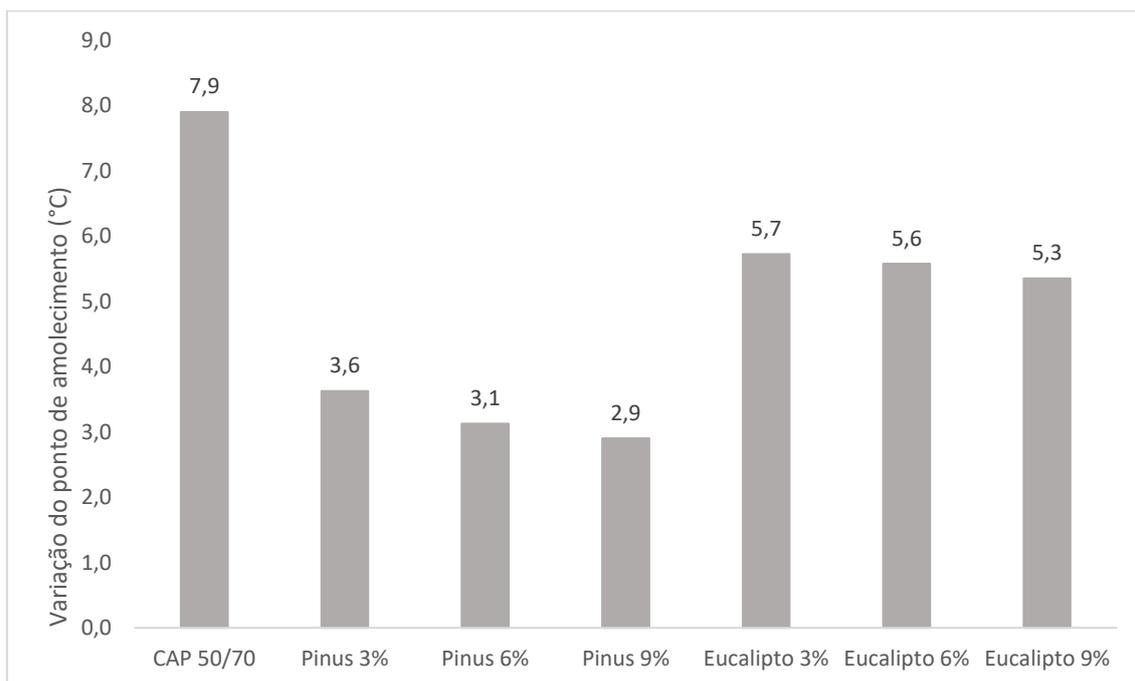


De acordo com os valores encontrados verificou-se que houve uma tendência de aumento nas temperaturas de ponto de amolecimento dos ligantes modificados tornando as propriedades dos ligantes menos sensível a temperaturas mais elevadas. Neste caso, o acréscimo alcançou 25,30 °C no ligante Pinus 9% quando comparado ao ligante puro. Ao analisar os dois tipos de lignina, Pinus apresentou valores superiores na percentagem de 7,30%, 7,50% e 5,70%, respectivamente nos teores de 3%, 6% e 9% quando comparada com a Eucalipto.

Asukar *et al.* (2016) quando estudaram o uso de dois tipos de ligninas, uma orgânica e outra lignosulfonato processada, nos teores de 5% e 7% observaram, além de uma redução de penetração, um aumento no ponto de amolecimento com variação significativa de resultados entre as amostras estudadas, chegando à conclusão que essas mudanças dependem do tipo de lignina usada.

A norma DNIT - ME 95/2006 determina que após o procedimento RTFO a variação do ponto de amolecimento não deve ultrapassar um máximo de 8°C quando comparado ao ligantes antes do envelhecimento à curto prazo. A Figura 35 apresenta a variação desse parâmetro e nota-se o enquadramento de todas as amostras. Dentre os resultados encontrados, verificou-se que as variações obtidas para os ligantes modificados foram inferiores ao obtido para o ligante puro intensificando a influência desse aditivo na resistência ao envelhecimento, com destaque maior para a lignina Pinus no teor de 9% que apresentou uma variação de 2,9 °C e que quando comparado ao CAP 50/70 reduziu cerca de 63,30 %.

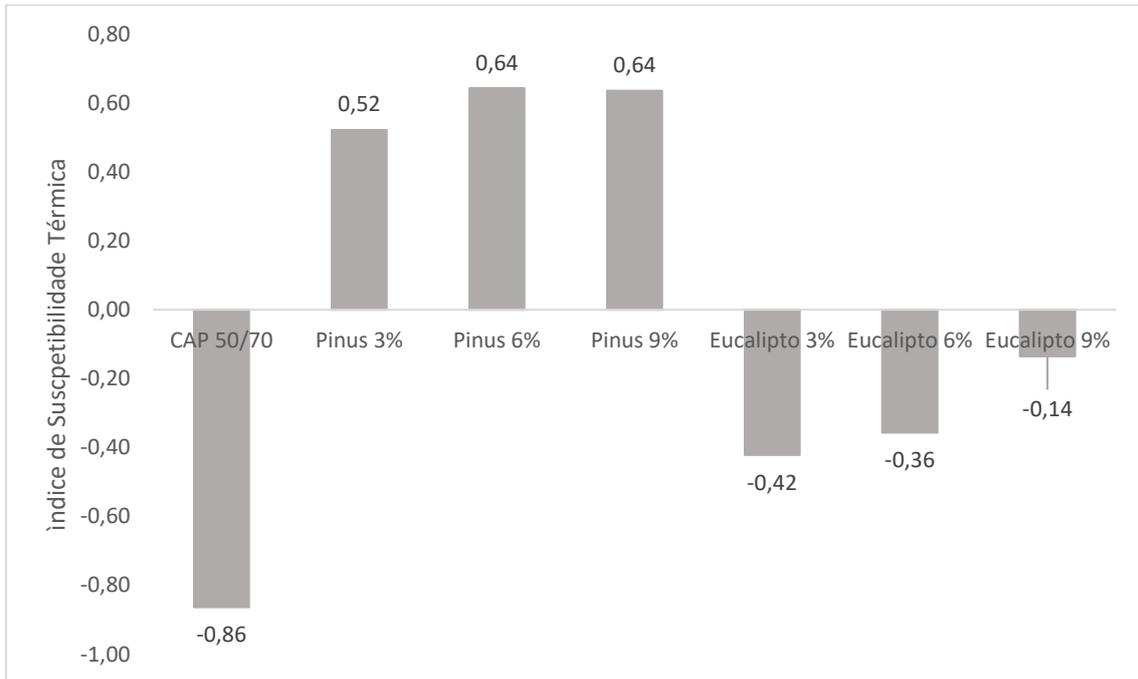
Figura 35 - Variação do ponto de amolecimento



Existe uma relação entre o ponto de amolecimento e a penetração, sendo estes dois parâmetros inversamente proporcionais, pois um indica rigidez da mistura e outro a suscetibilidade do material a mudanças de temperatura. Na medida em que a carga particulada é adicionada ao ligante, este torna-se mais resistente a variações térmicas. No campo, isto reflete na maior resistência do material tornar-se fluido, o que contribui para a resistência a deformações permanentes (MARINHO FILHO, 2017).

Outro parâmetro que pode ser extraído com os resultados dos ensaios de penetração e ponto de amolecimento é o índice de suscetibilidade térmica (IST), que aponta a sensibilidade do ligante à mudança de temperatura. A resolução da ANP (2005) define uma faixa para o enquadramento dos valores de IST, variando de -1,5 a +0,7 para ligantes sem adições. Segundo Bernucci *et al.* (2007) valores maiores que +1 representam ligantes oxidados, pouco sensíveis a elevadas temperaturas e quebradiços em temperaturas menores, enquanto que valores menores que -2 indicam ligantes muito suscetíveis a variação de temperatura. A Figura 36 mostra os resultados do IST para os ligantes puros e adicionados com lignina Pinus e Eucalipto.

Figura 36 - Índice de susceptibilidade térmica dos ligantes puro e modificados



Analisando a Figura 36, os ligantes puro e modificados obtiveram valores dentro das faixas estabelecidas pela ANP. Os dados obtidos demonstraram que o ligante puro possui alta suscetibilidade, visto que se apresentou mais próximo do limite do que as demais composições e o acréscimo de lignina favoreceu a redução das consequências provocadas pela variação de temperatura, fato que pode garantir um melhor desempenho do pavimento em campo (KALANTAR *et al.*, 2012).

4.2 Análise química dos ligantes asfálticos por meio do FTIR

O ligante puro 50/70 e os ligantes modificados pelos dois tipos de lignina nos teores de 3%, 6% e 9% foram submetidos ao ensaio de FTIR para que fosse possível analisar os grupamentos funcionais da estrutura dos mesmos. As Figura 37 e 38 mostram os resultados dos ligantes puro e modificados com lignina Pinus e Eucalipto, respectivamente.

Figura 37 - FTIR dos ligantes puro e modificados com lignina Pinus

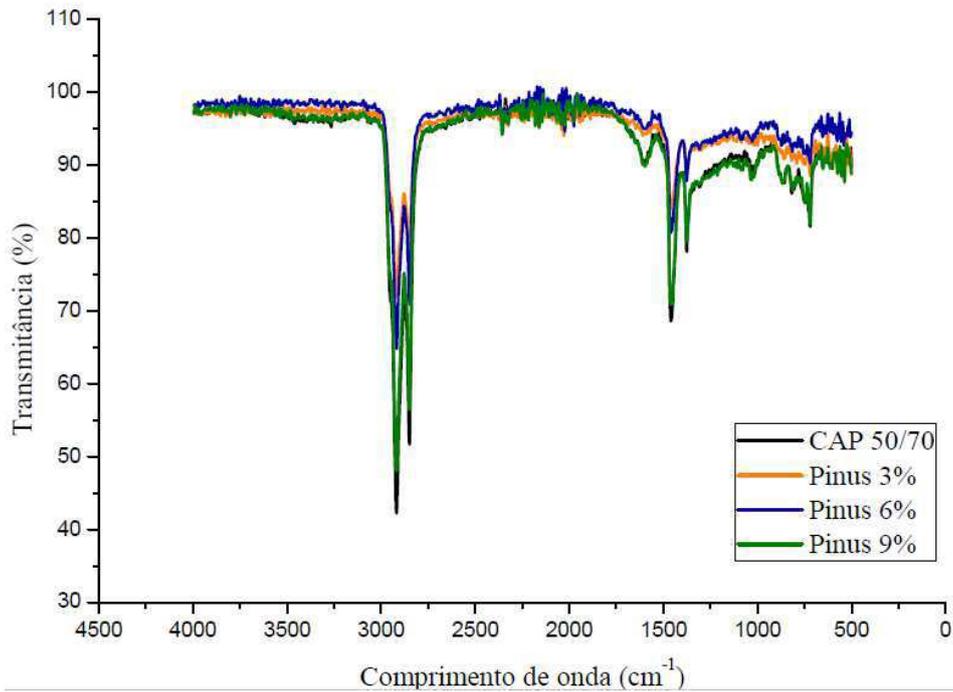
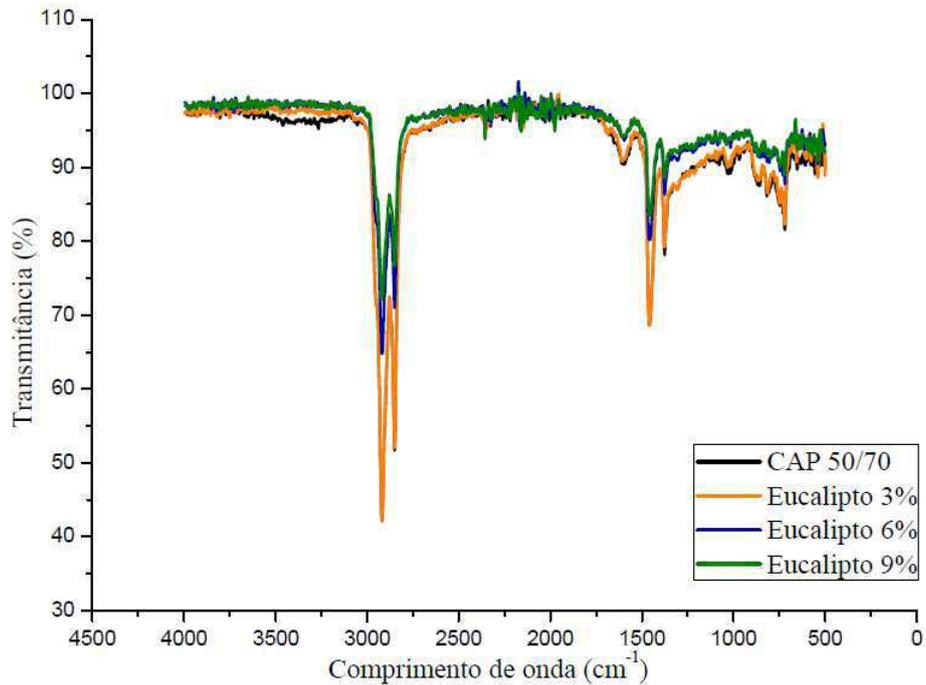


Figura 38 - FTIR dos ligantes puro e modificados com lignina Eucalipto



Pelos resultados mostrados os espectros de FTIR dos ligantes puro e modificado com lignina Pinus e Eucalipto apresentaram as seguintes bandas características: um dublete em 2920 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹ sugerindo vibrações de estiramentos axiais de grupos CH₂, CH₃ (alifático); banda em 1730 cm⁻¹ sinalizando vibrações de estiramento do grupo C=O (carbonila); as bandas em 1450 cm⁻¹ e 1370 cm⁻¹, estão relacionadas às deformações axiais simétrica e assimétrica do

CH₃, respectivamente; banda em 1000210 cm⁻¹, indicando a elongação de sulfonas (SO₂); banda em torno de 1030 cm⁻¹ associadas a S=O de grupos sulfóxidos e, em 718 cm⁻¹ indicando a rotação de CH₂ de longas cadeias alifáticas.

Por meio das Figura 37 e 38 representadas a cima, percebeu-se diferenças significativas entre os dois tipos de lignina e seus teores, que provocam variações na matriz do ligante. Elseifi *et al.* (2012) sugerem em seu estudo que os eventos identificados nos intervalos de 1600-400 cm⁻¹ e 2920 – 2850 cm⁻¹ podem indicar uma relação com os asfaltenos. Levando essa pesquisa em consideração, a quantidade de asfaltenos é crescente na lignina Pinus, a medida que se aumenta a quantidade incorporada ao ligante maior o pico correspondente aos asfaltenos, enquanto que ao utilizar a lignina Eucalipto ocorre um processo decrescente. Em seu estudo anterior Elseifi *et al.* (2010) constatam que a proporção de asfaltenos nos ligantes asfálticos é um importante parâmetro pois está relacionado ao nível de fragilidade do ligante na mistura asfáltica. Teores maiores deste componente tornam a mistura mais rígida e menos elástica, enquanto que maiores teores de maltenos tornam o ligante flexível e elástico.

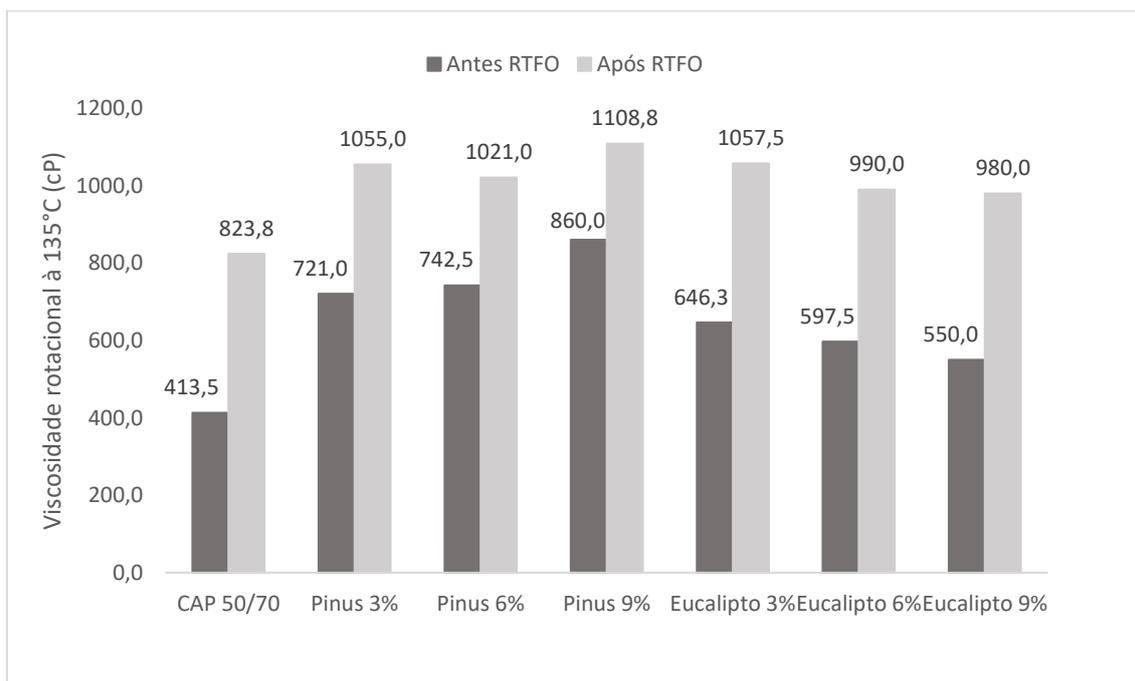
O ligante asfáltico puro apresentou maior transmitância do que os ligantes incorporados com lignina, indicando a diminuição dos componentes polares (asfaltenos e resinas). Essa redução dos componentes polares pode estar ligada ao predomínio dos componentes de reduzida polaridade (saturados e aromáticos), mostrando que a modificação do CAP 50/70 com lignina foi positiva e conferiu maior poder de elasticidade ao ligante asfáltico em questão. Os menores picos de transmitância dos ligantes modificados sugerem que ocorreu uma preservação das propriedades do ligante, retardando o processo oxidativo. Ensaio complementares como o ensaio de MSCR podem indicar quantitativamente essas mudanças.

4.3 Propriedades reológicas de ligantes asfálticos

4.3.1 Viscosidade rotacional

A viscosidade do ligante está relacionada com sua capacidade de envolver os agregados da mistura e melhorar a trabalhabilidade das misturas asfálticas em campo, com um destaque para a determinação das temperaturas de usinagem e compactação. Por conta disso, o conhecimento desse parâmetro tem grande relevância, visto que uma elevada viscosidade necessita de altas temperaturas nessas etapas da pavimentação, o que pode tornar inviável o uso desse material (SANTOS, 2017). Os resultados da viscosidade à 135°C antes e após o processo RTFO estão representadas na Figura 39.

Figura 39 – Viscosidade Rotacional à 135°C

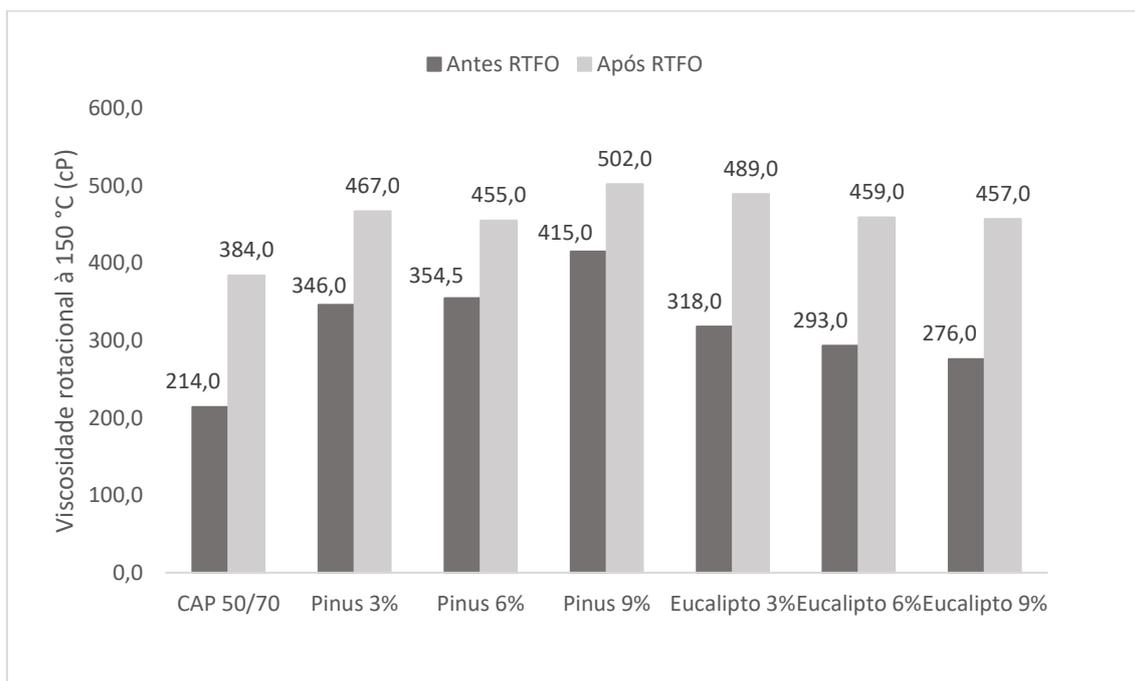


A Resolução ANP n° 19/2005 determina limites mínimos para os valores de viscosidade do ligante asfáltico em todas as temperaturas de ensaio, que a 135°C é de 274 cP. A metodologia SUPERPAVE também possui duas especificações, como o limite máximo à 135 °C de 3 Pa.s que corresponde a 3000 cP. Dessa maneira, todas as amostras atenderam as classificações. Para o CAP 50/70, observou-se uma viscosidade inferior aos ligantes acrescidos com lignina, isto é um indicativo de sua baixa viscosidade, ou seja, alta fluidez em comparação com os materiais modificados.

Ao analisar na condição antes do processo de envelhecimento, notou-se um aumento da viscosidade com o acréscimo dos teores de lignina em relação ao ligante puro. No entanto, ao comparar os dois tipos de lignina percebeu-se que a medida que eleva a quantidade de lignina Pinus a viscosidade aumenta ao contrário do que ocorre com a lignina Eucalipto que com o aumento do teor utilizado os valores de viscosidade diminuiram. Essa tendência já havia sido sinalizada no ensaio de FTIR, onde os picos das amostras sugerem esse comportamento por meio das quantidades de asfaltenos.

O aumento excessivo da viscosidade pode influenciar na trabalhabilidade do material, segundo Masce *et al.* (2017) valores elevados poderão provocar um revestimento não uniforme do agregado. E Yan *et al.* (2016) também explicam que viscosidades muito elevadas dificultam na trabalhabilidade e bombeamento durante a mistura com os agregados na construção de pavimentos. Para a temperatura de 150°C os resultados antes e após o envelhecimento à curto prazo estão ilustrados na Figura 40.

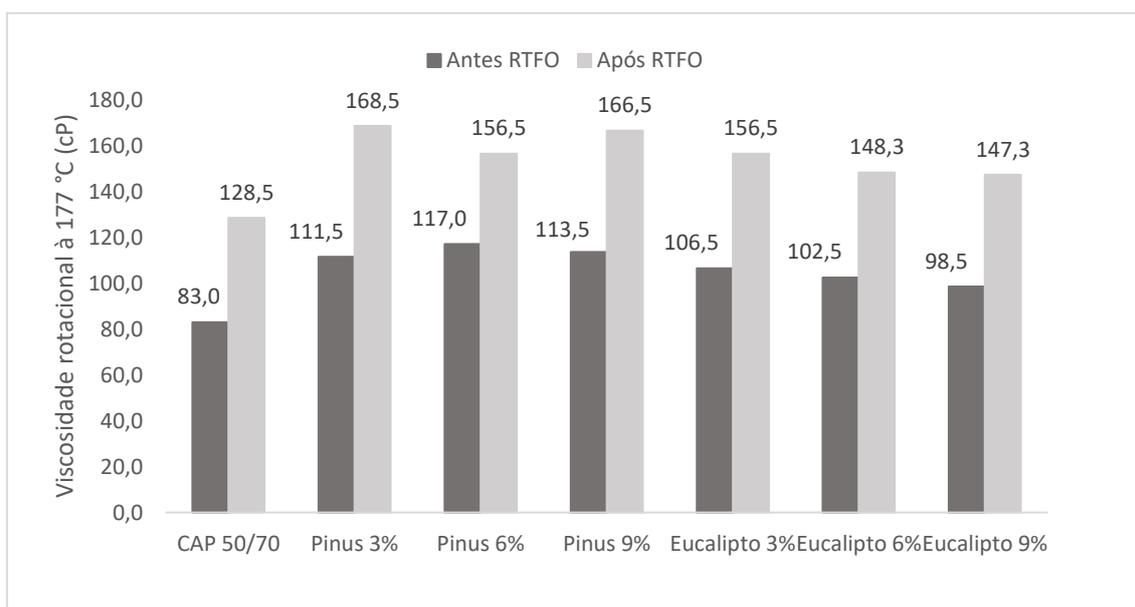
Figura 40 – Viscosidade Rotacional à 150°C



Conforme resultados obtidos para a temperatura de 150°C, as viscosidades continuaram apresentando a mesma tendência, acréscimo nas condições antes e após o envelhecimento quando comparado com o ligante puro. Quanto à Resolução ANP nº 19/2005, os valores das viscosidades novamente atenderam ao valor mínimo para a temperatura em questão que é de 112cP.

Os resultados da viscosidade à 177°C antes e após o processo de envelhecimento estão ilustrados na Figura 41.

Figura 41 - Viscosidade Rotacional à 177°C



O intervalo desejado para a viscosidade nessa temperatura de acordo com a ANP n°19/2005 é de 28-114 cP, dessa maneira todas as amostras enquadraram-se. Nessa terceira etapa do ensaio, os valores dos ligantes modificados convergiram, praticamente, para o mesmo valor em especial a lignina do tipo Pinus.

Comparando os ligantes antes e após o processo de envelhecimento à curto prazo, observou-se que o envelhecimento causou o aumento da viscosidade, como já era previsto. Alguns estudos (LAMONTAGNE *et al.* (2001), MASSON, PELLETIER E COLLINS (2001)) analisaram as propriedades físico-químicas do ligante asfáltico e as alterações na estrutura química, ocasionada pela adição de aditivos, chegando à conclusão que a oxidação térmica provoca mudanças no comportamento das estruturas alifáticas e aromáticas, formando grupos carbonilas.

As variações encontradas nos resultados dos dois tipos de lignina podem ser compreendidas pela diferença nas composições química existentes entre as espécies de coníferas (Pinus) e folhosas (Eucalipto). Segundo Silveira e Milagres (2009) a lignina proveniente do Eucalipto apresenta uma quantidade muito superior de grupos carbonilas em relação a lignina Pinus, podendo indicar uma melhor mistura do ligante asfáltico com o material oriundo da espécie Pinus, que também apresenta grupos hidroxila fenólicos na sua composição química que provoca a estabilização de radicais livres responsáveis pelo processo de oxidação (BATISTA, 2017).

De acordo com a metodologia SUPERPAVE a melhor viscosidade para a mistura concede ao ligante asfáltico capacidade de envolver todos os agregados. Gama (2016) justifica que viscosidades muito baixas podem provocar escorregamento da mistura asfáltica quando compactada pela ação dos rolos compactadores. Dessa maneira, é necessário definir as Temperaturas de Usinagem – TU e Temperaturas de Compactação – TC ideais que vão variar conforme o tipo de ligante asfáltico utilizado.

As TU's e TC's foram calculadas por um método tradicional que determina uma TU na qual o ligante tenha uma viscosidade rotacional de $0,17 \pm 0,02$ Pa.s e uma TC na qual apresente viscosidade rotacional de $0,28 \pm 0,03$ Pa.s. Os valores das TU's e TC's estão disponibilizados na Tabela 9.

Tabela 9 - Temperaturas de Usinagem e Compactação dos ligantes asfálticos puro e modificados

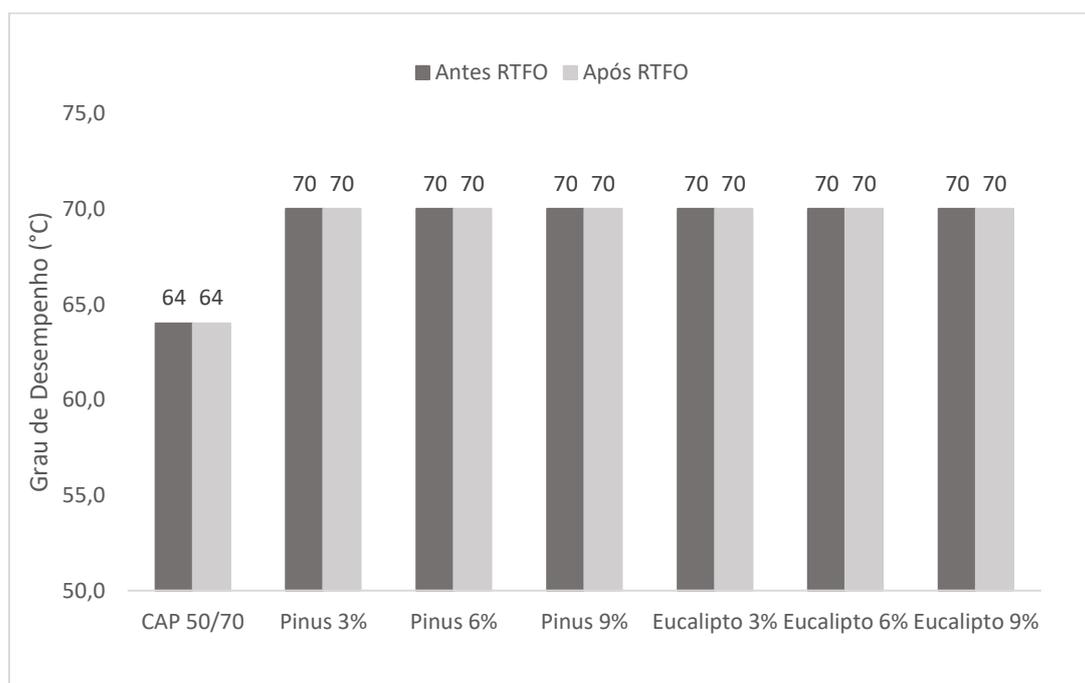
Temperaturas de Usinagem e Compactação						
	Usinagem °C			Compactação °C		
	Intervalo	Valor Médio	Intervalo	Valor Médio	Intervalo	Valor Médio
CAP 50/70	166	160	163	152	144	148
Pinus 3%	172	169	170	164	160	162
Pinus 6%	172	169	171	165	161	163
Pinus 9%	172	170	171	167	163	165
Eucalipto 3%	171	168	169	163	158	160
Eucalipto 6%	170	167	168	161	156	159
Eucalipto 9%	169	166	167	160	154	157

A norma DNIT - ME 385/1999 estabelece que, para ligante asfáltico modificado, a temperatura máxima de aquecimento não deve ser superior a 180°C, porém apesar dessa resolução não ser específica para o material incorporado com a lignina optou-se por tomá-la apenas como base para uma comparação dos resultados. Dessa maneira, os valores foram inferiores a temperatura máxima sugerida.

4.3.2 Grau de Desempenho - PG

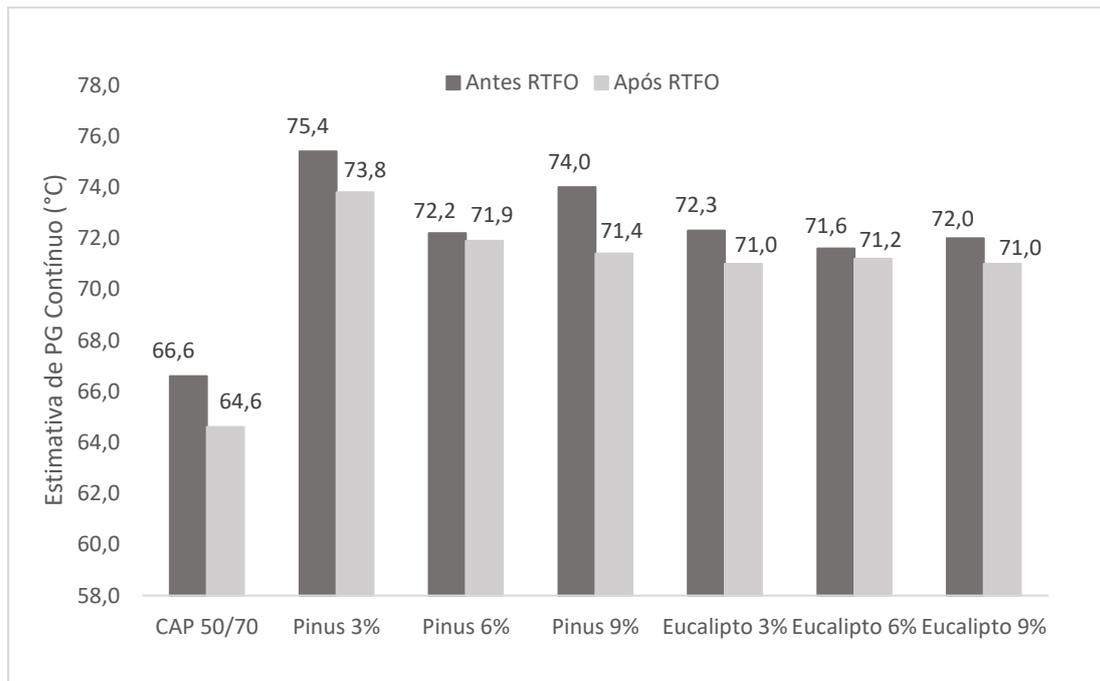
A Figura 42 apresenta as temperaturas de PG dos ligantes asfálticos avaliados. Os resultados mostraram que a adição da lignina aumentou a temperatura de PG em relação ao ligante puro.

Figura 42 – Grau de desempenho para os ligantes puro e modificado



O ensaio de PG também fornece a temperatura de falha dos ligantes, definida como a temperatura na qual o parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ atinge um valor menor que 1,0 kPa antes do processo de envelhecimento a curto prazo e um valor de 2,2 kPa após esse processo, segundo a especificação SUPERPAVE. Os valores obtidos da estimativa de falha são apresentados na Figura 43.

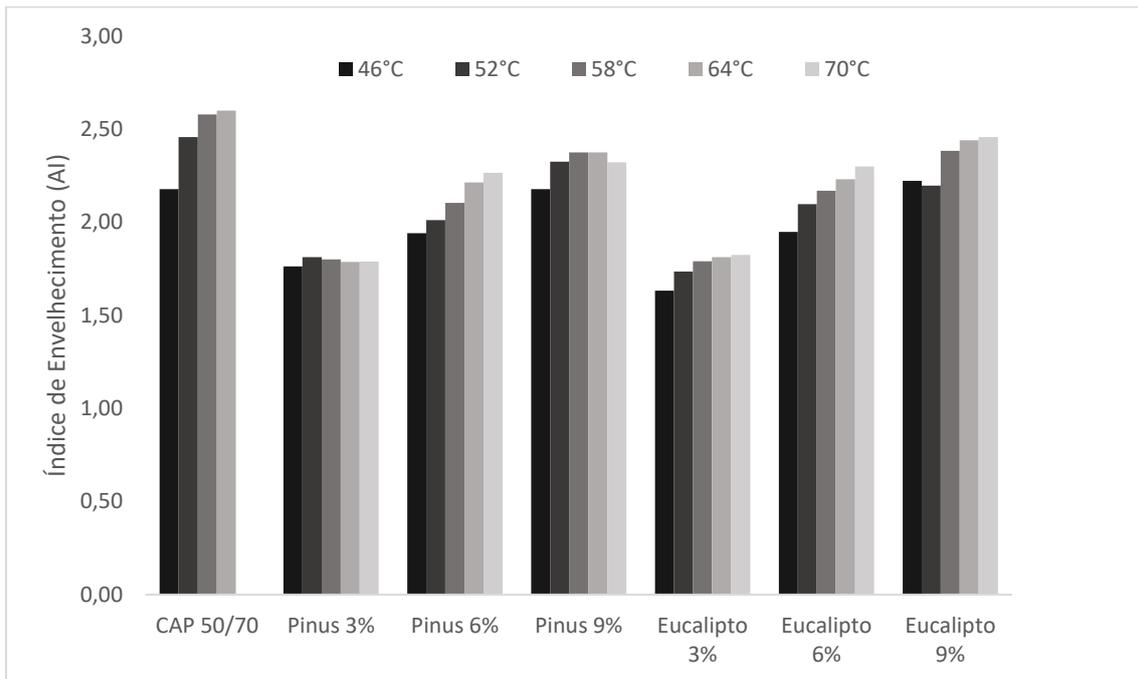
Figura 43 - Estimativa de temperatura de falha para os ligantes puro e modificados



Os resultados de todas as amostras mostraram que, de maneira geral, a adição de lignina ao ligante puro causou aumento das temperaturas de falha, o que ocorreu também após o procedimento de envelhecimento à curto prazo, indicando que o acréscimo do aditivo aumentou a resistência do material ao envelhecimento, no entanto, quando analisado os dois tipos diferentes de lignina as variações entre estas não foram significativas.

A Figura 44 apresenta os valores do índice de envelhecimento, “aging index” (AI) obtidos por meio da relação entre os parâmetros $G^*/\text{sen}\delta$ dos ligantes antes e após o procedimento de envelhecimento em estufa em RTFO.

Figura 44 - Índice de envelhecimento (AI)



A adição de lignina também foi benéfica com relação à oxidação ou volatilização dos componentes químicos do ligante. Os ligantes modificados apresentaram menores valores de AI quando comparados com o respectivo ligante de referência. Esse resultado corrobora o observado nos resultados dos ensaios empíricos (perda de massa, penetração retida, variação no ponto de amolecimento, IST), onde a adição de lignina reduziu a oxidação e a tendência ao envelhecimento do ligante asfáltico refletindo em menores custos de manutenção e maior vida útil da mistura asfáltica final. Isso ocorre, pois, a lignina, segundo Azafar *et al.* (2015), atua como antioxidante, o que significa que ela deve oxidar preferencialmente no lugar do ligante, podendo doar hidrogênio que reage com os radicais livres do ligante asfáltico evitando assim sua oxidação.

As Figura 45 e 46 ilustram o comportamento do módulo complexo de cisalhamento dinâmico, antes e após o procedimento em estufa RTFO, que além de ser um indicador da temperatura do grau de desempenho propriamente dito, representa a resistência à deformação em termos da elasticidade do ligante.

Figura 45 – Módulo de Cisalhamento Dinâmico antes do RTFO

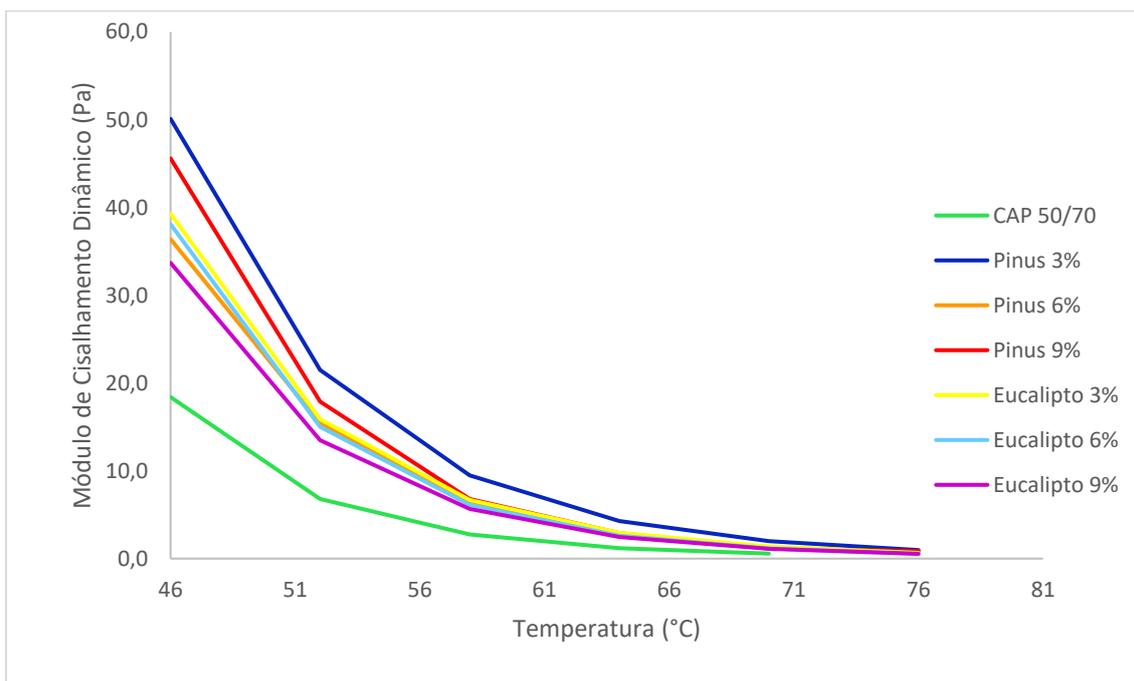
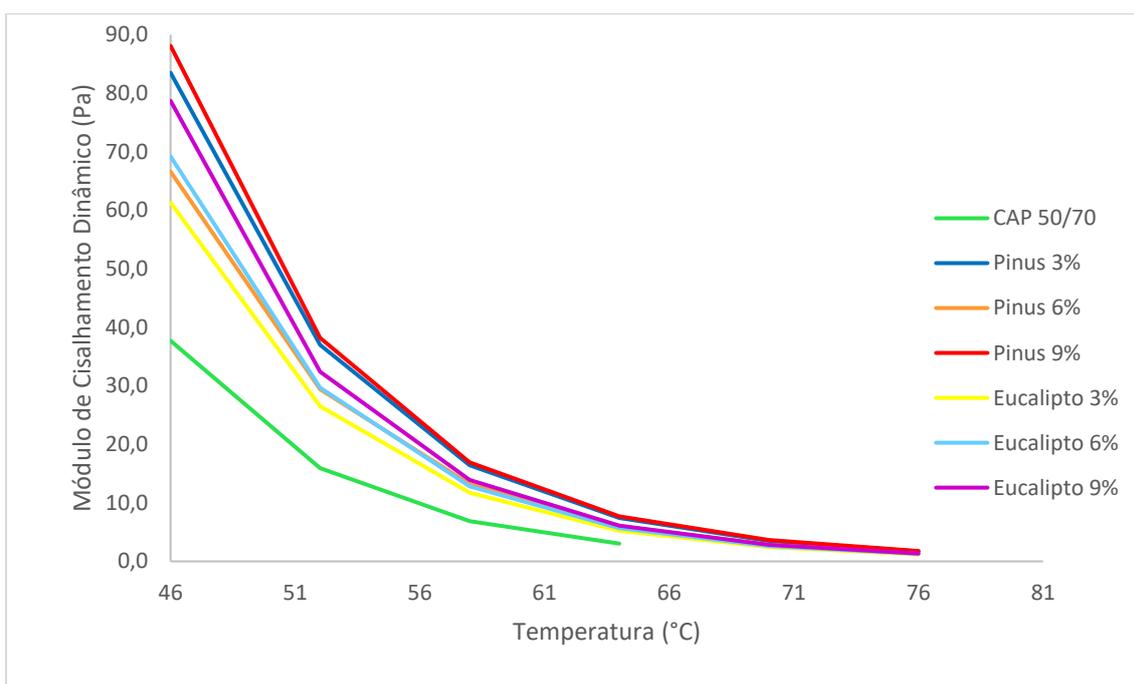


Figura 46 – Módulo de Cisalhamento Dinâmico após do RTFO



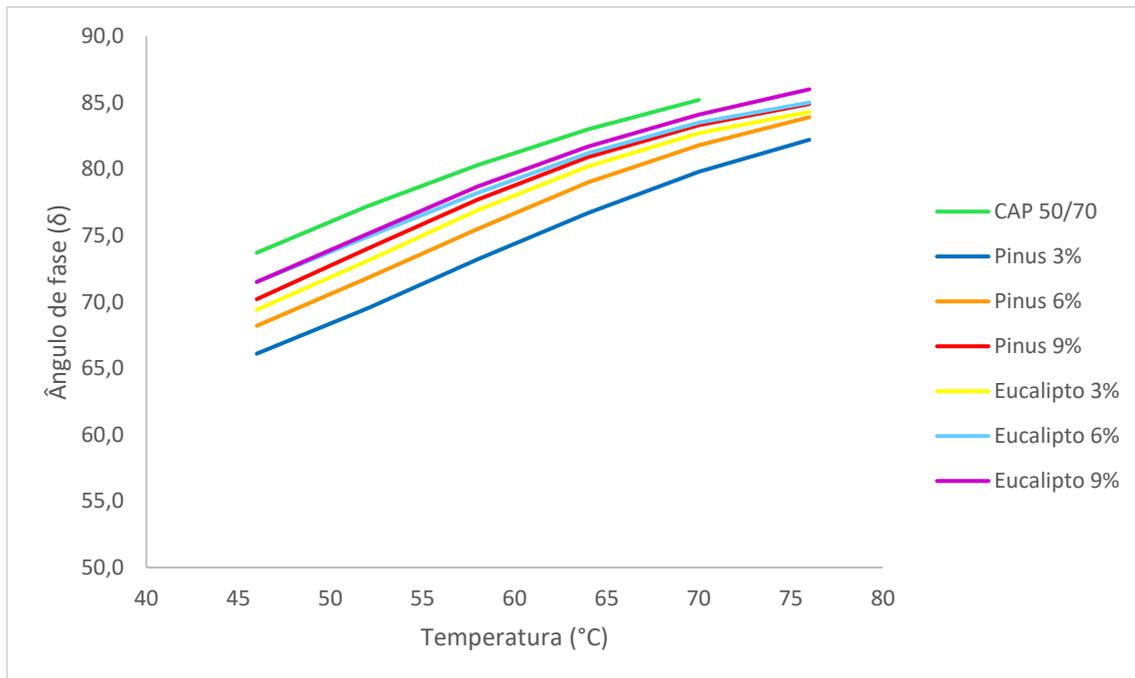
Analisando os resultados apresentados pelas Figura 45 e 46 foi possível relacionar diretamente módulo cisalhamento dinâmico com o parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$, tanto antes como após o processo de envelhecimento já que o desempenho dos valores é muito semelhante, devido ao $\text{sen}\delta$ ser bem próximo de 1 não provocando mudanças significativas nos resultados dos dois parâmetros supracitados.

Notou-se que nas duas condições os ligantes modificados apresentaram maior rigidez que o CAP 50/70. Antes do procedimento em estufa RTFO, a lignina Pinus, nos três teores, provocou aumento do parâmetro G^* superior que a lignina Eucalipto, aumentando a consistência do ligante, conseqüentemente sua rigidez e resistência à deformação. Todavia, o aumento da rigidez não necessariamente está relacionado a melhoria do desempenho do ligante em altas temperaturas. Gama (2016) e Nuñez *et al.* (2014) também chegaram a essa conclusão quando compararam o comportamento de amostras por meio de ensaios de PG e MSCR

O envelhecimento à curto prazo ocasionou uma variação maior na rigidez do ligante puro, mostrando uma maior resistência ao envelhecimento nos teores de 3% e 9% de lignina Pinus, e de forma mais moderada nos teores de lignina do tipo Eucalipto, no entanto, o parâmetro não seguiu uma tendência de aumento com a maior quantidade de aditivo utilizada na modificação.

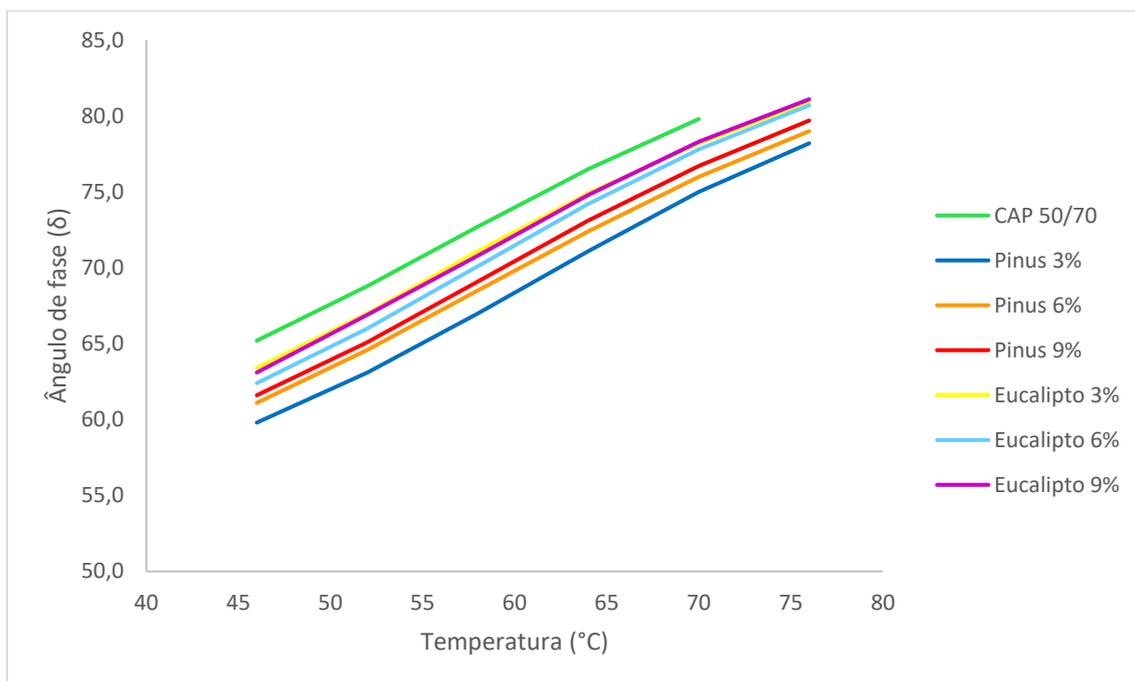
Wang & Derewecki (2013) observaram que a adição de lignina melhorou a resistência do ligante asfáltico em relação aos resultados de seus ensaios no DSR na alta temperatura, por meio do aumento do parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$. A Figura 47 ilustra os resultados para os ângulos de fase dos ligantes antes do envelhecimento.

Figura 47 - Ângulo de fase antes do RTFO.



Os ângulos de fase dos ligantes modificados por adição de lignina, representados na Figura 47, expressaram valores menores em relação ao do ligante puro e essa redução indicou uma melhora no comportamento elástico. Os resultados dos ângulos de fase dos ligantes após o envelhecimento estão ilustrados na Figura 48.

Figura 48 - Ângulo de fase após do RTFO.



Na Figura 48 todas as curvas apresentaram ângulo de fase inferiores à curva do ligante puro, com destaque para a curva referente ao teor de 3% da lignina Pinus que contrastou das demais e exibiu uma redução maior do ângulo de fase, indicando melhoria da resposta elástica, pois, sabe-se que a aproximação dos ângulos com 90° significa ligantes viscosos e com pouca, ou nenhuma, elasticidade.

Asukar *et al.* (2016) observaram que a adição de lignina provocou um aumento de elasticidade à baixas temperaturas, analisando o parâmetro do ângulo de fase antes do envelhecimento. Após o processo em estufa, sob as mesmas temperaturas as ligninas aumentaram significativa essa elasticidade, como também foi observado na presente pesquisa

Para verificar a influência benéfica exercida pela modificação do ligante com 3% de Pinus e Eucalipto em relação ao ligante asfáltico puro, antes e após o processo de envelhecimento a curto prazo os valores de Temperatura, Módulo de Cisalhamento Dinâmico e Ângulo de Fase foram estudados em gráficos de perspectiva 3D criados pelo software STATISTICA para análise do desempenho dos ligantes em relação a rigidez e elasticidade. As Figura 49 e 50 ilustram os resultados antes o processo de envelhecimento, respectivamente. A Figura 51 mostra a análise simultânea dos dados antes e após RTFO.

Figura 49 – Módulo de Cisalhamento Dinâmico x Ângulo de Fase x Temperatura antes RTFO

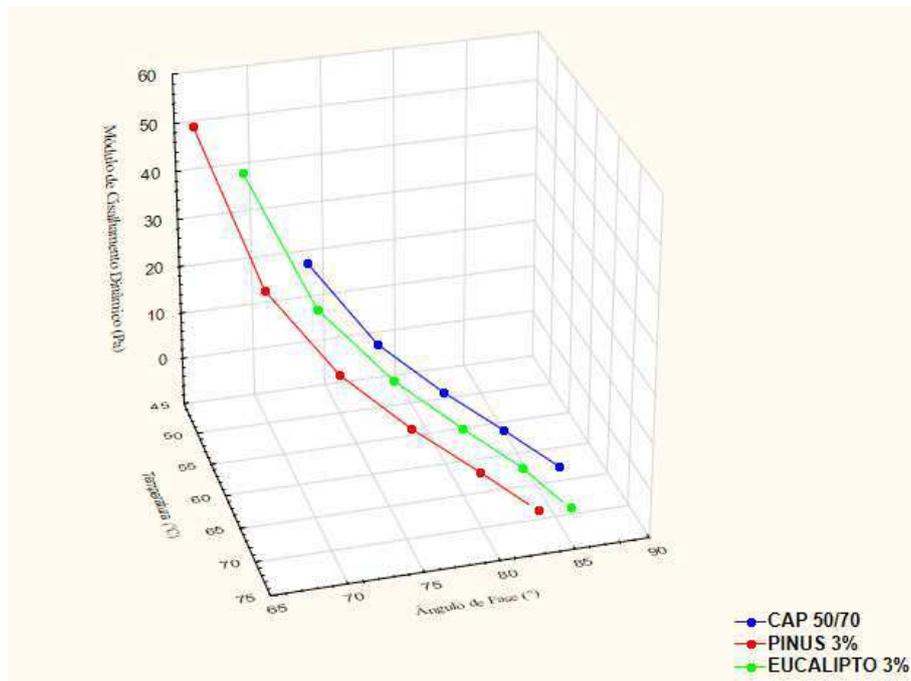


Figura 50 - Módulo de Cisalhamento Dinâmico x Ângulo de Fase x Temperatura após RTFO

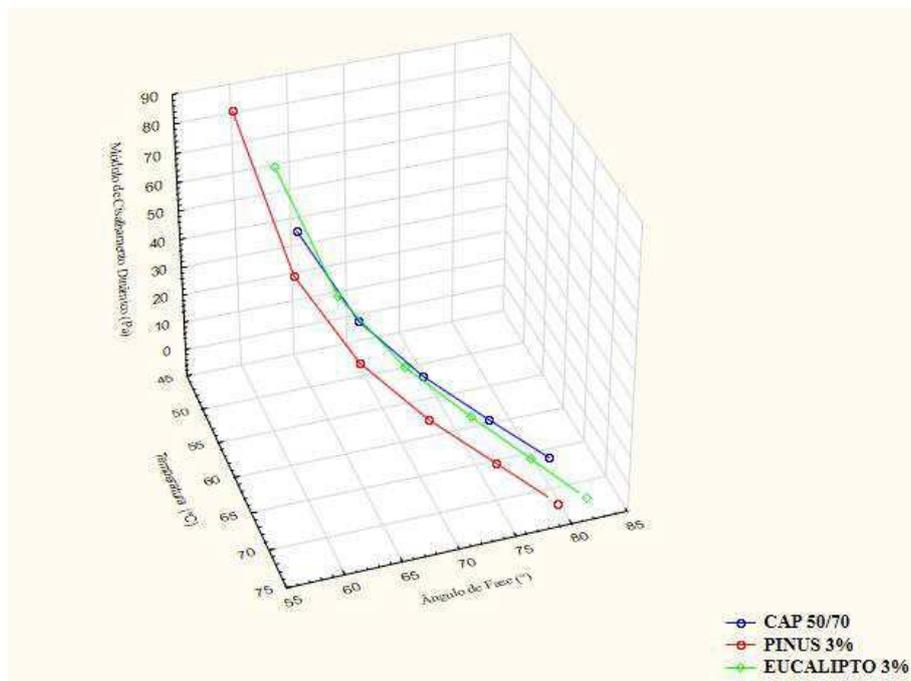
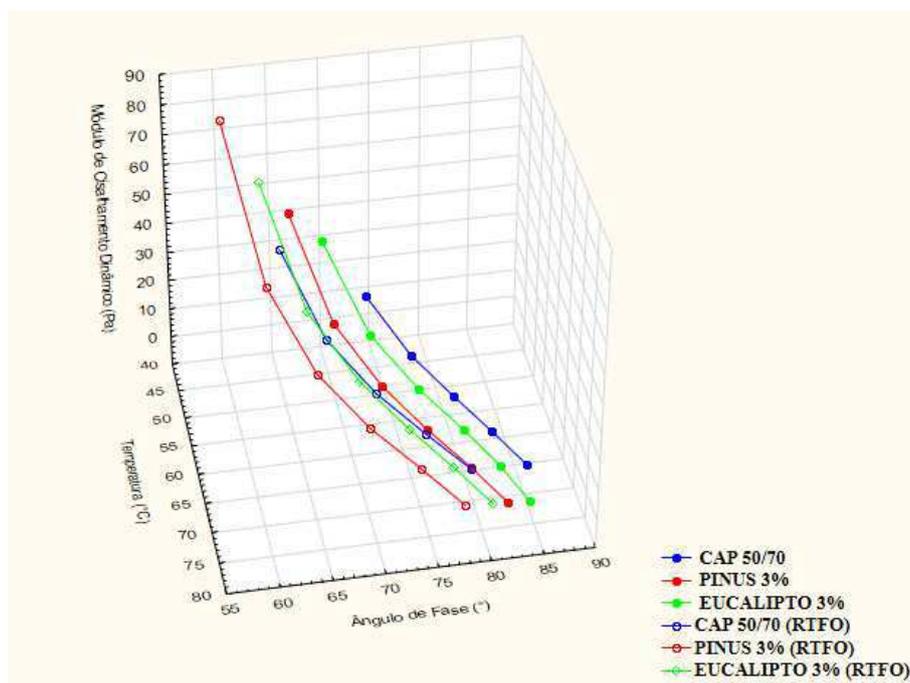


Figura 51 - Módulo de Cisalhamento Dinâmico x Ângulo de Fase x Temperatura

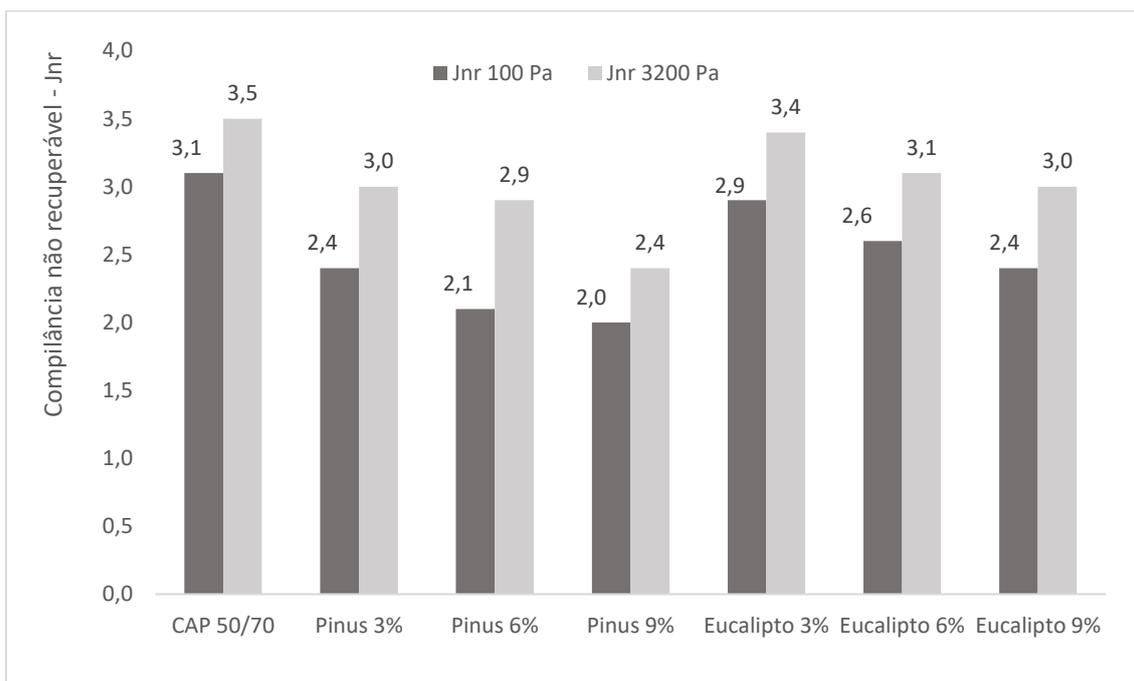


De acordo com os resultados obtidos, ao analisar o comportamento do Módulo de Cisalhamento Dinâmico x Temperatura, observou-se que para valores elevados de temperatura os ligantes apresentaram altos ângulos de fase e uma redução do módulo de cisalhamento dinâmico à medida que houve incremento da temperatura. Ao comparar os ligantes modificados com o puro antes RTFO, esses mostraram melhores respostas ao aumento da temperatura, indicando um aumento da rigidez e melhora da elasticidade, com destaque para o ligante modificado Pinus 3%. Quando analisados os resultados após o processo RTFO notou-se uma aproximação dos valores encontrados para o CAP 50/70 e o Eucalipto 3% e uma notória diferença para o Pinus 3% verificando que este apresentou uma maior resistência ao envelhecimento à curto prazo.

4.3.3 Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas - MSCR

Os resultados para o parâmetro de compliância não recuperável (J_{nr}) estão representados na Figura 52.

Figura 52 - Compliância não recuperáveis à 100 e 3200 Pa



D'angelo *et al.* (2007) explicam que o Jnr é usado na análise das propriedades reológicas de ligantes modificados submetidos à altas temperaturas, relacionando este parâmetro à deformação permanente do ligante. Valores elevados de Jnr indicam alta suscetibilidade do ligante à deformação permanente, enquanto que menores valores sugerem maior resistência do ligante a este defeito. Analisando a Figura 52 verificou-se que os ligantes modificados apresentaram uma pequena redução para compliância não recuperável quando comparados ao ligante puro. Apesar da baixa redução pode-se considerar um indicador positivo para a modificação com adição de lignina.

Para avaliação do volume de tráfego que o pavimento suporta a AASTHO M320 (2016) implementou uma classificação baseada no valor do Jnr à 3200 Pa: tráfego padrão, pesado, muito pesado e extremamente pesado. Os valores podem ser conferidos na Tabela 14.

Tabela 10 - Classificação de volume de tráfego baseado no valor de Jnr a 3200Pa.

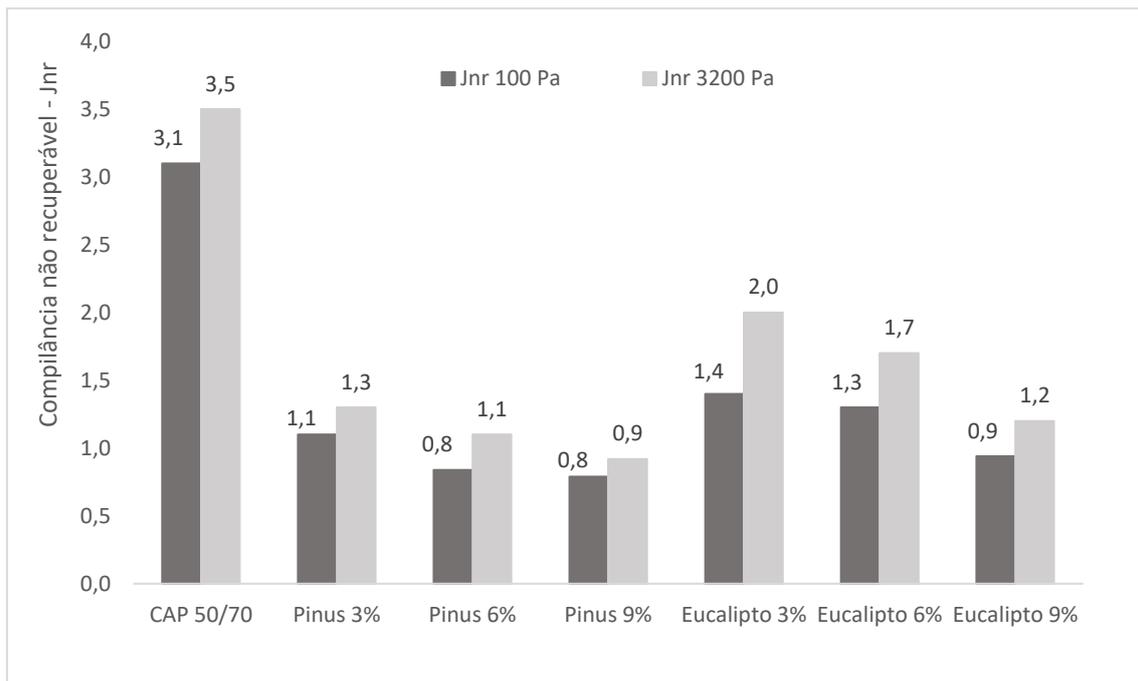
Propriedade	Máx.	Tipo de tráfego	Número de passadas de um eixo padrão
Jnr a 3200 Pa	4,0	Padrão (S)	< 10 milhões
	2,0	Pesado (H)	> 10 milhões
	1,0	Muito pesado (V)	> 30 milhões
	0,5	Extremamente pesado (E)	> 100 milhões

Fonte: AASTHO M320 (2016)

O ligante asfáltico puro 50/70 e todas os teores com modificação da lignina atenderam ao volume de tráfego padrão. Isso pode ser de certa forma justificado pelo caráter do próprio

ensaio ao considerar a temperatura máxima do PG, situação mais desfavorável que leva o material a um estado mais difícil de detectar o retorno elástico devido a característica fluida que o ligante apresenta nessa condição (SANTOS, 2017), e a qual os ligantes modificados obtiveram uma temperatura superior ao ligante puro. Dessa maneira, foi realizado o teste em todas as amostras na temperatura de PG do ligante asfáltico puro, 64°C. A Figura 53 ilustra os resultados obtidos nessa condição.

Figura 53 - Compliância não recuperáveis à 100 e 3200 Pa à 64°C



De acordo com essas condições de ensaio, a avaliação do tráfego a que estes teores de ligantes poderiam suportar segundo a AASHTO M320 verificou-se que todos os teores, com exceção do Pinus 9%, possuíam Jnr entre os limites de $1,0 \text{ kPa}^{-1}$ e 2 kPa^{-1} , desta forma estariam classificados a suportar tráfego pesado (S). Para a amostra Pinus 9% a classificação seria de um tráfego muito pesado (V).

Sobreiro (2014) aborda à diferença percentual entre as compliâncias não-recuperáveis a 100 Pa e a 3.200 Pa (Jnr,diff) e cujo limite não deve ultrapassar 75%, pois dessa maneira é garantido que o material não seja altamente sensível a alterações nos níveis de tensão e propensos ao surgimento de deformações permanentes. Assim, os percentuais encontrados estão ilustrados na Figura 54 para o teste realizado na temperatura de PG das amostras e na Figura 55 para aquele ensaiado à temperatura de 64°C.

Figura 54 - Diferença percentual - Jnr,diff

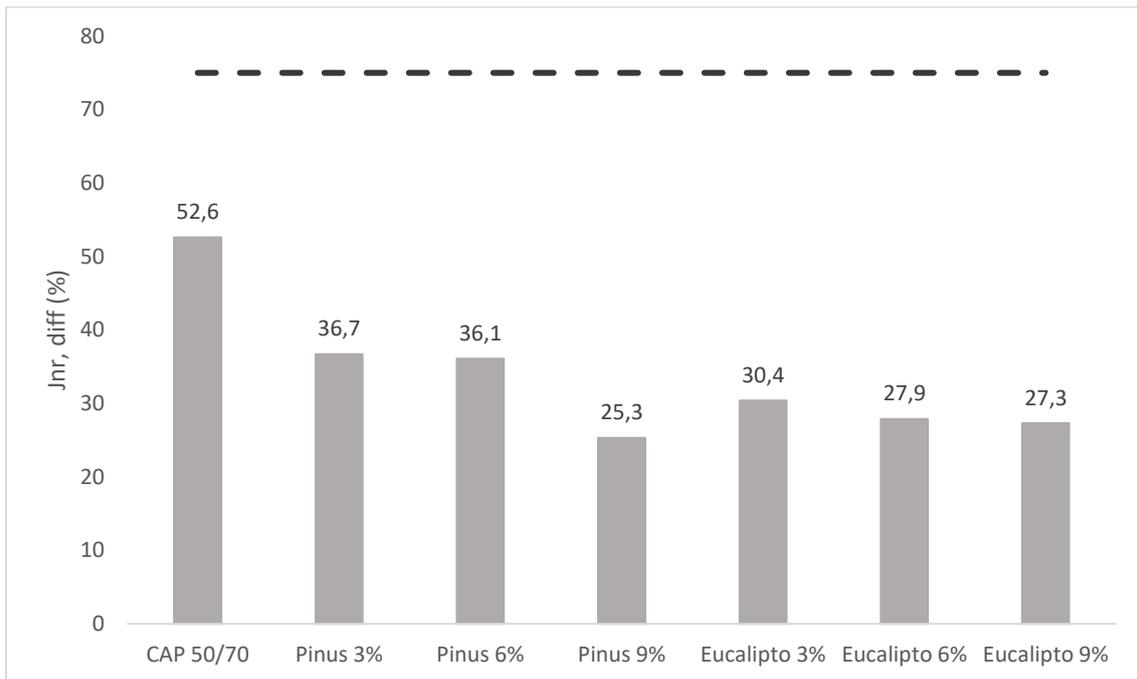
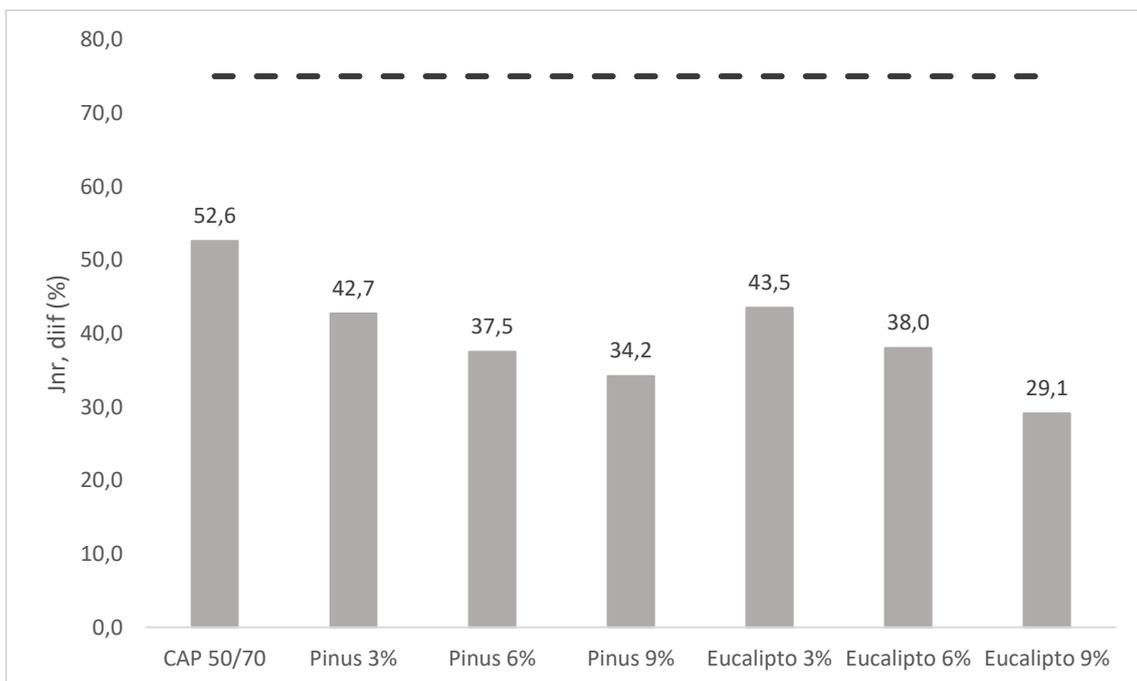


Figura 55 - Diferença percentual - Jnr,diff à temperatura de 64°C

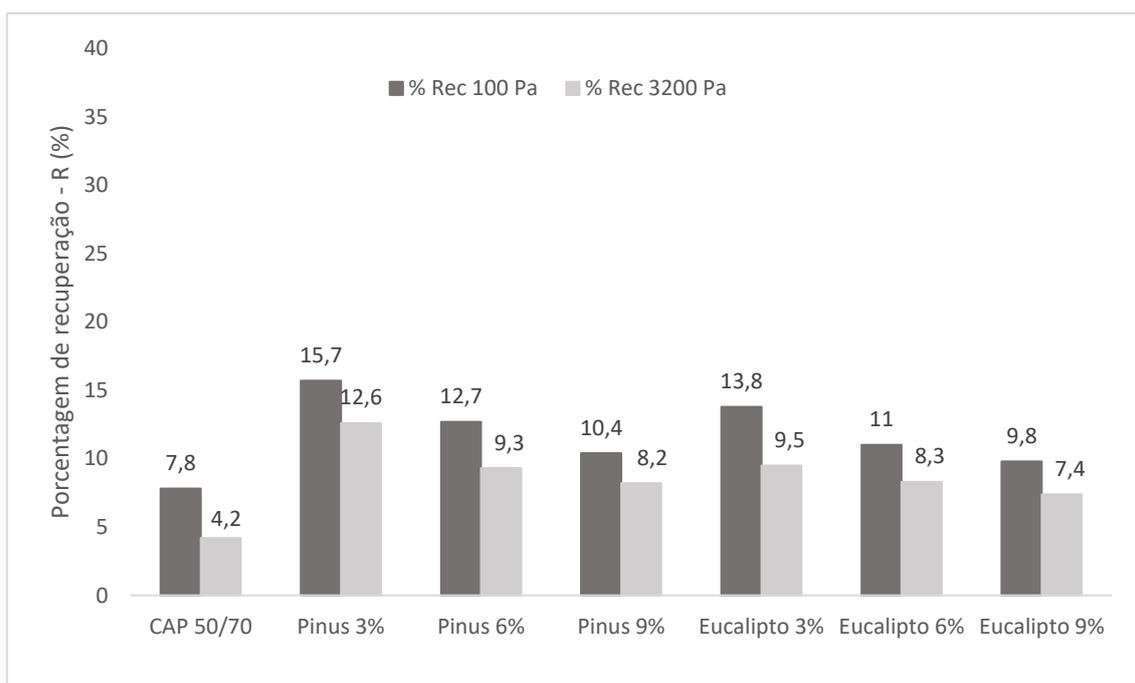


Os resultados mostraram valores muito inferiores ao limite citado, revelando-se ligantes mais resistentes às solicitações à medida que se acrescentaram teores de lignina mais elevados. Quando analisado o uso dos dois tipos de lignina, percebeu-se uma sensibilidade um pouco menor para o do tipo Pinus. Portanto, pode-se inferir que maiores teores lignina são os mais indicados para reduzir o Jnr,diff, contanto que os elevados teores destes componentes não levem

o ligante a gelificar, pois, sendo assim, a modificação não seria benéfica quanto à sensibilidade diante de mudanças de tensões (DUARTE,2018).

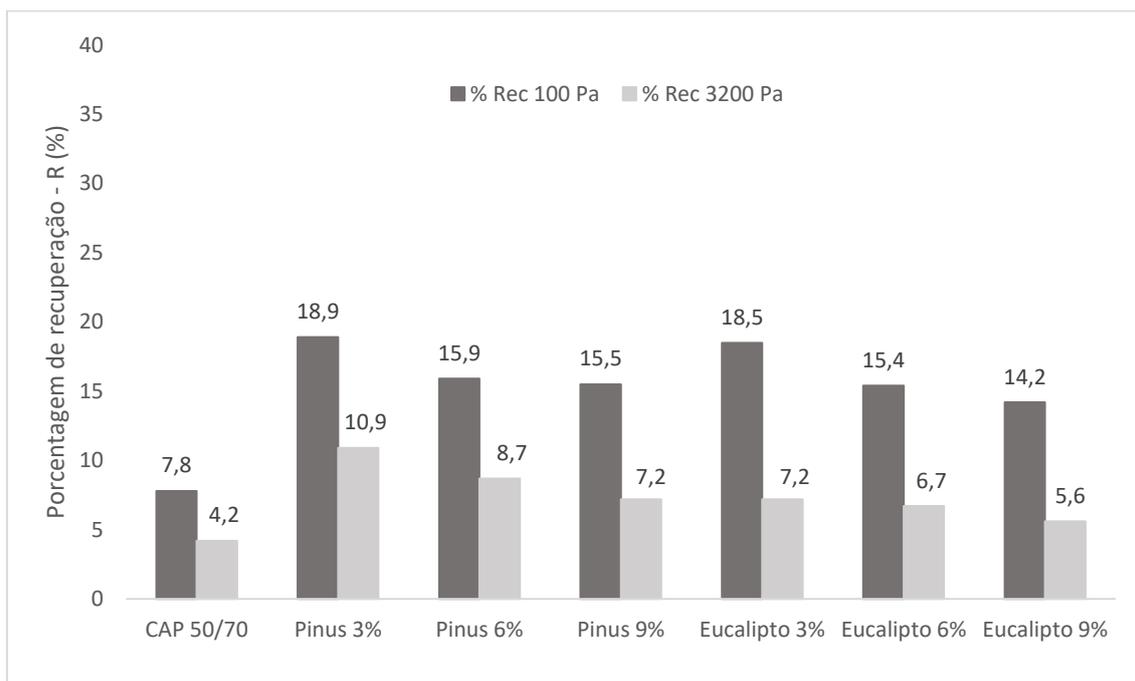
Outro parâmetro estudado por meio do ensaio de MSCR é a percentagem de recuperação da amostra durante o tempo de 9 segundos após a aplicação de carga para os ciclos de tensão de 100Pa e 3200 Pa que indica a capacidade de retorno elástico que a amostra após submetida a esses períodos de tensão e relaxamento A Figura 56 apresenta os resultados com o CAP 50/70 e os ligantes modificados.

Figura 56 - Percentagem de recuperação à 100 e 3200 Pa.



Domingos e Faxina (2015) defendem que maiores percentagens de recuperação indicam que o ligante asfáltico pode recuperar uma parcela maior de sua deformação total ao final de cada ciclo de carga-descarga, o que favorece a resistência do material a deformação permanente. A partir da Figura 56, constatou-se que os ligantes modificados, além de terem reduzido o Jnr, também obtiveram recuperações elásticas maiores que o ligante puro, indicando que a lignina e o ligante podem formar um mástique asfáltico com características mais elásticas do que o ligante sem modificação. Assim como para os outros parâmetros foram obtidos resultados no ensaio realizado à temperatura de 64°C, a Figura 57 mostra os valores de percentagem de recuperação para o teste nestas condições.

Figura 57 - Porcentagem de recuperação à 100 e 3200 Pa à temperatura de 64°C

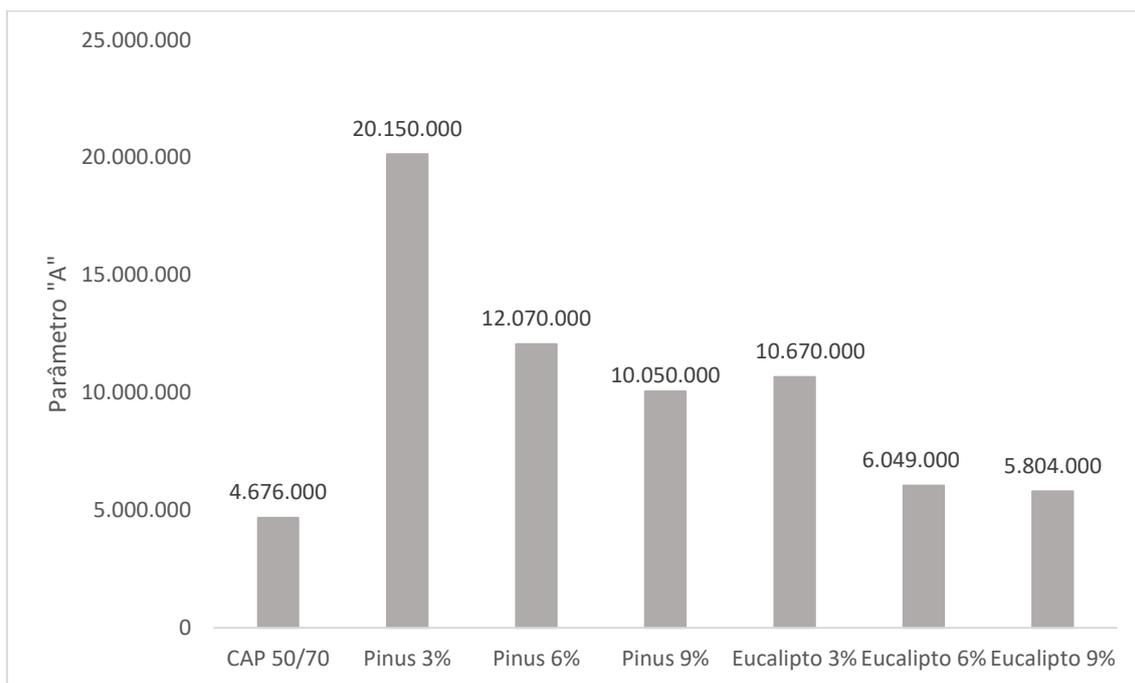


A incorporação de lignina ao ligante e o aumento do parâmetro de elasticidade, significa dizer que, esse polímero natural de alguma forma melhorou as interações existentes no ligante asfáltico. O teor que atingiu maior recuperação elástica foi o de 3% para os dois tipos de lignina. De acordo com a FHWA (2010) para as compliâncias não recuperáveis, devem haver percentagens de recuperação média mínimas a serem alcançadas com o objetivo de alcançar os requisitos de bom desempenho preconizados pelo órgão. Para o CAP 50/70, verificou-se pelas compliâncias recuperáveis serem superiores a 2 kPa^{-1} , onde os ligantes possuem faixa não recuperável muito elevada, não existe classificação de %Rec. mínimo.

4.3.4 Varredura Linear de Amplitude de Deformação - LAS

Na Figura 58 estão apresentados os resultados do parâmetro “A” obtidos para cada amostra ensaiada.

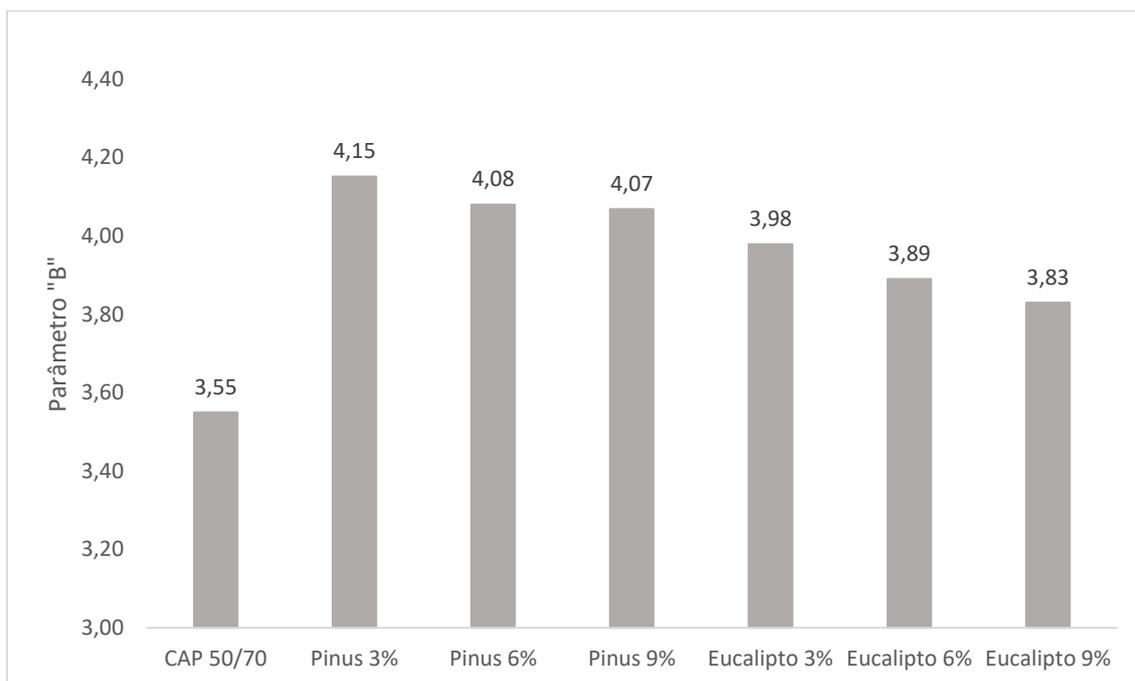
Figura 58 - Parâmetro "A" obtido no ensaio LAS.



Dado que o parâmetro A está relacionado à mudança da integridade do material provocada pelo dano acumulado, valores maiores de A significam dizer que a amostra manteve sua integridade inicial. Desta maneira, pode-se analisar que o teor de CAP 50/70 com 3% de lignina do tipo Pinus apresentou integridade da amostra muito superior comparando ao ligante puro que em percentagem foi um aumento de 330%. Os demais teores de lignina Pinus também obtiveram aumentos superiores a 100%, em torno de 158% e 115% para as quantidades de 6 e 9%, respectivamente. Ao analisar os dois tipos de lignina os valores encontrados para o tipo Eucalipto apresentaram uma redução significativamente alta em comparação ao tipo Pinus, no entanto obtiveram aumentos representativos em relação ligante puro, em torno de 128%, 30% e 25% para a sequência de teores, 3%, 6% e 9%.

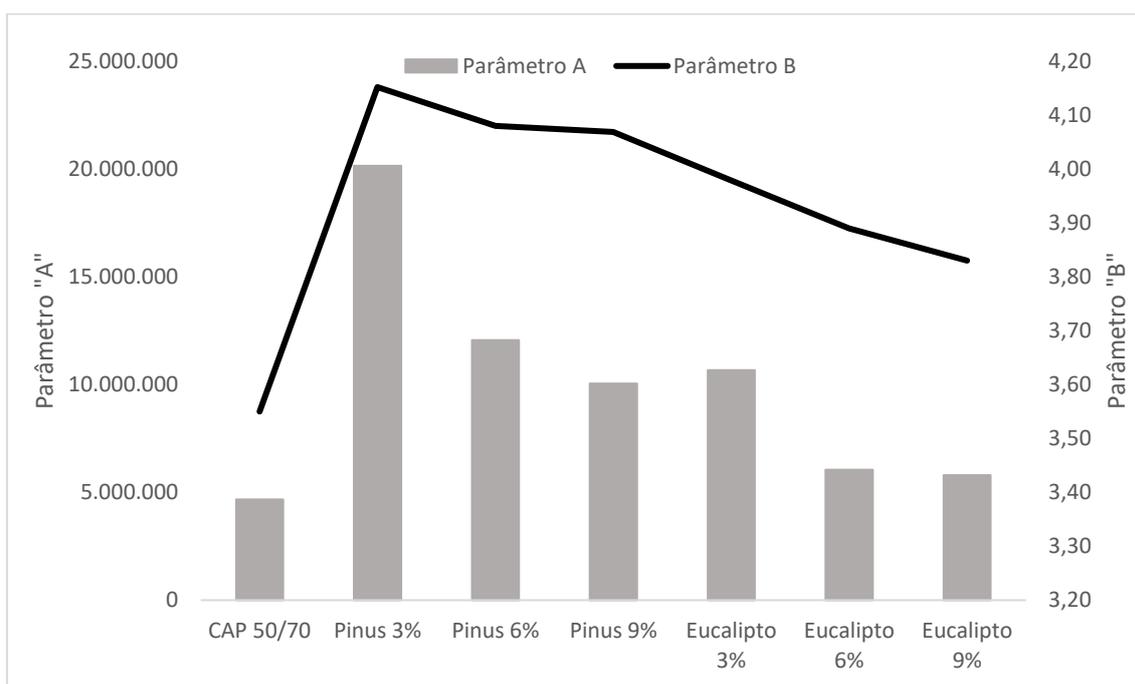
Na Figura 59 estão ilustrados os valores do parâmetro "B" obtidos para cada amostra ensaiada. Para Kodrat *et al.* (2007) maiores valores absolutos desse parâmetro indicam que a vida de fadiga do material decresce a uma taxa maior quando a amplitude de deformação aumenta, do mesmo modo, menores valores absolutos de "B" indicam que a vida de fadiga do ligante decresce a uma taxa menor quando a amplitude de deformação aumenta.

Figura 59 - Parâmetro "B" obtido no ensaio LAS.



A análise do parâmetro B, que está relacionado à inclinação da reta da frequência versus módulo de armazenamento (G'), demonstrou que a modificação do ligante asfáltico com lignina aumentou os valores de "B", indicando aumento da sensibilidade à variação do nível de deformações no ligante asfáltico apesar de ter garantido maior resistência ao dano, o que não é positivo para os ligantes asfálticos já que indica maior suscetibilidade a deformações sob variações de temperaturas. A Figura 60 apresenta uma correlação entre a variabilidade dos parâmetros "A" e "B" com o objetivo de verificar a influência no comportamento desses parâmetros simultaneamente.

Figura 60 - Relação entre os valores dos parâmetros "A" e "B".



Com o aumento do teor de lignina, o parâmetro "A" aumentou com destaque para a alta variação entre os valores Pinus e Eucalipto. Já o parâmetro "B" diminuiu com a maior quantidade de aditivo incorporado, porém todas as amostras com valores superiores ao do CAP 50/70 e em relação aos dois tipos de lignina não houve uma mudança acentuada entre a Pinus e Eucalipto. Dessa maneira concluiu-se que o aumento desses componentes induz positivamente na melhora da integridade do ligante diante do acúmulo de danos, no entanto influenciam negativamente na melhoria da sensibilidade do ligante ao aumento da amplitude de deformações.

Por meio do princípio do dano contínuo viscoelástico (VECD) é permitido a elaboração de um modelo de fadiga que proporciona obter informações sobre o comportamento do ligante asfáltico com relação ao dano em temperaturas intermediárias, para uma ampla faixa de deformações e de ciclos de carregamentos (HINTZ, 2012). Pode-se dizer que o número de ciclos até a falha (N_f) está relacionado ao volume de tráfego suportado pelo material em função das deformações aplicadas, que são um indicador da estrutura do pavimento, ou das deformações admissíveis no pavimento. Isto representa as condições que o material pode ser submetido, segundo Nuñez *et al.* (2014).

Como forma de estabelecer uma relação da vida de fadiga do ligante no ensaio LAS com parâmetros de campo, Teymourpour e Bahia (2014) propuseram calcular o parâmetro N_f em diferentes níveis de deformação. As Figura 61 e 62 apresentam a estimativa da vida de

fadiga com o ligante asfáltico puro modificado com lignina Pinus e Eucalipto, respectivamente, obtidas nas análises do dano contínuo viscoelástico (VECD) a temperatura de 25°C.

Figura 61 - Estimativa da vida de fadiga para os ligantes puros e modificados com lignina Pinus

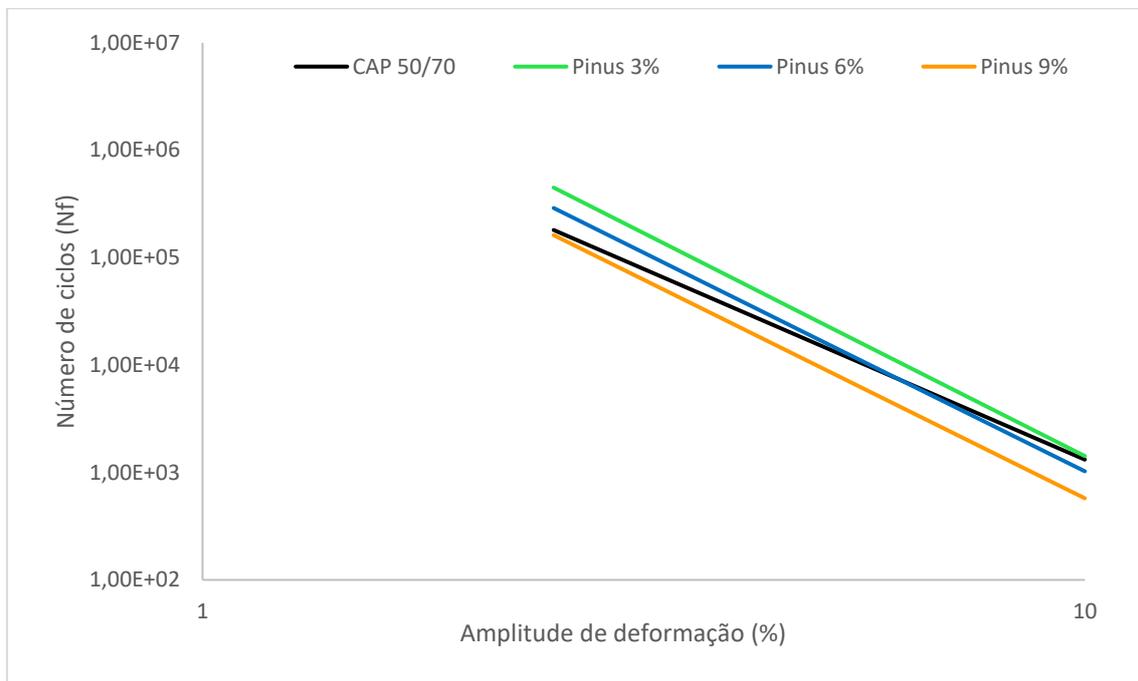
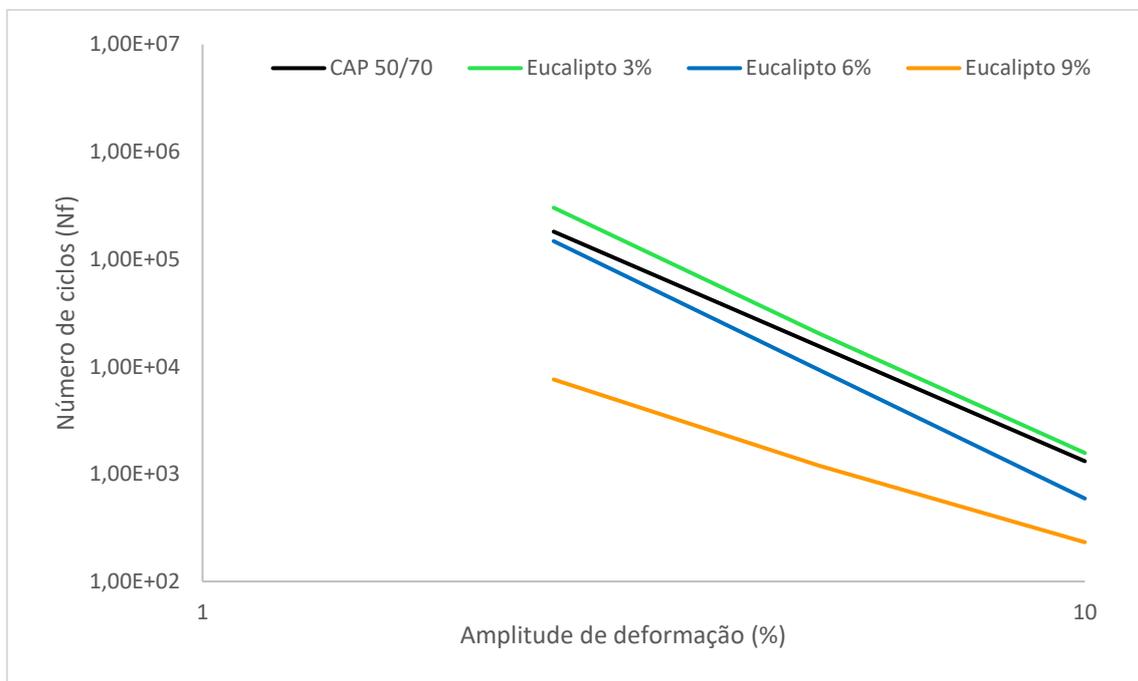


Figura 62 - Estimativa da vida de fadiga para os ligantes puros e modificados com lignina Eucalipto



De acordo com as Figura 61 e 62, notou-se que apenas os teores de 3% apresentaram curvas superiores ao ligante puro em todas as amplitudes de deformação, com destaque maior para o tipo Pinus onde já era esperado esse comportamento, uma vez que esta mesma amostra forneceu maior integridade ao material para diferentes níveis de deformação. Para a amostra

6% Pinus, ao comparar com o CAP 50/70, ela possui valores superiores a baixos níveis de deformação e o inverso quando essa amplitude aumenta. Os demais teores, se mostraram com valores inferiores ao ligante asfáltico puro, com ressalta para a modificação com 9% de lignina Eucalipto que apresentou valores muito reduzidos.

Segundo Nascimento (2015), níveis baixos de deformação em torno de 3% representam pavimentos com baixos níveis defletoométricos, cujo comportamento se assemelha ao de um pavimento rígido, enquanto que altos níveis de deformação, representam pavimentos com altos níveis defletoométricos, cujo comportamento se assemelha ao de um pavimento flexível. Na Tabela 11 encontram-se os valores para todas as amostras ensaiadas.

Tabela 11 - Valores estimados para vida de fadiga dos ligantes puro e modificados

Amplitude de deformação (%)	2,5	5,0	10,0
CAP 50/70	180769	15433	1318
Pinus 3%	449019	25266	1422
Pinus 6%	289734	17245	1026
Pinus 9%	161945	9647	575
Eucalipto 3%	301943	20359	1573
Eucalipto 6%	147386	9345	592
Eucalipto 9%	7595	1195	232

Por fim, a análise da resistência ao dano de ligantes asfálticos por meio do princípio do dano contínuo viscoelástico (VECD) demonstrou que existe uma forte dependência entre a resistência à fadiga dos ligantes asfálticos e o nível de deformação, como foi observado por Gama (2016) e Singh *et al.* (2017).

5 CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios físicos mostraram que os ligantes modificados com a lignina apresentaram menor penetração, maior ponto de amolecimento e menor susceptibilidade ao envelhecimento à curto prazo, mostrando suportar maiores temperaturas em campo e contribuindo de maneira positiva na resistência a deformação.

A análise das propriedades químicas por meio do ensaio do FTIR indicou reduções nos teores de asfaltenos e predomínio da presença dos maltenos, fazendo com que os ligantes modificados apresentem melhores repostas elásticas. As maiores transmitâncias do ligante asfáltico puro indicaram que a modificação possui uma propriedade antioxidante contribuindo para retardar o envelhecimento, impedito a formação de asfaltenos, que poderiam elevar excessivamente a rigidez do ligante tornando-o frágil.

A reologia dos ligantes modificados mostrou que a incorporação da lignina aumentou a viscosidade do ligante. Estes também, atingiram maiores temperaturas de falha no grau de desempenho onde não ocorreu alterações após o procedimento RTFO corroborando com as características antioxidantes da lignina. Diante dos resultados da pesquisa, a modificação do CAP 50/70 com lignina foi benéfica pois retardou envelhecimento e enrijecimento demasiado do material, resultados observados nos ensaios de MSCR e LAS, melhorando sua resistência quanto à deformação permanente e à fadiga.

Baseado nas análises físicas, químicas e reológicas realizadas foi possível validar a hipótese testada neste estudo. De forma geral, a incorporação da lignina indicou-se como uma alternativa viável com relação ao ligante asfáltico 50/70 do ponto de vista reológico, pois atribuiu a este uma maior vida útil e propriedades reológicas superiores ao ligante puro. Pode ser viável também ponto de vista ambiental tendo em vista os problemas que o descarte incorreto desse resíduo da indústria de papel e celulose pode acarretar ao meio-ambiente, e do ponto de vista econômico já que agrega valor a esse resíduo das indústrias de papel e celulose. A adição de lignina no teor de 3% destacou-se, mostrando ser o meio mais eficaz de incorporação desse aditivo ao ligante asfáltico.

Portanto a incorporação de lignina em ligantes asfálticos proporcionou benefícios como diminuição da deformação permanente, aumento da vida de fadiga, e ainda forneceu ao ligante, menor susceptibilidade ao envelhecimento precoce à curto prazo, mas ainda existem algumas lacunas que necessitam ser preenchidas para o emprego desta modificação, e encontram-se sugeridas no final do capítulo.

5.1 Sugestões para pesquisas futuras

De acordo com os resultados encontrados, e com a finalidade de aprofundamento desta pesquisa, são feitas as seguintes sugestões de estudo nesta área:

- Verificar, por meio de outros ensaios químicos, a influência do tipo de lignina na modificação do ligante asfáltico convencional;
- Expor os ligantes asfálticos a raios ultravioletas por períodos variados e analisar as alterações nas características químicas e reológicas durante o envelhecimento;
- Utilizar ligantes distintos do usado nesta pesquisa buscando avaliar a interação dos diferentes tipos de lignina com ligantes de composição química diferente.
- Analisar as propriedades mecânicas das misturas asfálticas utilizando um ligante asfáltico modificado com lignina, empregando os dois tipos de lignina, Pinus e Eucalipto;
- Estudar o emprego da lignina como filler na mistura asfáltica;
- Realizar uma análise de custo da incorporação desse material no ligante ou diretamente na mistura asfáltica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASUKAR, S. D.; BEHL, A.; GUNDALIYA, P. J. Utilization of Lignin as an Antioxidant in Asphalt Binder. **International journal of innovative research in technology**, IJIRT, v. 2, n. 12, p. 198-207, 2016.

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS – **AASHTO T 313**: Standard Method of Test For Determining The Flexural Creep Stiffness Of Asphalt Binder Using The Bending Beam Rheometer (BBR). Washington, DC. 2010.

_____. **AASHTO M 320**: Standard specification for performance-graded Asphalt Binder. Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, DC. 2010.

_____. **AASHTO TP 101**: Standard method of test for estimating fatigue resistance of asphalt binders using the linear amplitude sweep. Washington, DC. 2012.

_____. **AASHTO TP 70**. Standard Method of Test for Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR). Washington, DC. 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – **ASTM D6816 – 11**: Standard Practice for Determining Low-Temperature Performance Grade (PG) of Asphalt Binders. West Conshohocken, PA, 2016.

_____. **ASTM D6373-16**: Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder. West Conshohocken, PA, 2016.

_____. **ASTM D7405-15**: Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer. West Conshohocken, PA, 2015.

_____. **ASTM D2493 – 16**: Standard Practice for Viscosity-Temperature Chart for Asphalt Binders, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

AIREY, G. D. **Rheological Characteristics of Polymer Modified and Aged Bitumens**. Thesis. Department of Civil Engineering. University of Nottingham. 1997.

AIREY, G. D. Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens. **Fuel**, v. 82(14). p 1709–1719, 2003.

ANP N° 19. **Regulamento Técnico para Realização dos Investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento e Elaboração do Relatório Demonstrativo**. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2005.

ASPHALT INSTITUTE. **Superpave mix design**. Superpave Series No. 2 (SP-2), 3. ed., 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15235**: Materiais asfálticos – Determinação do efeito do calor e do ar em uma película delgada rotacional. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR 15184**. Materiais Betuminosos – Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando viscosímetro rotacional. São Paulo, 2004.

ASSUMPCÃO, R. M. V.; PINHO, M. R. R.; CAHEN, R.; PHILIPP, P. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. São Paulo: Departamento de Divulgação do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A., p. 169-319. 1988.

AZARHOOSH, A. R., NEJAD, F. M., & KHODAILI, A. **Using the Surface Free Energy Method to Evaluate the Effects of Nanomaterial on the Fatigue Life of Hot Mix Asphalt**, 28(10), p. 1–9. 2015.

BAHIA, H. U. Characterization of modified asphalt binders in Superpave mix design. NCHRP Report 459. **Transportation Research Board**, Washington, D.C. 2001.

BASSA, A. G. M. C.; SILVA JUNIOR, F. G.; SACON, V. M. Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft através do Processo Lo-Solids®. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 75, p. 19-29, 2007.

BATISTA, K. B. **Desenvolvimento de Ligantes Asfálticos Modificados com Lignina como Aditivo Antienvelhecimento**. 2017. 113 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG. 2017.

BELGACEM, M. N.; BLAYO, A.; GANDINI, A. Organosolv lignin as a filler in inks, varnishes and paints. **Industrial Crops and Products**, v. 18, n. 2, p. 145-153, 2003.

BERNUCCI, L. B., L. M. G. MOTTA, J. A. P. CERATTI, E J. B. SOARES. **Pavimentação asfáltica - formação básica para engenheiros**. Rio de Janeiro: ABEDA, 2007.

BOCCI, M; CEMI, G. **The ultraviolet radiation in short and long term aging bitumen**. Proceedings of Euroasphalt, Eurobitumen Congress. 2000.

BOTARO, V. R.; CASTRO, S. R.; JUNIOR, F. R.; CERANTOLA, A. E. Obtenção e caracterização de blendas de asfalto CAP 20, modificado com poliestireno reciclado, resíduos de pneu e lignina organosolv. **REM: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 59, n. 1, p. 117-122, 2006.

BRINGEL, R. M. **Estudo Químico e Reológico de Ligantes Asfálticos Modificados por Polímeros e Aditivos**. 2007. 174 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

BULATOVIC, V. O.; REK, V.; MARKOVIC, J. Rheological Properties of Bitumen Modified with Ethylene Butylacrylate Glycidylmethacrylate. **Polymer Engineering & Science**, v. 54, n. 5, p. 1056–1065, 2014.

CARDOSO, M.; GONÇALVES, C. R. S.; OLIVEIRA, E. D.; PASSOS, M. L. A. **Caracterização do licor negro de eucalipto de indústrias brasileiras**. Congresso Iberoamericano de Investigación en celulosa y papel, CIADICYP, Puerto Iguazú, 2000.

CASTILLO, S., RIVERA-ARMENTA, J. L., CHÁVEZ-CINCO, M. Y., SALAZAR-CRUZ, B. A., & MENDOZA-MARTÍNEZ, A. M. Physical and Rheological properties of asphalt modified with SEBS/montmorillonite nanocomposite. **Construction and Building Materials**, 106, 349–356. 2016.

CASTRO, H. F. **Papel e Celulose**. 2009. 30 f. Apostila 4 (Disciplina Processos Químicos Industriais II). Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2009.

CAVALCANTE, F. P. **Efeito da adição dos óleos de ricinus communis e linus usitatissimum nas propriedades reológicas do cimento Asfáltico de petróleo puro e modificado**. 2016. 301 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

CORREIA, V. C. Produção e caracterização de polpa organossolve bambu para reforço de matrizes cimentícias. 2011. 121 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

CRAVO, M. C. C. **Efeitos do envelhecimento térmico e fotoquímico em ligantes asfálticos, mástique e matriz de agregados finos**. 2016. 280 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

D'ALMEIDA, M. L. O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: PHILIPP, P. (Rev.); D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.). **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. São Paulo: Departamento de Divulgação do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A.), p. 45-106. 1988.

D'ANGELO, J.; ROBERT, K.; RAJ N, S.; LUDO, Z. Revision of the Superpave high-temperature binder specification: the multiple stress creep recovery test. **Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists**. White Bear Lake, v. 76, p. 123-162, 2007.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTE. DNIT 005/2003 - TER: **Defeitos nos pavimentos flexíveis e semi-rígidos Terminologia**. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **DNIT – EM 095/2006**. Cimentos Asfálticos de Petróleo – Especificação de material, Rio de Janeiro, 2006.

_____. **DNIT – ME 131/2010**. Materiais Asfálticos – Determinação do ponto de amolecimento – Método do Anel e Bola, Rio de Janeiro, 2010.

_____. **DNIT – ME 155/2010**. Material asfáltico – determinação da penetração, Rio de Janeiro, 2010.

_____. DNIT-ME 385/99. Pavimentação – concreto asfáltico com asfalto polímero. Rio de Janeiro, 1999.

DEHOUCHE, N.; KACI, M.; MOKHTAR, K.A. Influence of termo-oxidative aging on chemical composition and Physical properties of polymer modified bitumens. **Construction and Building Materials**, v. 26, p. 350-356. 2012.

DOMINGOS, M. D. I. **Caracterização do Comportamento Fluência-recuperação de Ligantes Asfálticos Modificados Virgens e Envelhecidos**. 2011. 300f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011.

DOMINGOS, M. D. I.; FAXINA, A. L.; SC, D. Susceptibility of Asphalt Binders to Rutting: Literature Review. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 28, n. 2, p. 1–8, 2015.

DOMINGOS, M. D. I.; PAMPLONA, T. F.; FAXINA, A. L.; GIGANTE, A. C. Viscosidade Rotacional de Ligantes Asfálticos Modificados de Mesmo Grau de Desempenho. **Revista Transportes**, v. 20, p. 15-22. 2012.

DUARTE, E. V. N. **Avaliação reológica de ligante asfáltico 50/70 modificado com polímero reativo e não-reativo associado ao ácido polifosfórico**. 2018. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2018.

EL BEZE, L. RECYCLAGE À CHAUD DES AGREGATS D'ENROBES BITUMINEUX: Identification de Traceurs D'Homogénéité du Melangé Entre Bitume Vieilli et Bitume Neuf d'Apport". **Thèse**, 318, 2008.

ELSEIFI, MOSTAFA A et al. Relationship between Molecular Compositions and Rheological Properties of Neat Asphalt Binder at Low and Intermediate Temperatures. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 22, n. December, p. 1288–1294, 2010.

ELSEIFI. M. A.; SALARI, S.; MOHAMMAD, L. N.; HASSAN, M.; DALY, W. H.; DESSOUKY, S. New Approach to Recycling Asphalt Shingles in Hot Mix Asphalt. **Journal of Materials in Civil Engineering**. V. 24. 1303-1411. 2012.

FALCHETTO, A. C., MOON, K. H., & MARASTEANU, M. Investigation Of Limiting Criteria For Asphalt Mixture Low Temperature Cracking. **Asphalt Pavements - Proceedings of the International Conference on Asphalt Pavements**. Vol. 2, pp. 1841-1850. 2014.

FANG, C.; RUIEN YU, S. L.; LI, Y. Nanomaterials Applied in Asphalt Modification: A Review. **Journal of Materials Science & Technology**, 589-594, 2013.

FARIAS, L. G. A. T., LEITINHO, J. L., AMONI, B. DE C., BASTOS, J. B. S., SOARES, J. B., SOARES, S. DE A., & DE SANT'ANA, H. B. Effects of nanoclay and nanocomposites on bitumen rheological properties. **Construction and Building Materials**, 125, p. 873–883. 2016.

FAXINA, A. L. **Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha**. 2006. 311 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

FERNANDES, D. M. **Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli(álcool vinílico)/lignina modificada**. 152 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

FERNANDES, M.R.S. **Efeito de aditivo tipo óleo e enxofre na reologia de CAPs modificados com SBS**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

FHWA. **Superpave Binder Specification**. Federal Highway Administration. Washington. 2002.

GAMA, D. A. **Efeito da Adição de Polímeros Reativo, Não-Reativo e Ácido Polifosfórico e Suas Combinações nas Propriedades de Ligantes Asfálticos**. 2016. 167 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

HERNÁNDEZ, J. A. **Lignina organosolv de *Eucalyptus dunnii* maiden, poliuretano para madeira**. 93 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

HINTZ, C. **Understanding mechanics leading to asphalt binder Fatigue**. Dissertation. University of Wisconsin-Madison. 2012.

HINTZ, C.; BAHIA, H. Simplification of Linear Amplitude Sweep Test and Specification Parameter. **Transportation Research**. V. 2370, p. 10-16. 2013.

HINTZ, C., VELASQUEZ, R., JOHNSON, C., AND BAHIA, H. Modification And Validation Of The Linear Amplitude Sweep Test For Binder Fatigue Specification. **Transportation Research Board**, 99–106, 2011.

IQBAL, M. H., HUSSEIN, H. I., AL-ABDUL WAHHAB, H. I., & AMIN, H. B. "Rheological Investigation of the Influence of Acrilate Polymers on the Modification of Asphalt". **Journal of Applied Polymer Science**, 102, 3446-3456. 2006.

JABLONSKÝ, M.; KOČIŠ, J.; HÁZ, A.; ŠIMA, J. Characterization and comparison by UV spectroscopy of precipitated lignins and commercial lignosulfonates. **Cell. Chem. Technol**, v. 49, n. 3-4, p. 267-274, 2015.

JAROSZEK, H. Polyphosphoric acid (PPA) in road asphalts modification. **Science Technique**, v. 66, n. 12, p. 1340-1345. 2012.

JERÔNIMO, L. H.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M. B. Adição de antraquinona na polpação alcalina de *eucalyptus saligna*. **Ciência Florestal**, v. 10, n. 2, p. 31-37, 2000.

JOHNSON, C. M. **Estimating Asphalt Binder Fatigue Resistance Using An Accelerated Test Method**. Tese (Doutorado), University of Wisconsin, Madison, WI. 2010.

JOHNSON, C.; BAHIA, H. Evaluation of an accelerated procedure for fatigue characterization of asphalt binders. **Road Materials and Pavement Design**, 2010.

JORDÃO, M. C. S. Subprodutos de processos de produção de pasta celulósica. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. São Paulo: Departamento de Divulgação do

KALANTAR, Z. N.; KARIM, M. R.; MAHREZ, A. A review of using waste and virgin polymer in pavement. **Construction and Building Materials**, Volume 33, August 2012, Pages 55-62.

KANABAR, N. **Comparison of ethylene terpolymer, styrene butadiene, and polyphosphoric acid type modifiers for asphalt cement**. Department of Chemistry. Master of Science. Queens University, 2010.

KHATRI, A. Mixing and compaction temperatures for modified binders using the Superpave gyratory compactor. **Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists**. White Bear Lake, v. 70, p. 368-402. 2001.

KIM, Y.; LEE, H. J.; LITTLE, D. N.; KIM, Y. R. A Simple Testing Method to Evaluate Fatigue Fracture and Damage Performance of Asphalt Mixtures. **Journal Association of Asphalt Paving Technologists**. V. 75, p 755-788. 2006.

KODRAT, I.; SOHN, D.; HESP, S. Comparison of Polyphosphoric Acid– Modified Asphalt Binders with Straight and Polymer-Modified Materials. **Transportation Research Board**, v. 1998, p. 47–55, 2007.

LAMONTAGNE, J., et.al., Comparison by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens, **Fuel**, v.08, p.483-488, 2001.

LENI, L. F. M.; CHACUR, M.; NASCIMENTO, L. A. H.; CRAVO, M. C.; MARTINS, A. T. **The use of vegetal products as asphalt cement modifier**. 5th Eurasphalt & Eurobitume Congress, Istanbul, 2012.

LESUEUR, D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. **Advances in Colloid and Interface Science** Elsevier B.V., 2009.

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

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

LIMA, C. S.; SOARES, J. B.; TOMÉ, L. G. A. **Estudo das propriedades químicas e reológicas do ligante asfalto-borracha**. Trabalho apresentado ao 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2004.

LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L. Importância e versatilidade da madeira de eucalipto para a indústria de base florestal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 33, n.76, p. 429-438, 2013.

LUCENA, M.C.; SOARES J.B.; SOARES, S.A. Characterization of Thermal Behavior of Polymer-Modified Asphalt. **Materials Research**, v. 7, p. 529-534, 2004b.

LUCENA, M. C. C. **Caracterização química e reológica de asfaltos modificados por polímeros**. 2005. 163f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

LUO, J. **Lignin-based carbon fiber**. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia química). Universidade de Maine, 2010.

MASSON, J.F.; PELLETIER, L.; COLLINS, P. Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen. **Journal of applied polymer science**, v79, n°5, p.1034-1041, 2001.

MARINHO FILHO, P. G. T. **Avaliação reológica de ligantes asfálticos modificados com nanopartículas de dióxido de titânio**. 2017. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2017.

MASCE, P.E.; SAEED, M.; AHMED, P.E.; MASCE, A. Performance evaluation of Elvaloy as a fuel-resistant polymer in asphaltic concrete airfield pavements. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 10. 2017.

MÉLENDEZ, L. V.; LACHE, A.; ORREGO-RUIZ, J. A.; PACHON, Z.; MEJIA-OSPINO, E., Prediction of the SARA Analysis of Colombian Crude Oils Using ATR-FTIR Spectroscopy and Chemometric Methods. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. P. 56-60. 2012.

MELLO, M. S. **Avaliação das propriedades reológica e mecânica de ligantes e misturas asfálticas irradiadas**. 151 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Nuclear. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da Madeira do *Pinus oocarpa* Parte II – Caracterização Estrutural da Lignina de Madeira Moída. **Revista Árvore**. V. 29, n. 3, p. 471-478, 2005.

MORILHA JUNIOR, A. **Estudo sobre a ação de modificadores no envelhecimento dos ligantes asfálticos e nas propriedades mecânicas e de fadiga das misturas asfálticas**. 2004. 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

MOTHÉ, M. G. **Estudo do Comportamento de Ligantes Asfálticos por Reologia e Análise Térmica**. 2009. 204 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

MOURA, E. **Estudo De Deformação Permanente Em Trilha De Roda De Misturas Asfálticas Em Pista E Em Laboratório**. 2010. 229f. Tese (Doutorado em Engenharia de Transportes). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NASCIMENTO, T. C. B. **Efeito Dos Envelhecimentos Termo-Oxidativo E Foto-Oxidativo Sobre Propriedades Reológicas De Ligantes Asfálticos Modificados**. 2015. 274 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

NUÑEZ, J. Y. M.; DOMINGOS, M. D. I.; FAXINA, A. L. Susceptibility of lowdensity polyethylene and polyphosphoric acid-modified asphalt binders to rutting and fatigue cracking. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 509–514, 2014.

OLIVEIRA, F. C. **Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor**

agregado. 2015. 199 f. Tese (Doutorado em Ciências). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

PETERSEN, J. C. Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation - Chemical, Physicochemical, Physical Property, and Durability Relationships. *Transportation. Transportation Research*.2009.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. *Química Nova*, v. 16, n. 5, p. 435-448, 1993.

PIZZORNO, B. S. **Efeito do solvente e da temperatura na morfologia Superficial do cimento asfáltico de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

POLACCO, G., J. STASTNA, D. BIONDI, F. ANTONELLI, Z. VLACHOVICOVA, E L. ZANZOTTO. Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers. *J. Colloid Interface Sci.*, p. 366-373, 2004.

PORTUGAL, A. C. X. **Avaliação Reológica de Cimentos Asfálticos de Petróleo Modificados com Óleo de Soja e de Milho**. 2016. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

READ, J., e C. D. WHITEOAK. The shell bitumen handbook. **London: Thomas Telford Publishing**, 2003.

ROBERTS, F. L.; KANDHAL, P. S.; BROWN, E. R.; LEE, D.; KENNEDY, T. W. **Hot Mix Asphalt Materials, Mixture Design and Construction**. Lanham, Maryland: National Asphalt Pavement Association Research and Education Foundation, 1996.

RODRIGUES, J. K. G., MORAIS, C. A. S. M., LUCENA, A. E. F. L., LUCENA, C. C. F. L. **Avaliação, Manutenção e Restauração de Pavimentos de Vias Urbanas**. EDUFPG, 2008.

SANTOS, I. D. **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**.2008. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Universidade de Brasília. Brasília. 2008.

SANTOS, N. S. **Propriedades reológicas do ligante asfáltico (CAP/5070) modificado por adição de lignina**. 2017. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. 2017.

SANTOS, N. S.; RODRIGUES, J. K. G.; MENDONÇA, A. M. G. D. Efeito da adição de lignina kraft proveniente da madeira de eucalipto na reologia do CAP 50/70. *Matéria*, v. 23, n. 3. Rio de Janeiro, RJ. 2018.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria-fundamentos teóricos e práticos**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

SILVA, L. S.; FORTE, M. M. C.; SPECHT, L. P.; CERATTI, J. A. Polímeros como modificadores asfálticos. **Revista Transportes**, v. 10, n. 1, 2002.

SILVA, J. P. S. **Avaliação dos efeitos de produtos rejuvenescedores em misturas asfálticas**. 145 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade de Brasília. Brasília, DF. 2011.

SILVEIRA, I. V. S. **Propriedades reológicas sob altas temperaturas de ligantes asfálticos modificados com óleo da moringa**. 43^a RAPv – Reunião Anual de Pavimentação e 17^o ENACOR – Encontro Nacional de Conservação Rodoviária, Maceió, 2014.

SILVEIRA, M. A. L.; MILAGRES, A. M. F. **Obtenção Caracterização de Lignina e Madeiras**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, Minas Gerais. 2009.

SINGH, D.; ASHISH, P.K.; KATAWARE, A.; HABAL, A. Evaluating performance of PPA-and-Elvaloy-modified binder containing WMA additives and lime using MSCR and LAS tests. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 8. 2017.

SOBREIRO, F. **Efeito Da Adição De Ácidos Fosfóricos No Comportamento Reológico De Ligantes Asfálticos Puros E Modificados Com Copolímero SBS**. 2014. 346 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Transportes). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

SOENEN, H.; BLOMBERG, T.; PELLINENC, T.; LAUKKANENC, O., The Multiple Stress Creep-Recovery Test: A Detailed Analysis of Repeatability and Reproducibility. **Road Materials and Pavement Design**. V. 14, p. 2-11. 2013.

SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA JR, N. Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 1, p. 100-114, 2015.

SOUZA, L. J. S. **Estudo das propriedades mecânicas de misturas asfálticas com cimento asfáltico de petróleo modificado com óleo de mamona**. 2012. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

SULTANA, S.; BHASIN, A. Effect of chemical composition on rheology and mechanical properties of asphalt binder. **Construction and Building Materials**, v. 72, p. 293–300, 2014.

WANG T, YI T, YUZHEN Z. The compatibility of SBS-modified asphalt. **Petroleum Science Technology**. 28(7):764–72, 2010.

WANG, H.; DEREWECKI, K. Rheological Properties of Asphalt Binder Partially Substituted with Wood Lignin. **Sustainable and Efficient Pavements**, p. 977-986, 2013.

WILLIAMS, R. C.; MC CREADY, N. S. The Utilization of Agriculturally Derived Lignin as an Antioxidant in Asphalt Binder. **InTrans Project Reports**, 2008.

TAREFEDER, R. A., & ARISA, I. "Molecular Dynamic Simulations or Determining Change in Thermodynamic Properties of Asphaltene and Resin Because of Aging". **Energy and Fuels**, 25, 2211-2222. 2011.

TEYMOURPOUR, P.; BAHIA, H. Linear Amplitude Sweep Test: Binder Grading Specification and Field Validation. **Binder Expert Task Group Meeting**, 2014.

XU, T.; HUANG, X., Investigation into Causes of in-place Rutting in Asphalt Pavement. **Construction and Building Materials**. V. 28, p. 525-530. 2012

YAN, K.; HE, W.; CHEN, M.; LIU, W. Laboratory investigation of waste tire rubber and amorphous poly alpha olefin modified asphalt. **Construction and Building Materials**, v. 129, p. 256-265. 2016.

YILDIRIM, Y. Polymer modified asphalt binders. **Construction and Building Materials**, 2007.

ZAIDULLIN, I. M., PETROVA, L. M., YAKUBOV, M. R., & BORISOV, D. N.. "Variation of the Composition of Asphaltenes in the Course of Bitumen Aging in the Presence of Antioxidants". **Technology of Polymeric System and Compositions**, 86 (7), 1137-1142. 2013.

ZANUNCIO, A. J. V., COLODETTE, J. L. Correlation between levels of lignin and uronic acids in the wood and cellulose pulp of Eucalyptus. **Revista Árvore**. v.35, p.341-347, 2011.

ZHANG, J.; WALUBITA, L. F.; FARUK, A. N. M.; KARKI, P.; SIMATE, G. S. Use of the MSCR test to characterize the asphalt binder properties relative to HMA rutting performance: A laboratory study. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 218–227, 2015.

ZHU, J.; BIRGISSON, B.; KRINGOS, N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. **European Polymer Journal**, v. 54, n. 1, p. 18–38, 2014.