



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**



ANA MARIA GONÇALVES DUARTE MENDONÇA

**CONTRIBUIÇÕES AO ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE MISTURAS ASFÁLTICAS
PRODUZIDAS COM LIGANTE MODIFICADO POR ADIÇÃO DE LIGNINA**

Campina Grande-PB
Fevereiro / 2020

ANA MARIA GONÇALVES DUARTE MENDONÇA

**CONTRIBUIÇÕES AO ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE MISTURAS ASFÁLTICAS
PRODUZIDAS COM LIGANTE MODIFICADO POR ADIÇÃO DE LIGNINA**

Tese apresentada à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Doutor.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento e Tecnologia de Materiais

Campina Grande-PB
Fevereiro/ 2020

M539c

Mendonça, Ana Maria Gonçalves Duarte.

Contribuição ao estudo das propriedades de misturas asfálticas produzidas com ligante modificado por adição de Lignina. / Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça. - Campina Grande, 2020.

182 f. : il. Color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.

"Orientação: Prof. Dr. John Kennedy Guedes Rodrigues".

Referências.

1. Misturas asfálticas. 2. Modificador. 3. Propriedades mecânicas. 4. Polímero natural. I. Rodrigues, John Kennedy Guedes. II. Título.

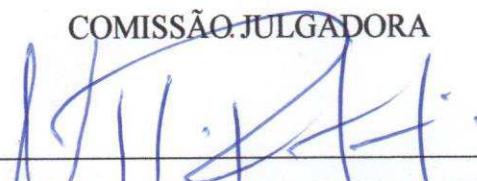
CDU 625.8(043)

ANA MARIA GONÇALVES DUARTE MENDONÇA

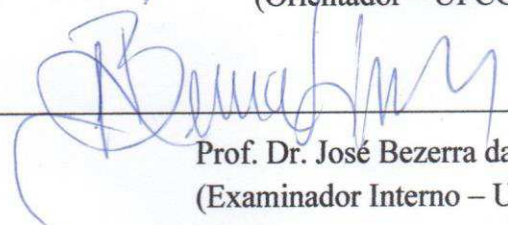
Título: CONTRIBUIÇÕES AO ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE MISTURAS ASFÁLTICAS PRODUZIDAS COM LIGANTE MODIFICADO POR ADIÇÃO DE LIGNINA

Tese apresentada ao Programa de Doutorado em Engenharia de Processos do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos pela comissão Julgadora composta pelos membros:


COMISSÃO JULGADORA



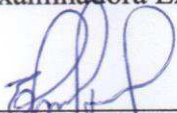
Prof. Titular John Kennedy Guedes Rodrigues
(Orientador – UFCG)



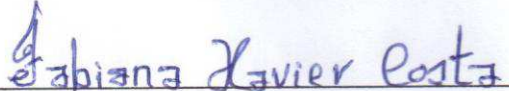
Prof. Dr. José Bezerra da Silva
(Examinador Interno – UFCG)



Prof^ª Dr^ª. Danielle do Nascimento Silva Oliveira
(Examinadora Externa – UFPB)



Prof. Titular Edmilson Dantas da Silva Filho
(Examinador Externo – IFPB)



Prof^ª Dr^ª. Fabiana Xavier Costa
(Examinadora Externa – INSA)

Aprovada em: 28 de Fevereiro de 2020

Local de Defesa: Laboratório de Engenharia de Pavimentos do CTRN/UFCG



ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE PROCESSOS, REALIZADA EM 28 DE FEVEREIRO DE 2020.

Candidato(a): Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

Comissão Examinadora: Professores Drs: John Kennedy Guedes Rodrigues (UFCG - Orientador), José Bezerra da Silva (UFCG - Examinador Externo), Danielle do Nascimento Silva Oliveira (UFCG - Examinadora Externa), Edmilson Dantas da Silva Filho (UFPB - Examinador Externo), Fabiana Xavier Costa (INSA - Examinadora Externa).

Título: "Contribuições ao Estudo das Propriedades de Misturas Asfálticas Produzidas com Ligante Modificado por Adição de Lignina"

Horário e Local da defesa: 28 de fevereiro de 2020, às 14:00 horas, Sala 1 - Laboratório de Engenharia de Pavimentos.

Em sessão pública, após exposição de 55 minutos, o candidato foi arguido oralmente pela Comissão Examinadora, tendo demonstrado suficiência de conhecimento e capacidade de sistematização no tema de sua tese sendo "Aprovada". Face a Aprovação declara o Presidente da Banca Examinadora John Kennedy Guedes Rodrigues, achar-se o(a) candidato(a) legalmente habilitado(a) a receber o grau de Doutor no domínio da Engenharia de Processos, cabendo a Universidade Federal de Campina Grande providenciar a expedição do Diploma a que o mesmo faz jus. Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata, que é assinada por mim, Maria de Fátima David Sousa, secretária, e pelos membros da Comissão Examinadora. Campina Grande, 28 de fevereiro de 2020.

Maria de Fatima David Sousa (Secretária)

Professores Drs:

John Kennedy Guedes Rodrigues (UFCG - Orientador)

José Bezerra da Silva (UFCG - Examinador Externo)

Danielle do Nascimento Silva Oliveira (UFCG - Examinadora Externa)

Edmilson Dantas da Silva Filho (UFPB - Examinador Externo)

Fabiana Xavier Costa (INSA - Examinadora Externa)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar mais uma conquista, por ter abençoado todos os dias da minha vida, por iluminar o meu caminho e me dar forças para seguir sempre em frente.

Aos meus pais, Manoel Duarte e Doralice Duarte pelos ensinamentos de vida que me fizeram buscar a realização dos meus sonhos sempre com honestidade.

Aos meus filhos, Igor Emanuel e Iliana Letícia, pelo incentivo, apoio e compreensão, por aceitarem minha ausência pela necessidade de dedicação aos estudos.

Ao meu irmão Manoel Duarte Júnior, pelo incentivo, companheirismo e ajuda nos momentos em que as dificuldades surgiram. Meu agradecimento especial. Você é um dos grandes tesouros que a vida me deu.

Aos meus familiares pelo apoio nos momentos fáceis e difíceis da minha vida.

A meu orientador Professor John Kennedy Guedes, pela oportunidade e orientação na realização deste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho, Lêda, Adriano, Carina, Ademir, Veruschka, Márcio, Aline e Marília, pelo apoio nos momentos mais necessários.

Aos meus amigos que sempre estiveram presente na caminhada, Igor, Loredanna e Danielly. Agradeço pela confiança, amizade, conselhos e paciência.

Aos alunos de mestrado e doutorado em Engenharia Civil e Ambiental, Priscila Luz, Daniel Costa, Thamires Dantas, Valter Neto, Christian Ziegler, Erika Vitória, Mirtes Aila, Conrado César, Valter Neto pelo apoio incondicional na realização de ensaios.

Aos alunos de iniciação científica, Rita Flávia e Jackson Hugo e Flávio Macel, pelo auxílio na execução de ensaios. Aos técnicos do Laboratório de Engenharia de Pavimentos da UFCG, por toda ajuda, colaboração e disponibilidade constantes

Ao Coordenador da Pós-graduação e Engenharia de Processos, Prof. Antônio Gilson Barbosa, pelo incentivo durante a realização do doutorado.

A secretária do Pós graduação em Engenharia de Processos, Maria Fátima David Souza, pela paciência, competência e generosidade.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos donos do meu coração. Aqueles que me ensinaram que o amor é o sentido da vida: Meus filhos, Igor Emanuel e Iliana Letícia.

“A vida é um grande contrato de risco. Vence quem é resiliente, quem renuncia às ambições tolas e se prepara minimamente para as curvas imprevisíveis da existência”.

(Augusto Cury)

RESUMO

MENDONÇA, A. M. G. D. ***Contribuições ao Estudo das Propriedades de Misturas Asfálticas Produzidas com Ligante Modificado por Adição de Lignina***, 208p., Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande, 2020.

A utilização de modificadores em ligantes asfálticos e conseqüentemente em misturas asfálticas tem crescido consideravelmente nos últimos anos objetivando a melhoria do comportamento mecânico e conseqüentemente do desempenho funcional dos pavimentos, aumentando a resistência ao acúmulo de deformações permanente e ao aparecimento de trincas por fadiga e de contração térmica, retardando o envelhecimento prematuro. Devido às propriedades antioxidantes, a lignina tem sido utilizada como aditivo ao ligante asfáltico apresentando resultados promissores no que concerne ao aumento da resistência a deformações plásticas das misturas asfálticas. Assim, este estudo objetivou avaliar o desempenho de misturas asfálticas produzidas com ligante modificado por adição de lignina proveniente da serragem de Pinus e Eucalipto nos teores de 3% ,6% e 9%. Foram realizados ensaios de caracterização física (penetração, ponto de amolecimento e índice susceptibilidade térmica) e reológica (viscosidade rotacional, Grau de Desempenho (PG), Fluência e Recuperação Sobre Tensão Múltipla – MSCR, Varredura de Amplitude Linear – LAS) do ligante puro, do AMP 55/75-E e do ligante modificado por adição de lignina Pinus e Eucalipto e caracterização mecânica das misturas produzidas com o ligante modificado por adição de lignina (Resistência a Tração – RT, Módulo de Resiliência – MR, *Dano por Umidade Induzida – Lottman* e Módulo Dinâmico – MD). Os resultados indicaram que a modificação do ligante contribuiu para melhoria das propriedades físicas, químicas e para o aumento da vida de fadiga, da resistência às deformações permanentes e retardaram o processo de envelhecimento. Quanto as propriedades das misturas asfálticas, observou-se que a modificação do ligante interferiu de maneira positiva nas propriedades mecânicas, contribuindo para obtenção de maior resistência a deformação permanente quando submetidos a altas temperaturas, maior resistência ao desgaste e menor susceptibilidade a umidade, destacando-se o teor de adição de 3% de Lignina Pinus, por proporcionar resultados mais promissores em termos de propriedades do ligante e das misturas asfálticas analisadas. Desse modo, o uso da lignina é uma opção viável do ponto de vista técnico, ambiental por reduzir o descarte inapropriado do material no meio ambiente e econômico por agregar valor comercial a um resíduo industrial que pode ser utilizado para a modificação de ligantes, indicando ainda que as misturas produzidas com esse polímero natural pode ser uma alternativa a misturas asfálticas convencionais, principalmente para regiões de clima tropical.

Palavras-chave: Misturas Asfálticas; Modificador; Propriedades Mecânicas; Polímero Natural.

ABSTRACT

Contribution to the Study of the Properties of Asphaltic Mixtures Produced with Binders Modified by Lignin, 208p., Thesis (Doctorate in Process Engineering), Federal University of Campina Grande, 2020.

The use of modifiers in asphaltic binders and, consequently, in asphaltic mixtures, has considerably increased aiming at the improvement of the mechanical behavior and functional performance of pavements, increasing the resistance to permanent deformations and to cracks by fatigue and thermal contraction, and also retarding premature aging. Due to the antioxidant properties, the lignin has been used as a modifier to the asphaltic binder, providing promising results regarding the improvement of resistance to plastic deformations of asphaltic mixtures. Thus, this study aimed at evaluating the performance of asphaltic mixtures produced with binder modified with lignin from the sawdust of pine and eucalyptus in the contents of 3% ,6%, and 9%. Physical (penetration, softening point, and thermal susceptibility) and rheological characterization tests (rotational viscosity, performance grade – PG, fluency and multiple stress creep recovery – MSCR, linear amplitude sweep – LAS) were performed on the pure binder, polymer modified asphalt (PMA) 55/75-E, and binder modified by lignin from pine and eucalyptus; mechanical characterization of the mixtures produced with the modified binder (tensile strength – TS, resilient modulus – RM, moisture-induced damage – *Lottman*, and dynamic modulus – DM) was also performed. The results indicated that the modified binder provided improvements to physical and chemical properties, increase in the fatigue life and resistance to permanent deformation, and delayed aging process. Regarding the properties of asphalt mixtures, the binder modification positively affected the mechanical properties, contributing to higher resistance to permanent deformation under high temperatures, high abrasion resistance, and lower susceptibility to humidity; the 3% content of pine lignin provided promising results regarding the properties of the binder and asphaltic mixtures analyzed. Therefore, the use of lignin is technically viable, environmentally friendly, as it enables reduction of the inappropriate discharge of material in the environment, and economically viable, as it adds commercial value to an industrial residue. Thus, the mixtures produced with natural polymer can be an alternative to conventional asphaltic mixtures, mainly in regions of tropical climate.

Keywords: Asphaltic Mixtures; Modifier; Mechanical Properties; Natural Polymer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura coloidal dos asfaltenos estabilizados pelas resinas.....	33
Figura 2: Esquema dos componentes químicos do asfalto.....	34
Figura 3: Esquema de separação química do ligante asfáltico.....	35
Figura 4: Representação esquemática de ligantes do tipo SOL e GEL.....	36
Figura 5: Espectro na região do infravermelho de um ligante asfáltico.....	39
Figura 6: Tipos de compostos formados por oxidação dos ligantes asfálticos devido ao envelhecimento.....	40
Figura 7: Esquema de parâmetro moleculares de RMN 1H representados em uma molécula típica de asfaleno.....	42
Figura 8: Esquema de aplicação da tensão de cisalhamento na amostra de ligante asfáltico.....	47
Figura 9: Unidades de fenilpropano precursoras da Lignina.....	64
Figura 10: Precursores incomuns de lignina.....	65
Figura 11: Distribuição da lignina e dos polissacarídeos em nível molecular.....	66
Figura 12: Sequência de atividade desenvolvidas na pesquisa - (a) 1ª Etapa; (b) 2ª Etapa	74
Figura 13: Curva granulométrica dos agregados.....	84
Figura 14: Equipamento para ensaio de determinação do Gmm - Rice Test.....	88
Figura 15: Ensaio de resistência a tração por compressão diametral.....	89
Figura 16: Ensaio de módulo de resiliência.....	91
Figura 17: Ensaio de módulo dinâmico.....	93
Figura 18: Procedimento para cálculo do módulo dinâmico.....	94
Figura 19: Variação de massa dos ligante em estudo.....	97
Figura 20: Espectro do ligante puro e modificados por adição de Lignina Pinus antes do RTFO.....	98

Figura 21: Espectro do ligante puro e modificado por adição de Lignina Eucalipto antes do RTFO.....	99
Figura 22: Espectros do ligante puro e modificado por adição Lignina Pinus e Eucalipto antes do RTFO.....	99
Figura 23: Espectro do ligante puro e modificado por adição de Lignina Pinus antes e após RTFO.....	100
Figura 24: Espectro do ligante puro e modificado por adição de Lignina Eucalipto antes e após RTFO.....	101
Figura 25: Espectro ampliado nas bandas 1738 cm^{-1} e 1716 cm^{-1} do ligante puro CAP 50/70 antes e após RTFO.....	101
Figura 26: Espectro ampliado nas bandas entre 3600 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} do CAP 50/70 antes e após RTFO.....	102
Figura 27: Ensaio de Penetração.....	103
Figura 28: Penetração Retida.....	105
Figura 29: Ensaio de Ponto de Amolecimento.....	106
Figura 30: Variação do ponto de amolecimento.....	107
Figura 31: Relação entre ponto de amolecimento e penetração dos ligantes em estudo.....	109
Figura 32: Índice de susceptibilidade térmica dos ligantes puro e modificados.....	110
Figura 33: Viscosidade Rotacional à 135°C	111
Figura 34: Viscosidade Rotacional à 150°C	112
Figura 35: Viscosidade Rotacional à 177°C	113
Figura 36: Valores do índice de envelhecimento de viscosidade (VAI) dos ligantes em estudo.	115
Figura 37: Grau de desempenho para os ligantes puro e modificado.....	116
Figura 38: Ensaio de PG contínuo.....	117
Figura 39: Compliância não recuperáveis à 100 e 3200 Pa.....	118

Figura 40: Compliância não recuperáveis à 100 e 3200 Pa à 64°C.....	120
Figura 41: Diferença percentual - Jnr,diff.....	121
Figura 42: Diferença percentual - Jnr,diff à temperatura de 64°C.....	122
Figura 43: Porcentagem de recuperação à 100 e 3200 Pa.....	124
Figura 44: Porcentagem de recuperação à 100 e 3200 Pa à temperatura de 64°C.....	125
Figura 45: Parâmetro "A" obtido no ensaio LAS.....	126
Figura 46: Parâmetro "B" obtido no ensaio LAS.....	127
Figura 47: Correlação entre os valores dos parâmetros "A" e "B"	128
Figura 48: Ensaio de resistência a tração por compressão diametral (RT).....	129
Figura 49: Variação da resistência a tração das misturas asfálticas em estudo.....	131
Figura 50: Resistência ao dano induzido dos ligantes em estudo.....	132
Figura 51: Módulo de resiliência dos ligantes em estudo.....	134
Figura 52: Módulo dinâmico obtido a 4,4°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina pinus nos teores em estudo.....	138
Figura 53: Módulo dinâmico obtido a 21,1°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina pinus nos teores em estudo.....	139
Figura 54: Módulo dinâmico obtido a 37°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina pinus nos teores em estudo.....	139
Figura 55: Ângulo de fase obtido a 4,4°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina pinus nos teores em estudo.....	140
Figura 56: Ângulo de fase obtido a 21,1°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina pinus nos teores em estudo.....	141
Figura 57: Ângulo de fase obtido a 37°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina pinus nos teores em estudo.....	141
Figura 58: Curva mestre obtida para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina pinus nos teores em estudo.....	142

Figura 59: Módulo dinâmico obtido a 4,4°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina eucalipto nos teores em estudo.....	143
Figura 60: Módulo dinâmico obtido a 21,1°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina eucalipto nos teores em estudo.....	144
Figura 61: Módulo dinâmico obtido a 37°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina eucalipto nos teores em estudo.....	144
Figura 62: Ângulo de fase obtido a 4,4°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina eucalipto nos teores em estudo.....	146
Figura 63: Ângulo de fase obtido a 21,1°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina eucalipto nos teores em estudo.....	146
Figura 64: Ângulo de fase obtido a 37°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina eucalipto nos teores em estudo.....	147
Figura 65: Curva mestre obtida para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina eucalipto nos teores em estudo.....	148

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Especificações dos Cimentos Asfálticos de Petróleo.....	43
Quadro 2: Temperatura de ponto de amolecimento.....	108
Quadro 3: Comparação dos resultados de parâmetros físicos obtidos para o ligante modificado com os resultados alcançados para o ligante de base utilizado (50/70).....	147
Quadro 4: Comparação dos resultados de parâmetros físicos obtidos para o ligante modificado com os resultados alcançados para o ligante de base utilizado (50/70).....	148
Quadro 5: Comparação dos resultados de parâmetros reológicos obtidos para o ligante modificado com os resultados alcançados para o ligante de base utilizado (50/70).....	149
Quadro 6: Comparação dos resultados de parâmetros reológicos obtidos para o ligante modificado com os resultados alcançados para o ligante de base utilizado (50/70).....	150
Quadro 7: Comparação dos resultados de parâmetros mecânicos obtidos para as misturas asfálticas produzidas com o ligante modificado com os resultados alcançados para as misturas produzidas com o ligante de base utilizado (50/70).....	151
Quadro 8: Comparação dos resultados de parâmetros mecânicos obtidos para as misturas asfálticas produzidas com o ligante modificado com os resultados alcançados para as misturas produzidas com o ligante de base utilizado (50/70).....	152

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Grupos funcionais presentes nos ligantes asfálticos.....	41
Tabela 2: Principais modificadores utilizados em ligantes asfálticos.....	51
Tabela 3: Massa molar e grupos funcionais da lignina.....	63
Tabela 4: Composição da Lignina nas diferentes fontes vegetais.....	65
Tabela 5: Processos de isolamento/remoção da lignina a partir da biomassa.....	67
Tabela 6: Aplicações de lignina de diversas origens na obtenção de produtos de valor agregado.	68
Tabela 7: Nomenclatura das amostras utilizadas na pesquisa.....	76
Tabela 8: Ensaio para caracterização dos ligantes asfálticos.....	79
Tabela 9: Ensaio de agregados e especificações.....	83
Tabela 10: Distribuição granulométrica por peneiramento (% retida.....	84
Tabela 11: Ensaio de massa específica com agregados graúdos e miúdos.....	87
Tabela 12: Nível de tensão referente a cada temperatura.....	94
Tabela 13: Composição das ligninas em estudo.....	95
Tabela 14: Classificação de volume de tráfego baseado no valor de Jnr a 3200Pa.....	109
Tabela 15: Relação entre MR/RT.....	136
Tabela 16: Comparação entre a relação MR/RT com Modelos de previsão.....	137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AASHTO	American Association of State Highway and Transportation Officials
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
cm	Centímetro
CNT	Confederação Nacional de Transportes
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
DSR	Dynamic Shear Rheometer
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
g	Grama
G*	Módulo Complexo de Cisalhamento
G'	Módulo de Armazenamento
G''	Módulo de Dissipação
°C	Graus Celsius
Hz	Hertz
ISC	Índice de Suscetibilidade Térmica
Jnr	Complância não Recuperável
kPa	Quilopascal
LAS	Linear Amplitude Sweep
log	Logaritmo
min	Minuto
MPa	Megapascal
nm	nanômetros
%R	Percentual de Recuperação
PG	Performance Grade
rpm	Rotações por Minuto
RTFO	Rolling Thin Film Oven
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SBS	Styrene-Butadiene-Styrene
SUPERPAVE	Superior Performing Asphalt Pavement System

t	Tempo
MSCR	Multiple Stress Creep Recovery
N	Newton
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	22
1.2 Justificativa.....	25
1.3 Hipótese da Tese.....	26
1.4 Objetivos.....	26
1.4.1 Objetivo Geral.....	26
1.4.2 Objetivos Específicos.....	26
1.5 Organização da Tese.....	27
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	28
2.1 Infraestrutura Rodoviária.....	28
2.2 Ligante asfáltico: características e composição.....	30
2.2.1 Principais Funções do Ligante Asfáltico na Pavimentação.....	31
2.3 Propriedades do Ligante Asfáltico.....	33
2.3.1 Composição química.....	33
2.3.2 Comportamento físico do ligante asfáltico.....	43
2.3.3 Comportamento reológico do ligante asfáltico.....	45
2.4 Modificação de Ligantes asfálticos.....	48
2.5 Envelhecimento do ligante asfáltico.....	52
2.6 Misturas Asfálticas.....	55
2.7 Misturas Mornas.....	58
2.8 Principais defeitos dos pavimentos asfálticos.....	61
2.9 Lignina: Definição e características.....	62
2.9.1 Separação dos componentes lignocelulósicos.....	66

2.10	Estudos envolvendo a utilização da lignina em ligantes asfálticos.....	70
2.11	Considerações Finais.....	72
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	73
3.1	Materiais.....	74
3.2	Métodos.....	74
3.2.1	Preparação das Misturas.....	75
3.2.2	Nomenclatura das amostras.....	76
3.2.3	Procedimento de envelhecimento a curto prazo (RTFO).....	76
3.2.4	Determinação das propriedades da lignina.....	77
3.2.4.1	Solubilidade.....	77
3.2.4.2	Fourier Transform Infrared – FTIR.....	78
3.2.5	Determinação das propriedades físicas dos ligantes.....	78
3.2.5.1	Ensaio de Penetração.....	79
3.2.5.2	Ponto de Amolecimento.....	79
3.2.5.3	Índice de Susceptibilidade Térmica – IST.....	80
3.2.6	Determinação das propriedades reológicas dos ligantes.....	80
3.2.6.1	Viscosidade Rotacional.....	80
3.2.6.2	Grau de Desempenho – PG.....	81
3.2.6.3	Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas – MSCR.....	81
3.2.6.4	Varredura de Amplitude Linear – LAS.....	82
3.3	Dosagem Superior Performing Asphalt Pavements (SUPERPAVE).....	83
3.3.1	Propriedade físicas dos agregados.....	83
3.3.1.1	Caracterização dos agregados.....	83
3.3.1.2	Granulometria.....	83

3.3.1.3	Absorção e densidades dos agregados graúdos.....	85
3.4	Procedimento de Dosagem.....	87
3.4.1	Compactação dos corpos de prova.....	87
3.5	Método Rice Test.....	88
3.6	Ensaio mecânicos de misturas asfálticas.....	89
3.6.1	Resistência a tração indireta por compressão diametral.....	89
3.6.2	Dano por Umidade Induzida – Lottman.....	90
3.6.3	Módulo de Resiliência.....	90
3.6.4	Módulo Dinâmico.....	92
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	95
4.1	Lignina.....	95
4.1.1	Caracterização Físico-química.....	95
4.2	Ligante asfáltico.....	96
4.2.1	Envelhecimento a curto prazo.....	96
4.2.2	Caracterização Química.....	98
4.2.2.1	FTIR.....	98
4.2.3	Caracterização Física.....	102
4.2.3.1	Ensaio de Penetração.....	102
4.2.3.2	Ponto de Amolecimento.....	105
4.2.4	Propriedades reológicas de ligantes asfálticos.....	111
4.2.4.1	Viscosidade rotacional.....	111
4.2.4.2	Grau de Desempenho – PG.....	116
4.2.4.3	Fluência e recuperação sob tensões múltiplas – MSCR.....	119
4.2.4.4	Varredura Linear de Amplitude de Deformação – LAS.....	126

4.3	Caracterização das Misturas Asfálticas.....	129
4.3.1	Resistência Tração.....	129
4.3.2	Resistência ao dano por umidade induzida - Lottman Modificado.....	132
4.3.3	Módulo de Resiliência.....	134
4.3.3.1	Relação entre Módulo de Resiliência e Resistência Tração – MR/RT.....	136
4.3.4	Módulo Dinâmico.....	138
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	156
5.1	Considerações Finais.....	156
5.2	Sugestões para Pesquisas Futuras.....	159
	REFERÊNCIAS.....	160

Capítulo I

1. INTRODUÇÃO

As rodovias constituem um dos principais sistemas de transporte utilizados para o deslocamento de pessoas e bens. Entretanto, nas últimas décadas, o aumento do volume de tráfego, das cargas transportadas por eixo e da pressão dos pneus, tem ocasionado a degradação prematura dos revestimentos asfálticos.

A pavimentação asfáltica brasileira, assim como de outros países, necessita constantemente de avaliação e renovação devido à deterioração dos pavimentos, notadamente dos pavimentos asfálticos. As patologias existentes são originárias do mau uso da via devido a grandes solicitações para as quais o pavimento não foi projetado, de deficiências na execução do processo construtivo, do emprego de materiais com propriedades insuficientes para atender à necessidade, e ainda das condições climáticas atuantes (CRAVO, 2016), entre outras causas.

O revestimento do pavimento, camada que é responsável pela transferência de cargas de roda para camadas inferiores (base, sub-base e subleito), é uma parte crítica da estrutura das rodovias por receber as solicitações do tráfego e está submetida diretamente aos fatores ambientais (LAVASANI *et al.*, 2015).

Segundo Leal (2013) o crescimento da quantidade de veículos em circulação nas rodovias associado ao aumento do peso e ao número de eixos dos veículos comerciais tem originado trincas por fadiga e deformações permanentes em trilhas de rodas. Os primeiros relacionam-se às cargas repetidas

de tráfego e, também, à elasticidade da mistura e os segundos desenvolvem-se gradualmente com o aumento de solicitações de cargas por eixo.

Assim, para que o ligante asfáltico tenha um desempenho satisfatório no pavimento, ele deve apresentar propriedades diferenciadas no que diz respeito ao comportamento dos demais materiais asfálticos. Este deve apresentar maior coesão e adesão aos agregados, grande resistência ao envelhecimento, susceptibilidade térmica adequada a faixa de utilização de temperatura do pavimento, alta resistência à fadiga e à deformação térmica (MOTHÉ, 2009).

A composição química do ligante asfáltico é bastante variável, sendo dependente principalmente dos teores de frações destiláveis, resíduo de vácuo e temperaturas de corte durante o processamento.

O ligante pode ser utilizado juntamente com outros componentes, formando uma mistura com características apropriadas para resistir a condições climáticas adversas. É um material complexo, tanto do ponto de vista de composição química como de propriedades reológicas. Apresenta um comportamento viscoso, caracterizado pela diminuição da rigidez para longos períodos de aplicação de carga, e susceptibilidade térmica caracterizada pela alteração de propriedades (viscosidade, rigidez, consistência) em função da temperatura (THODESEN *et al.*, 2008).

De acordo com Morilha (2004) um ligante modificado difere do ligante tradicional, que lhe deu origem, em termos de suas propriedades físicas e reológicas, além da sua composição química. A modificação do ligante só ocorre quando a alteração de suas propriedades é originada pela reação química do ligante com o agente modificante.

A modificação de ligantes asfálticos é uma prática que visa aumentar a resistência às deformações permanentes, trincas ocasionadas por fadiga ou por variações térmicas, além de, conseqüentemente, melhorar as condições de segurança e conforto das rodovias e reduzir custos com manutenções.

A associação do ligante asfáltico a materiais granulares resulta em misturas asfálticas. Esta deve ter composição granulométrica determinada conforme a função e utilização do pavimento, assim como o tipo de ligante asfáltico, que tem como função assegurar as propriedades viscoelásticas e promover a agregação dos materiais granulares. As misturas asfálticas podem ainda ter a presença de

um ou mais aditivos, que serão incorporados dependendo das características que se deseja que sejam adquiridas ou melhoradas.

Há diversos métodos de produção e tipos de misturas asfálticas que são utilizadas nas camadas de revestimento do pavimento, podendo ser preparados na própria pista ou em usinas móveis. São produzidas conforme um projeto, que pode ser elaborado de acordo com o método Marshall, o mais utilizado no Brasil atualmente, ou o método SUPERPAVE (Superior Performing Asphalt Pavements), em fase inicial de uso no Brasil, mas bastante conhecido nos Estados Unidos, onde foi desenvolvido.

As propriedades mecânicas das misturas asfálticas são analisadas por meio dos ensaios, que são realizados em laboratório, e tentam reproduzir as condições de campo. Entretanto, às vezes é necessário o uso de fatores de ajuste campo-laboratório.

Dessa forma, aliado à busca por uma melhor qualidade e desempenho das misturas asfálticas surge em paralelo o conceito de sustentabilidade. Uma tendência atual na engenharia rodoviária é a busca por novas tecnologias construtivas e de conservação sustentáveis, duráveis e econômicas, adaptadas à realidade nacional. Neste sentido, pesquisas objetivando o uso de materiais não convencionais tem mostrado que o emprego de resíduos ou subprodutos de outras atividades produtivas pode trazer ganhos no desempenho estrutural, funcional, sendo possível, em alguns casos, uma diminuição do custo do pavimento. Isto com a vantagem adicional dos benefícios para o meio ambiente. Desta forma, materiais não convencionais têm sido empregados em vias de tráfego intenso e/ou pesado, aeroportos ou pistas com tráfego menos intenso e bem mais leve.

Na literatura é possível encontrar pesquisas com produtos naturais associados ao ligante asfáltico, como óleos vegetais de mamona, linhaça, algodão, dendê, soja, milho e moringa (LENI *et al.*, 2012; SILVEIRA *et al.*, 2014; CAVALCANTE, 2016), “fibras de biomassa, lodos, asfalto natural e enxofre”, além de estudos pioneiros com utilização de lignina na produção de concreto, entre outros.

A lignina é uma macromolécula composta por unidades fenilpropano, e sua valorização constitui um fator importante na viabilização das biorrefinarias (ZAKZESKI *et al.*, 2010). Grande parte da lignina disponível é obtida como subproduto da produção de polpa celulósica (PYE, 2008), sendo sua principal utilização a queima para geração de energia na própria indústria, havendo ainda assim um excedente de lignina. No entanto, uma grande variedade de produtos químicos mais valiosos poderia ser produzida de forma sustentável a partir da estrutura aromática da lignina (VANDERGHEM *et al.*, 2011).

Júnior & Colodette (2013) citam que esse setor industrial está passando por uma evolução no que diz respeito à produção, deixando de produzir apenas papel e celulose, mas também proporcionando um maior aproveitamento da toda a matéria-prima a partir da consideração de seus derivados, como a lignina recuperada durante o processo, para fabricação de outros produtos. Piló-Veloso *et al.* (1993), já enfatizava o potencial de um emprego mais nobre para a lignina, além de sua utilização como fonte de energia através da queima desse material, que até hoje ainda é o seu principal aproveitamento (OLIVEIRA, 2015).

Deste modo, este estudo objetiva avaliar o desempenho de misturas asfálticas produzidas com ligante modificado por adição de lignina de Pinus e Eucalipto.

1.2 JUSTIFICATIVA

Nos dias atuais é imprescindível o desenvolvimento de novas tecnologias e processos produtivos sustentáveis que sejam capazes de reduzir o uso e a extração de novos recursos naturais em projetos de engenharia.

A construção de novas rodovias ou sua própria manutenção provocam impactos ambientais significativos nos serviços de terraplenagens, exploração de jazidas, bota-foras, evasão de fauna, processos migratórios, desapropriações, etc.

De acordo com o relatório técnico da Agência Nacional de Transportes Terrestres (ANTT, 2015), o consumo de cerca de 1,52 bilhões de toneladas de agregados virgens e 80 milhões de toneladas de betume para a produção de 1,6 bilhões de toneladas de asfalto em todo o mundo revela a importância da abordagem ambiental sustentável em projetos e processos construtivos de rodovias.

Deste modo, nos dias atuais tem-se desenvolvido pesquisas voltadas a melhoria do desempenho das misturas asfálticas a fim que estas sejam duráveis, ou seja, apresentem menores deformações permanentes e tenham uma maior vida de fadiga. Para isto, tem-se utilizado técnicas de modificação de ligantes asfálticos a partir da adição de polímeros, fíleres, fibras e recentemente os nanomateriais, quem têm apresentado viabilidade técnica e econômica para este fim.

A justificativa deste trabalho baseia-se na necessidade de estudar o desempenho de misturas asfálticas produzidas a partir da modificação do ligante por adição de lignina proveniente de duas espécies vegetais, a qual é extraída no processo de fabricação de papel. Parte desse material é utilizado

na queima para aproveitamento energético na própria indústria, por ainda restar um excedente, esse material ainda é descartado, o que vem despertando interesse no desenvolvimento de alternativas para sua aplicação. Este estudo é pioneiro, a nível nacional e internacional, e pretende contribuir para maior durabilidade dos pavimentos rodoviários a custos inferiores aos tradicionalmente adotados.

1.3 HIPÓTESE DA TESE

Parte-se do pressuposto ou Hipótese de que “ligninas (lignus) de diferentes espécies vegetais, podem ser utilizadas como agentes modificadores do ligante asfáltico proporcionando melhorias às propriedades mecânicas e de susceptibilidade à variação de temperatura, com conseqüente diminuição em seu envelhecimento prematuro”. Em decorrência da aceitação desta hipótese, tem-se uma alternativa ao desenvolvimento de procedimentos e de técnicas, a fim de produzir e valorar utilizando a lignina como aditivo para uso em cimentos asfálticos de petróleo e revestimentos de pavimentos flexíveis.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo Geral

Este estudo tem como desígnio avaliar o desempenho de misturas asfálticas produzidas com ligante modificado por lignina proveniente da serragem de Pinus e Eucalipto.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização química, física e reológica fundamental do ligante asfáltico modificado por adição de lignina de Pinus e Eucalipto nos teores de 3,6 e 9%;
- Avaliar o desempenho de misturas asfálticas produzidas com ligante modificado por adição de lignina Pinus e Eucalipto nos teores de 3,6 e 9%;
- Identificar a espécie de lignina que oferece melhor desempenho na modificação do ligante e da mistura asfáltica, bem como determinar o teor ideal a ser utilizado;

1.5 ORGANIZAÇÃO DA TESE

O texto desta Tese encontra-se em um volume único distribuído da seguinte forma:

[Capítulo 1] Introdução – Introdução, Justificativa, Hipótese da Tese, Objetivos da Pesquisa e Organização da Tese.

[Capítulo 2] Fundamentação Teórica – são discutidos e descritos assuntos relacionados aos ligantes asfálticos, propriedades e aplicações, principais funções, modificação de ligantes asfálticos, envelhecimento do ligante, misturas asfálticas, misturas mornas, principais defeitos dos pavimentos, lignina-definições, usos, processos de obtenção, pesquisas relacionadas.

[Capítulo 3] Materiais e Métodos Empregados – são apresentados os materiais utilizados na pesquisa e relatados aspectos, considerados importantes, sobre os procedimentos dos ensaios.

[Capítulo 4] Resultados e Discussões – são apresentados e analisados os resultados obtidos para caracterização química, física e reológica empírica e fundamental e caracterização mecânica das misturas asfálticas e análise estatística.

[Capítulo 5] Considerações Finais e Sugestões para pesquisas futuras – são apresentadas as conclusões do trabalho e as sugestões para futuras pesquisas sobre o tema estudado.

Por fim, estão as Referências, onde foram listadas as literaturas citadas no trabalho.

Capítulo II

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Infraestrutura Rodoviária

As rodovias possibilitam a integração econômica entre as regiões do país e proporcionam grandes benefícios para a sociedade, sendo um dos principais sistemas de transportes utilizados para o deslocamento de pessoas e bens. Portanto, é importante que essa infraestrutura seja mantida de forma adequada e satisfatória, para que os problemas relacionados a ela não interfiram nos custos operacionais dos veículos, tampouco elevem os preços dos serviços e bens comercializados.

O Brasil, apesar de sua dimensão continental não é tão adepto a sistemas de transporte como o ferroviário, o aquaviário e o aeroviário, tendo o modal rodoviário como o mais utilizado. Pesquisa realizada pela Confederação Nacional de Transportes (CNT, 2019) indicou que a participação do modal rodoviário na matriz brasileira de transportes de carga e passageiros é de 62,81%, e, apesar da significância deste primeiro para o desenvolvimento do país, a CNT constatou que em 2019 apenas 12,4% do total da malha rodoviária brasileira é pavimentada e que 52,4 % desta encontra-se em estado de conservação regular, ruim ou péssimo, um panorama totalmente diferente do observado em países desenvolvidos, que conforme estudos realizados por MEDINA & MOTTA (2015) apresentam cerca de 50% a 80% de suas rodovias pavimentadas. Deste modo, sendo um país que adota o sistema rodoviário como principal elemento da matriz de transporte de bens e pessoas, altos investimentos são destinados

para a construção e a manutenção da rede de estradas. Por este motivo, torna-se importante analisar métodos para reduzir custos e criar formas mais eficazes de manter a malha rodoviária em bom estado.

Conforme apresentado pelo relatório gerencial da Confederação Nacional de Transportes - CNT (2019) verifica-se que existem no país 1.720.700 km de rodovias, dos quais apenas 213.453 km são pavimentados, o que corresponde a 12,4% da extensão total da malha, sendo 65.370 km federais. Destas, apenas 10,6% são de pista dupla (6.932 Km), 1,8% (1.163 km) são vias em fase de duplicação e 87,6% (57.275 km) são pista simples.

No que se refere à infraestrutura rodoviária, o Brasil teve um ínfimo crescimento da sua malha no período de 2009 a 2019, em comparação ao crescimento da frota de veículos e do número de acidentes. Comparativamente, enquanto a malha pavimentada cresceu apenas 6,7% nos últimos 10 anos, a frota total de veículos cresceu 80,8% (CNT, 2019).

O revestimento do pavimento, camada que é responsável pela transferência de cargas de roda para camadas inferiores (base, sub-base e subleito), é uma parte crítica da estrutura das rodovias por receber as solicitações do tráfego e está submetida diretamente aos fatores ambientais (LAVASANI *et al.*, 2015).

Vários são os fatores que influenciam e propiciam a degradação das rodovias, entre os quais se destacam: (a) aumento do volume de tráfego; (b) excesso de carga transportada por eixo; (c) pressão de enchimento dos pneus elevada; e (d) pouco planejamento e realização de intervenções/conservações. Todos esses fatores aliados às condições ambientais, às quais são submetidas às rodovias brasileiras, fazem com que a sua vida útil de pavimento diminua. Para tentar solucionar ou reduzir o efeito desses fatores, visando melhorar as condições estruturais e funcionais das rodovias, diversos estudos (SANTOS, 2015; PESSOA, 2012; GENNESSEAU, 2015) tem sido realizado com objetivo de melhorar a durabilidade e o comportamento dos materiais que compõem a estrutura do pavimento, proporcionando um aumento na sua vida útil.

2.2 Ligante asfáltico: características e composição

O ligante asfáltico, amplamente utilizado na pavimentação de rodovias, é um material bastante complexo com uma grande variedade de compostos orgânicos. É originado do petróleo, podendo ser obtido por evaporação natural de depósitos localizados na superfície da terra (asfaltos naturais) ou por destilação em unidades industriais (refinarias de petróleo). Tem a propriedade de ser um adesivo termoviscoplastico, impermeável à água e pouco reativo. A baixa reatividade química a agentes não evita que esse material possa sofrer, no entanto, um processo de envelhecimento por oxidação pelo contato com o ar e a água (SOBREIRO, 2014). Assim, apesar do asfalto ser pouco reativo, sua composição pode ser alterada ao sofrer ação de calor, ar e radiação ultravioleta (MELLO, 2014), fatores que podem inclusive reduzir a vida útil dos pavimentos.

No Brasil é utilizada a denominação CAP para designar esse produto que apresenta-se como um semissólido a temperaturas baixas, viscoelástico plástico à temperatura ambiente e viscoso a altas temperaturas, e que se enquadra em limites de consistência para determinadas temperaturas. A característica de termoviscoelasticidade desse material manifesta-se no comportamento mecânico, sendo suscetível à velocidade, ao tempo, à intensidade de carregamento, e à temperatura de serviço.

Tais propriedades são importantes para os ligantes asfálticos, tendo em vista que estes devem ser usinados e bombeados a altas temperaturas (cerca de 160°C), ser suficientemente rígidos para suportar o tráfego nas altas temperaturas do pavimento (50°C, por exemplo), evitando assim o surgimento de deformação permanente, e ao mesmo tempo, devem ser elásticos a temperaturas intermediárias e baixas (negativas em alguns países), para resistir às fissuras por fadiga e de origem térmica, respectivamente (MOURA, 2010).

Ligantes asfálticos são subprodutos da destilação do petróleo bruto, constituídos por uma mistura de hidrocarbonetos, entre 90% e 95%, e heteroátomos, entre 5% e 10%, como oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais, como níquel, ferro e vanádio. Segundo Sultana (2014), embora as porcentagens de heteroátomos sejam pequenas, são estas que conferem polaridade aos ligantes.

As proporções destes componentes variam conforme a fonte do petróleo, do processo de destilação e do envelhecimento do material durante a usinagem e a vida de serviço. Os hidrocarbonetos constituintes do ligante asfáltico podem conter de 20 a 120 carbonos por molécula (BERNUCCI *et al.*, 2010), o que proporciona a existência de diversas ligações entre eles. A qualidade destes ligantes é especificada e controlada por propriedades como viscosidade, suscetibilidade térmica e resistência ao

envelhecimento. Para Zegara (2007), a variedade dos componentes dos ligantes asfálticos apresenta-se como uma das complexidades do seu estudo.

Apesar de existir discordâncias a respeito da composição do asfalto, este é tradicionalmente considerado como uma dispersão coloidal, que é uma mistura de grandes moléculas dispersas em uma segunda substância. Essa dispersão é caracterizada por asfaltenos envoltos por resinas que estão imersos em um meio composto por saturados e aromáticos, conhecido como meio intermicelar (BERNUCCI *et al.*, 2010).

Sultana (2014) explica que devido à complexidade e o grande número de estruturas e moléculas individuais, que formam o ligante asfáltico é muito difícil determinar sua composição química exata e sua relação com as propriedades reológicas. Uma abordagem mais prática para entender a relação entre a composição química e as propriedades dos ligantes asfálticos consiste na classificação do ligante em diferentes atributos, tais quais tamanho molecular, caráter iônico (ácido, básico, etc.), e polaridade. Desses atributos, verificou-se que a polaridade das moléculas é mais útil na compreensão da relação entre a química e a reologia do ligante, afirmando ainda que os saturados têm a menor polaridade, enquanto os asfaltenos possuem a maior; a polaridade dos aromáticos e resinas situa-se entre esses dois extremos.

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

2.2.1 Principais Funções do Ligante Asfáltico na Pavimentação

Os revestimentos asfálticos são constituídos principalmente de materiais pétreos (agregados) e aglutinantes (ligantes asfálticos), tendo como função principal, resistirem às solicitações de cargas provenientes do tráfego e distribuí-las às camadas subjacentes do pavimento. Devem ainda oferecer aos usuários das vias condições ideais de conforto ao rolamento e, segurança.

As condições visuais apresentadas pelos revestimentos de pavimentos asfálticos são um bom indicativo de suas capacidades estruturais e funcionais. No Brasil, o comportamento está associado a

algumas situações, em decorrência do aumento de veículos pesados que trafegam sobre as vias, que tiveram suas solicitações aumentadas com a aparição de configurações múltiplas, além do excesso de carga transportada. Esta tendência, aliada a serviços de pavimentação mal executados e projetos inapropriados que utilizam critérios ultrapassados e que não incluem todas as variáveis levam à deterioração precoce dos pavimentos e, como consequência, à elevação dos custos de transporte (SANTOS, 2011). Além disso, muitos recursos financeiros são necessários para a manutenção e a recuperação de pavimentos deteriorados, o que pode acarretar na oneração dos cofres públicos (DANTAS, 2015).

O ligante asfáltico tem função aglutinante e impermeabilizante na mistura asfáltica. A função aglutinante visa proporcionar ligação entre os agregados, que possibilita uma mistura asfáltica capaz de resistir à ação mecânica de desagregação produzida pela ação do tráfego. Quanto à função de impermeabilização, garante ao pavimento vedação eficaz contra a penetração de água, minimizando o efeito nocivo, que pode comprometer a estrutura do pavimento.

A importância do ligante na mistura asfáltica é que esta é constituída basicamente por agregados, filer e o ligante asfáltico, o qual possui a função aglutinante. Esta, por sua vez, é o que garante a ligação e envolvimento com os agregados, evitando a desagregação causada pelo efeito do tráfego, enquanto sua função impermeabilizante impede a entrada de água, que pode comprometer toda a estrutura do pavimento (SOBREIRO, 2014).

Em serviços de pavimentação, o ligante asfáltico de petróleo pode ser utilizado com diferentes combinações de esqueleto mineral. Tendo necessariamente que apresentar-se com uma consistência adequada, ou seja, suficientemente fluído para facilitar a mistura com agregados, e posterior, lançamento e compactação. Em contrapartida, após a compactação, esse deve ter consistência satisfatória para resistir às cargas do tráfego e as variações climáticas.

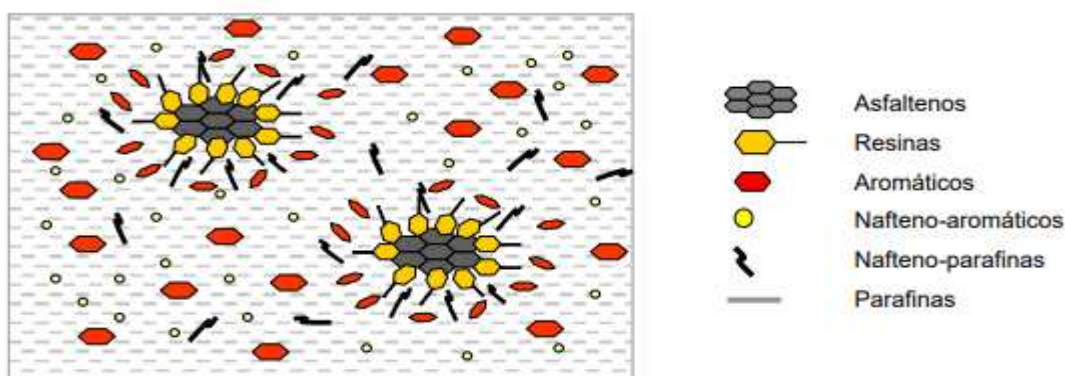
Segundo Gama (2016), apesar de o cimento asfáltico ser o principal material utilizado na construção de rodovias e vias urbanas, há algumas limitações, tais como: em determinadas misturas a presença de umidade na interfase agregado/ligante leva à perda de material pétreo; à resistência a tração do asfalto é reduzida à medida que o mesmo é flexionado, ou seja, o asfalto perde sua resistência mecânica quando o pavimento sofre deflexões; em baixas temperaturas, se torna rígido e quebradiço, sujeito à trincas, enquanto que em altas temperaturas, amolece e flui, causando deformações permanentes; e ainda apresenta uma tendência ao envelhecimento (oxidativo).

2.3 Propriedades do Ligante Asfáltico

2.3.1 Composição química

O cimento asfáltico de petróleo ou ligante asfáltico apresenta na sua composição basicamente duas frações: os maltenos, que são constituídos pelos compostos saturados, aromáticos e resinas, sendo estes compostos de baixa massa molar e polaridade; e os asfaltenos, que constituem a fração mais pesada e polar do ligante asfáltico. Sendo estes considerados a fração mais importante, pois tem implicações desde a produção do ligante a implicações econômicas. A reatividade dessas moléculas com o oxigênio é fortemente influenciada pela temperatura, sendo que os asfaltenos apresentam maior reatividade, seguidos das resinas, aromáticos e saturados. As propriedades químicas, físicas e reológicas do ligante asfáltico dependem basicamente da sua estrutura coloidal e ligações entre os componentes e, em particular, da proporção de asfaltenos e maltenos (Figura 1).

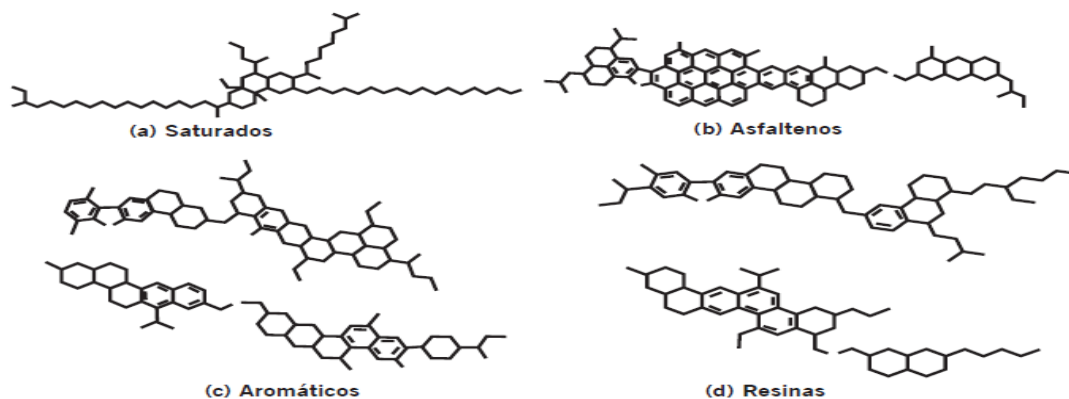
Figura 1: Estrutura coloidal dos asfaltenos estabilizados pelas resinas



Fonte: Adaptação de Quintero (2009)

Segundo Nascimento & FAXINA *et al.* (2017), a quantidade de asfaltenos pode variar de 5 a 25%, a de aromáticos de 40 a 65% e os saturados de 5 a 20% da constituição do ligante asfáltico. A Figura 2 ilustra genericamente o esquema dos componentes químicos do asfalto.

Figura 2: Esquema dos componentes químicos do asfalto



Fonte: Bernucci (2007)

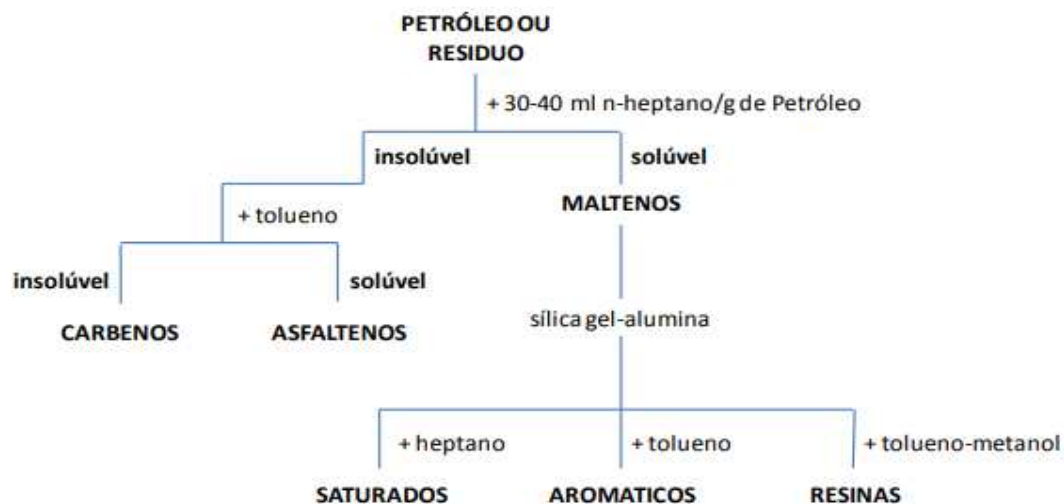
Os asfaltenos são aglomerados de compostos polares e polarizáveis. Possuem grande tendência de interação e associação, formando conglomerados. São materiais quebradiços, pretos ou marrons, cuja concentração no ligante interfere em suas propriedades reológicas (READ & WHITEOAK, 2003). Os ligantes com mais asfaltenos são mais rígidos e viscosos, resultando em maior resistência a deformações permanentes, mas, por outro lado, em maior susceptibilidade ao dano por fadiga.

As resinas são semissólidas ou sólidas, polares, marrom-escuras e de grande capacidade adesiva. Atuam como agentes dispersantes de asfaltenos nos óleos intermicelares, resultando em um meio líquido homogêneo (READ & WHITEOAK, 2003; PAMPLONA, 2014).

Os aromáticos são líquidos viscosos amarelos e marrons escuros constituídos de moléculas de carbono não polares em que os anéis não saturados são predominantes (READ & WHITEOAK, 2003). Já os saturados são cadeias de hidrocarbonetos alifáticos, consistindo em óleos viscosos não polares geralmente incolores.

Segundo Nascimento et al. (2017), os asfaltenos são separados por precipitação com n-heptano, enquanto os maltenos são solúveis em n-heptano e separados por cromatografia de adsorção. A Figura 3 ilustra o esquema de separação química do ligante asfáltico.

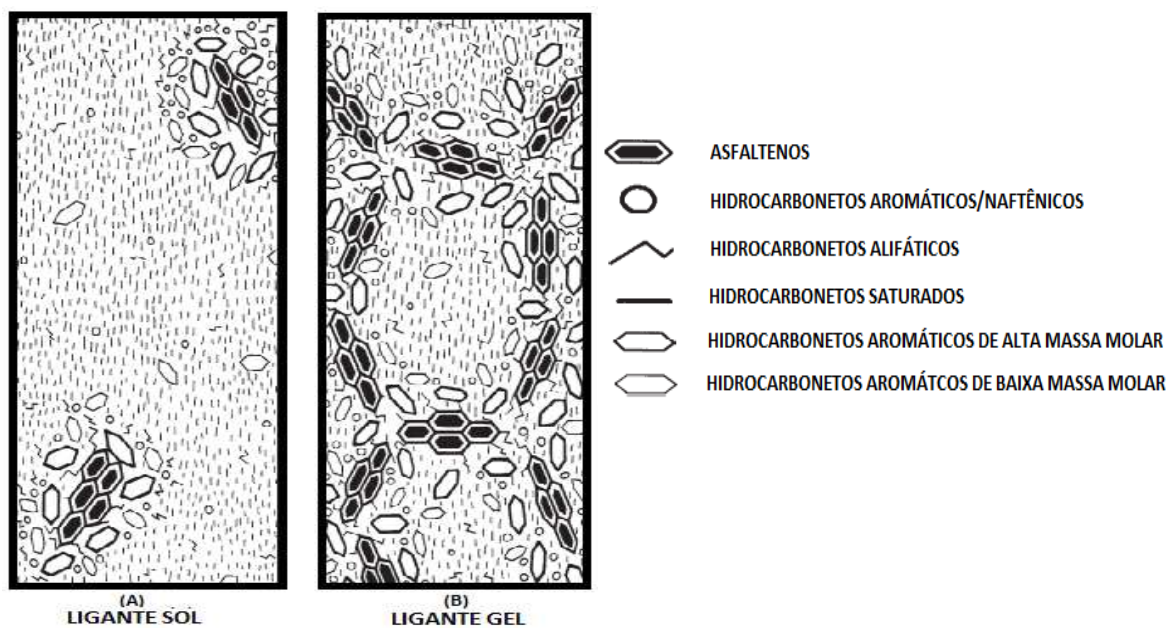
Figura 3: Esquema de separação química do ligante asfáltico



Fonte: Adaptado de Quintero (2009)

Quando os asfaltenos se encontram em presença de quantidade suficiente de resinas e aromáticos, formam micelas com boa mobilidade, em ligantes conhecidos como SOL. No entanto, se as frações não estão em quantidades balanceadas, tem-se formação de estruturas de pacotes de micelas, em ligantes de comportamento conhecido como GEL (Figura 4).

Figura 4: Representação esquemática de ligantes do tipo SOL e GEL



Fonte: Adaptado de Shell (2003)

Deste modo, compreende-se que uma estrutura tipo SOL ocorre quando há uma quantidade suficiente de resinas e aromáticos, dentre os quais os asfaltenos ficam dispersos. Do contrário, quando não há quantidades suficientes, os asfaltenos se associam formando estruturas irregulares que configuram o comportamento GEL (SOBREIRO, 2014).

O arranjo dos átomos que compõe o ligante asfáltico é complexo, sendo a proporção das diferentes moléculas formadas por esses átomos e a maneira como elas interagem entre si fatores que afetam o comportamento físico e químico do material.

Nascimento (2015) afirma que, as frações SARA atuam na determinação das propriedades específicas do ligante asfáltico, podendo-se considerar que:

(a) os asfaltenos correspondem a parte sólida presente nos ligantes asfálticos e o seu aumento está associado ao endurecimento do CAP, tornando-o mais viscoso, com uma menor penetração e maior ponto de amolecimento.

(b) as resinas são solúveis em n-heptano e suas proporções em conjunto com os asfaltenos determinam o comportamento do CAP como solução (SOL) ou como gelatina (GEL);

(c) os aromáticos constituem a parte líquida/viscosa de baixo peso molecular e correspondem a maior parte do meio de dispersão para os asfaltenos.

(d) os saturados correspondem aos óleos viscosos não-polares com peso molecular médio similar aos dos aromáticos. Representam cerca de 5 a 20% da composição química do ligante asfáltico.

De um modo geral, pode-se afirmar que os compostos saturados presentes no ligante agem influenciando negativamente a suscetibilidade térmica, os aromáticos atuam provendo uma melhoria nas propriedades físicas, as resinas melhoram a ductibilidade e os asfaltenos contribuem aumentando a viscosidade e tornando os ligantes asfálticos menos susceptíveis a variações de temperatura (MORALES e col., 2004).

O grau de dispersão dos asfaltenos influencia consideravelmente no comportamento de ligantes asfálticos, uma vez que modifica a viscosidade do material. Por outro lado, esses efeitos são alterados à medida que a temperatura varia, geralmente observa-se uma diminuição da viscosidade à medida que a temperatura aumenta. A viscosidade dos componentes saturados, aromáticos e resinas tem relação com o peso molecular, assim, quanto maior o peso molecular das partículas, maior será a viscosidade do ligante asfáltico (READ & WHITEOAK, 2003).

Pesquisadores (PESSOA, 2012; GENNESSEAU, 2015; CRAVO, 2016) têm desenvolvido estudos objetivando avaliar como a composição química dos materiais asfálticos afeta o comportamento global do ligante. Michalica *et al.*, (2008) mostraram que ligantes asfálticos provenientes de diferentes localidades apresentam comportamento reológico diferenciado uma vez que a proporção entre as frações de cada material é diferente e as características de cada uma delas são bastante relevantes para o comportamento como um todo.

Sultana (2014) investigaram a influência da adição de diferentes proporções dos constituintes SARA em ligantes asfálticos a partir da avaliação com um Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) e um equipamento de compressão e tração. Ao aumentarem a proporção de cada fração em amostras diferentes de um mesmo ligante, observaram variações na rigidez e na resistência à tração.

A proporção das frações dos ligantes asfálticos varia de acordo com a fonte do petróleo de base e com o tipo de processamento. Shulga *et al.*, (2012) analisaram a composição química de ligantes asfálticos de diferentes fontes (China, Venezuela, Canadá e Rússia) por meio do método cromatografia e verificaram que as frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos variam significativamente para cada ligante asfáltico, constatou-se também que há uma variação na composição química do ligante asfáltico provocada pelo envelhecimento, observando-se que mantem-se constante a quantidade de saturados, reduzem-se os aromáticos e aumentam-se as resinas e os asfaltenos. Segundo Sobreiro (2014), as frações saturadas mantem-se inalteradas devido a sua baixa reatividade química.

Outro detalhe importante em relação à quantidade de asfaltenos é que, ao modificar o asfalto com uma substância de massa molar igual ou superior, pode ocorrer um desequilíbrio de fases, visto que esses materiais competem na solvatação pelos maltenos (SILVA, 2002), que por sua vez, são o meio oleoso de baixo peso molecular, onde os asfaltenos são dispersos ou dissolvidos.

Quando ocorre o envelhecimento do ligante asfáltico, suas frações mais leves são consumidas por evaporação, e por oxidação parte dessas frações são transformadas em resinas, e em seguida em asfaltenos (LESUEUR, 2009; CRAVO, 2016). Deste modo, quanto mais asfaltenos mais consistente será o ligante, conseqüentemente será mais viscoso, apresentará menor penetração e maior ponto de amolecimento. Segundo Pizzorno (2014) o excesso de asfaltenos, da ordem de mais de 30%, causa ainda a perda de elasticidade e fragilização do asfalto. Caso sua concentração seja menor que 20%, ocorre elevação da susceptibilidade térmica e deformação plástica excessiva.

Deste modo é possível inferir que a complexa composição química dos ligantes asfálticos pode resultar em uma grande variedade de associações entre as suas moléculas, o que favorece a formação de uma microestrutura bem variada (YU *et al.*, 2015). À vista disso, é preciso empregar ferramentas para avaliar a composição química dos materiais asfálticos e relacionar suas alterações com o comportamento mecânico.

Diversas formas de caracterizar quimicamente os ligantes asfálticos têm sido empregadas recentemente em busca de observar a composição desses materiais. Ensaios dessa natureza visam quantificar as alterações das proporções destes componentes decorrentes da adição de modificadores, efeitos do envelhecimento e rejuvenescimento, entre outros.

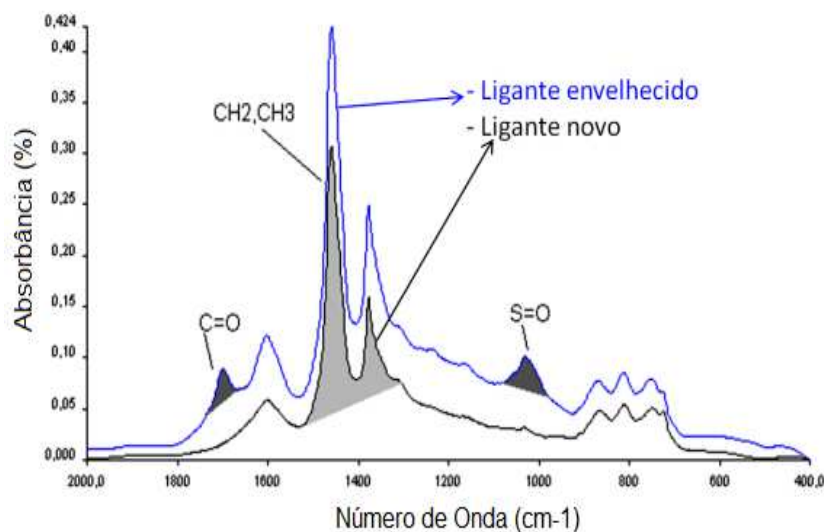
A quantificação dos grupos funcionais, que são grupos de átomos responsáveis pelas reações químicas é uma técnica bastante empregada, denominada de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR. Nesta técnica o ligante asfáltico é submetido à radiação infravermelha, sendo parte desta radiação absorvida pela amostra e a outra parte transmitida pelo material. Pesquisadores têm empregado esta análise com bastante frequência por se tratar de um teste rápido e confiável (GUERN *et al.*, 2010; BOWERS *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2014; QIN *et al.*, 2014; VILLACORTA *et al.*, 2014; DANTAS, 2015, CRAVO, 2016).

A análise por FTIR apresenta vantagem como procedimento de análise química - sólidos, líquidos, gases, semissólidos, pós e polímeros são rotineiramente analisados por essa técnica. É rico em informações; as posições, intensidades, larguras e formatos das bandas em um espectro fornecem informações sobre as ligações químicas presentes. E, é uma técnica relativamente rápida, fácil, sensível e muito útil na elucidação estrutural dos materiais (CANEVAROLO JÚNIOR, 2004), e tem sido utilizado para definir o grau de degradação do ligante asfáltico devido à oxidação pela presença de compostos carbonilados e sulfurados (CRAVO, 2016).

Mothé (2009) explica que “a radiação na região do infravermelho se refere à parte do espectro eletromagnético de comprimento de onda maior que a região do visível e menor que a região das micro-ondas”. O espectro de infravermelho é a representação da energia de radiação absorvida pela matéria e transformada em vibração molecular e apresenta-se na forma de um gráfico de intensidades (% de transmitância ou absorbância) versus comprimento de onda (n° de onda) ou frequência de absorção. Deste modo, 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 Figura 5 ilustra o espectro na região do infravermelho de um ligante asfáltico.

Figura 5: Espectro na região do infravermelho de um ligante asfáltico



Fonte: Adaptado de Genesseeux (2015)

Os ligantes asfálticos apresentam mudanças nas suas características físicas e químicas quando submetidos a processos termo-oxidativos causados pela perda de voláteis ou espécies de baixo peso molecular, além da formação de ligações de hidrogênio decorrentes do processo degradativo.

Durante a usinagem, aplicação e quando em serviço, o ligante endurece não só devido às altas temperaturas nas duas primeiras situações, como principalmente devido ao processo oxidativo que ocorre nos três casos, caracterizando, assim, os principais mecanismos envolvidos no processo de envelhecimento dos ligantes: perda de componentes voláteis e a oxidação (LUCENA, 2005). Na primeira etapa ocorre cerca de 60% do envelhecimento total do ligante; na segunda, cerca de 20%; e na terceira, que ocorre durante a vida útil do pavimento, o envelhecimento é também da ordem de 20%, ocasionado pela ação do meio ambiente. O revestimento, dessa forma, sofre os efeitos da variação de temperatura e da presença de oxigênio, aliados ainda à fatores como solitação do tráfego de veículos e radiação, todos estes responsáveis por sua degradação (CRAVO, 2016).

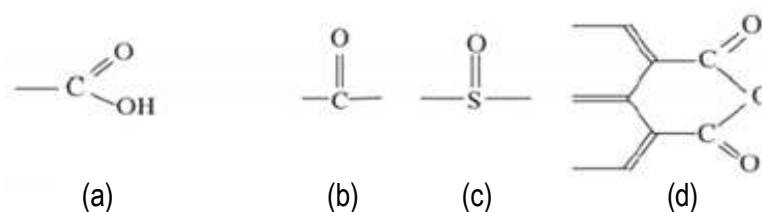
Deste modo, o desempenho e as características químicas, físicas e reológicas dos ligantes asfálticos são afetadas por este processo de envelhecimento (CAVALCANTE, 2016), o qual influencia a

durabilidade da mistura asfáltica em campo (MELLO, 2014). Cravo (2016) frisa ainda a importância de estudos com antioxidantes, pois estes podem mitigar essas reações de oxidação do processo de envelhecimento.

Segundo Nascimento & FAXINA (2017), o uso da técnica de espectroscopia na região do infravermelho é muito útil para monitorar as alterações químicas do ligante asfáltico após o envelhecimento, pois através desta é possível verificar os compostos resultantes do processo de oxidação. Quando ocorre o envelhecimento, seja na usinagem e/ou na aplicação, e conseqüentemente o endurecimento do ligante, ocorre também à conversão de aromáticos em asfaltenos e o aumento dos grupos funcionais carbonilas e sulfóxidos (QIN *et al.*, 2014; NASCIMENTO, 2017).

O emprego da FTIR auxilia na avaliação dos efeitos do envelhecimento a partir da verificação de alterações no espectro de infravermelho dos grupos funcionais carbonilas e sulfóxidos que tem sua banda de absorvância em torno de 1700 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} , respectivamente (GUERN *et al.*, 2010). A Figura 6 ilustra os principais compostos formados na oxidação dos ligantes.

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



Fonte: Lucena (2004)

De acordo com Li *et al.* (2016), a análise do FTIR é realizada com base na intensidade das bandas do espectro representado graficamente como transmitância e absorvância. Baseado nessas intensidades e posições de comprimento de onda, o nível de interação molecular e ligações químicas do ligante asfáltico podem ser analisadas. A Tabela 1, apresentada por Yao *et al.* (2016), apresenta os grupos funcionais do ligante asfáltico contendo carbonila (C=O), que servem 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=O 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: Yao et al., (2016)

Cravo (2016) afirma que independente da modificação da amostra, do processo de envelhecimento e nível de degradação, a técnica de infravermelho é oportuna na identificação do grau de oxidação da amostra, identificando produtos carbonilados gerados durante o processo oxidativo.

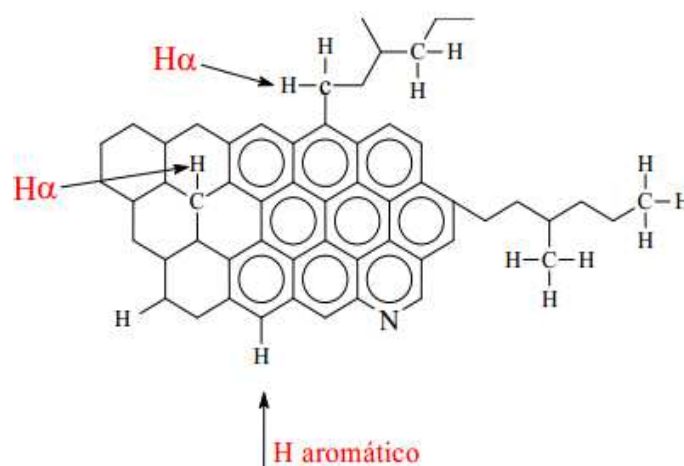
Para Cavalcante (2016), os ligantes asfálticos, quando submetidos a processos termo-oxidativos causados pela perda de voláteis, apresentam mudanças em suas características físicas e químicas, formando ligações de hidrogênio durante o processo degradativo. Elseifi *et al.* (2010), afirmam que, apesar 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.

Outra técnica utilizada para a avaliação das características químicas de ligantes asfálticos é a Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Nesse teste, a absorção da radiação por isótopos magneticamente ativos de uma amostra colocada em um campo magnético e irradiada com energia eletromagnética é quantizada e produz um espectro regido pelas características estruturais do ligante

asfáltico (CRAVO, 2016). Essa técnica propicia o estudo dos isótopos de ^1H e ^{13}C para avaliar as alterações na estrutura química dos ligantes asfálticos. Alguns pesquisadores vêm realizando ensaios RMN para encontrar correlações com outros ensaios químicos, como o SARA ou para obter índices de envelhecimentos (MOLINA, *et al.*, 2010; SANCHEZ-MINERO, *et al.*, 2013; DANTAS, 2015, CRAVO, 2016).

Conforme afirma El Beze (2008), o envelhecimento do ligante resulta na aromatização das estruturas o que gera a formação de ciclos benzênicos, assim, em geral, observa-se aumento dos carbonos aromáticos (Car). MALX *et al.* (2010) alegaram que o envelhecimento foi responsável pela redução dos hidrogênios aromáticos (Har) e dos carbonos saturados (Csat), em função do maior teor de condensações aromáticas e da ruptura de anéis aromáticos, respectivamente, observando ainda o aumento dos Car, o que indica a substituição dos grupos alquil e a desalquilação nos anéis aromáticos. Segundo Leite (2012) quanto maior a concentração de hidrogênios alfa (Halfa), maior a facilidade do ataque desta parte da molécula por oxigênio do ar para formação de radicais livres, logo, o envelhecimento pode resultar na diminuição desse tipo de hidrogênio. A Figura 7 ilustra o RMN ^1H representados em uma molécula típica de asfalteno.

Figura 7: Esquema de parâmetro moleculares de RMN ^1H representados em uma molécula típica de asfalteno



Fonte: Adaptado de Lima (2008)

El Beze (2008) atribui as modificações na estrutura química de ligantes asfálticos a diversos processos como a aromatização, condensação, fragmentação das estruturas, desalquilação e a ruptura dos ciclos naffênicos. Existem muitos ensaios químicos que podem ser realizados para confirmar esses

e outros mecanismos observados nos ligantes asfálticos, e que, além de permitir a obtenção de informações da complexa composição dos ligantes asfálticos, pode dar suporte para a comparação desses dados com resultados de ensaios macroscópicos.

2.3.2 Comportamento físico do ligante asfáltico

Para a produção e utilização dos ligantes asfálticos devem ser definidos parâmetros baseados em ensaios físicos, químicos e mecânicos objetivando nortear e garantir o desempenho do material em campo. Embora, as especificações estabelecidas para uso de ligantes asfálticos sejam baseadas em propriedades físicas pela facilidade de obtenção (CRAVO, 2016), todas tem sua importância e devem ser sempre relacionadas. No Brasil deve-se seguir as especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), conforme Quadro 1, base para a Norma 095/2006-EM do Departamento Nacional de Infraestrutura de Transporte (DNIT).

Quadro 1: Especificações dos Cimentos Asfálticos de Petróleo

CARACTERISTICAS	UNID.	LIMITES			
		CAP 30/45	CAP 50/70	CAP 85/100	CAP 150/200
Penetração (100g,5s,25°C)	0,1mm	30-45	50-70	85-100	150-200
Ponto de amolecimento em, mín	°C	52	46	43	37
Viscosidade Rotacional					
-a 135 °C, SP 21 mín, 20 rpm	cP	374	274	214	155
-a 150 °C, SP 21 mín		203	112	97	81
-a 177°C, SP 21 mín		76 – 285	57 – 285	28 - 114	28 - 114
Índice de susceptibilidade térmica		(-1,5) a (+ 0,7)	(-1,5) a (+ 0,7)	(-1,5) a (+ 0,7)	(-1,5) a (+ 0,7)
Ponto de fulgor mín	°C	235	235	235	235
Solubilidade em tricloroetileno, mín	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5
Ductilidade a 25 C, mín	Cm	60	60	100	100
EFEITO DO CALOR E DO AR (RTFO) A 163 °C, 85 mín					
Varição em massa, máx	%	1,0	1,0	1,0	1,0
Ductilidade a 25 C, mín	Cm	10	20	50	50
Aumento do pto de amolecimento, máx	°C	8	8	8	8
Penetração retida, mín*	%	60	55	55	50

Fonte: Adaptada da Resolução ANP nº 19/2005

A consistência do ligante é definida a partir da determinação das principais propriedades físicas, como: penetração, ponto de amolecimento e viscosidade, e está relacionada ao estado físico do material, sendo determinado através do ensaio de penetração, que também é utilizado no Brasil como parâmetro para classificação do ligante, podendo receber as seguintes denominações: CAP 30/45, CAP 50/70, CAP 85/100 E CAP 150/200.

Para Nicácio & Amorim (2015), o ponto de amolecimento é uma propriedade muito importante, estando fortemente relacionado às deformações plásticas do revestimento asfáltico, pois quanto menor o ponto de amolecimento, maior será a ocorrência de deformações. Em seu estudo, Bastos *et al.*, (2015) realizou um comparativo entre o CAP 30/45 e CAP 50/70 e observaram que maiores valores de ponto de amolecimento e menores valores de penetração indicam uma menor susceptibilidade à deformação permanente, fator muito importante a ser avaliado, visto que, nos últimos anos a ocorrência prematura e/ou excessiva da deformação permanente nos pavimentos asfálticos tem sido motivo de preocupação entre técnicos e pesquisadores brasileiros da área de pavimentação.

Dentre os diversos tipos de defeitos a que um pavimento está sujeito, o afundamento em trilha de roda da camada de rolamento é um dos mais importantes. Esse tipo de defeito além de propiciar uma degradação acelerada da estrutura do pavimento, reduz consideravelmente o conforto ao rolamento, a segurança do usuário, e aumenta os custos operacionais. A deformação permanente nos revestimentos asfálticos é caracterizada por depressões longitudinais nas trilhas de roda, as quais aumentam com a solicitação das cargas repetidas impostas pelo tráfego de veículos (BASTOS *et al.*, 2015).

A susceptibilidade térmica indica o quanto às propriedades do ligante asfáltico podem ser alteradas pela variação de temperatura. Deste modo, para garantir um melhor desempenho do pavimento, é necessário a utilização de um ligante asfáltico com susceptibilidade térmica baixa (KALANTAR *et al.*, 2012), a fim de evitar mudanças bruscas de comportamento em campo. O Índice de Susceptibilidade Térmica (IST) é a forma de representar essa característica e expressa a variação da consistência com a temperatura na faixa de serviço em pavimentos (MOTHÉ, 2009).

A viscosidade é uma propriedade física que está relacionada à consistência do asfalto ou à resistência ao fluxo e influencia diretamente na sua trabalhabilidade. Na especificação SUPERPAVE (ASTM D6373), é determinada através do viscosímetro rotacional a fim de propiciar um nível adequado de trabalhabilidade. A viscosidade rotacional é incapaz de quantificar as características reológicas

intrínsecas de grupos diferentes de ligantes asfálticos modificados, o mesmo ocorrendo com as propriedades tradicionais como a penetração e o ponto de amolecimento.

A partir da determinação da viscosidade e das respectivas temperaturas relacionadas, obtém-se as condições adequadas para a mistura do ligante com os agregados e conseqüentemente para sua aplicação. Há alguns tipos de equipamentos utilizados para medição de viscosidade, mas atualmente o viscosímetro Brookfield vem sendo mais utilizado internacionalmente, seguindo as novas especificações denominadas SUPERPAVE (Superior Performing Asphalt Pavements) e vem se difundindo também no Brasil. Essa propriedade é dada no sistema CGS em poise (P) que equivale a 1 g/cm.s e no SI é dado em Pa.s ou 1 N.s/m². De acordo as especificações SUPERPAVE, a temperatura apropriada para a usinagem é aquela na qual o ligante asfáltico apresenta uma viscosidade rotacional de $0,17 \pm 0,02$ Pa.s, enquanto que a temperatura de compactação é aquela em que o ligante asfáltico apresenta uma viscosidade rotacional de $0,28 \pm 0,03$ Pa.s (DOMINGOS *et al.*, 2012).

Outra propriedade de fundamental importância no estudo dos ligantes, mas que geralmente é atribuída a asfaltos modificados, é a Recuperação Elástica, possibilitando medir o retorno elástico que o ligante possui, fundamental para garantir uma maior resistência à deformação. Há uma maior sensibilidade para ligantes modificados principalmente por polímeros cuja característica principal seja a elasticidade, como os elastômeros. Devido à insignificância ou ausência dessa característica em ligantes convencionais, a diferença no comportamento é notável, quando compara-se com um ligante modificado, nas etapas de alongamento e ruptura do ensaio de recuperação elástica.

2.3.3 Comportamento reológico do ligante asfáltico

As propriedades reológicas dos ligantes asfálticos podem influenciar expressivamente o desempenho de misturas asfálticas durante o processo de usinagem, compactação e vida em serviço (NAVARRO *et al.*, 2009).

Dependendo da temperatura a qual o ligante asfáltico é submetido pode apresentar tanto um comportamento elástico como viscoso, ou ambos. A complexidade do comportamento reológico do ligante asfáltico está relacionada a diversos fatores, ampla variação de temperatura, carregamento dinâmico do tráfego, exposição a diferentes frequências de carregamento, envelhecimento que provoca modificações na estrutura química do material (SOBREIRO, 2014).

O estudo da reologia de ligantes asfálticos tem por finalidade estabelecer relações entre deformação, tensão, tempo de aplicação de carga e temperatura. O estudo dessas propriedades torna-se fundamental a compreensão do comportamento do ligante quando submetido a tensões provenientes do tráfego e de variações térmicas.

Segundo Kalantar (2012) durante a vida do asfalto em serviço, os ligantes são avaliados sob condições que simulam as condições críticas obtidas, novos métodos de teste de especificação. A determinação das propriedades físicas fundamentais do asfalto relacionadas ao desempenho em campo quando submetido às cargas do tráfego e aos agentes climáticos, permite controlar as deformações permanentes, as trincas por fadiga; e quantificando os efeitos do envelhecimento e da susceptibilidade térmicas.

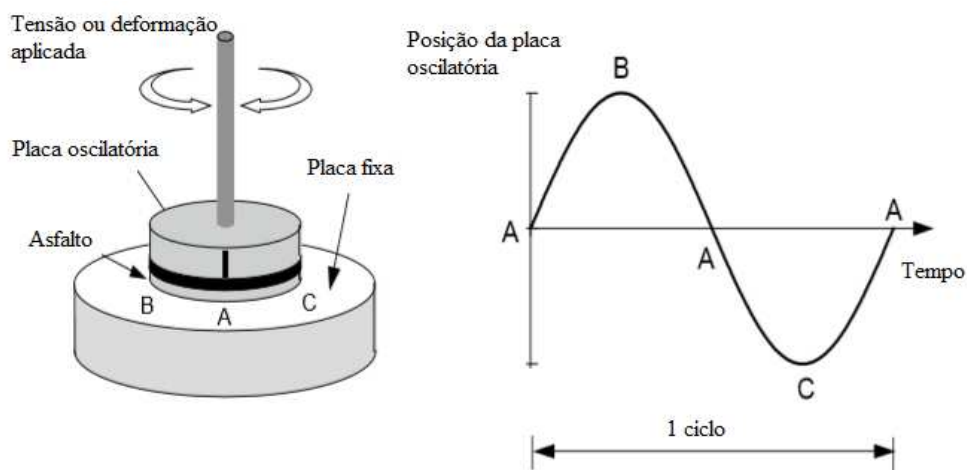
O programa de pesquisa *Strategic Highway Research Program* – SHRP desenvolveu métodos de análise de ligantes e misturas asfálticas com base em propriedades fundamentais diretamente relacionadas com o desempenho do pavimento em serviço, visto que, os testes de classificação empíricos fornecem pouca correlação entre as propriedades reológicas do ligante asfáltico e o desempenho do pavimento. Esses métodos de análise levaram ao surgimento de novas especificações denominadas *Superior Performing Pavements* – SUPERPAVE (BRINGEL, 2009).

Conforme as especificações SUPERPAVE, os ensaios são realizados nos seguintes equipamentos: Estufa de Película Delgada Rotacional – RTFO (*Rolling Thin Film Oven*), utilizado para simular o envelhecimento do ligante a curto prazo que acontece 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; Viscosímetro Rotacional – RV (*Rotational Viscometer*) usado para mensurar a viscosidade de ligantes asfálticos submetidos a altas temperaturas, comumente utilizadas nas fases de usinagem e compactação destes materiais; Prensa de Tração Direta – DTT (*Direct Tension Test*), usado para determinar as propriedades de falha, tais como tensão e cisalhamento; Reômetro de Flexão em Viga – BBR (*Bending Beam Rheometer*), usado para medir a rigidez em baixas temperaturas; Reômetro de Cisalhamento Dinâmico – DSR (*Dynamic Shear Rheometer*), usado para realizar a caracterização do comportamento viscoso e elástico do ligante (MELLO, 2014)

O DSR é um equipamento bastante utilizado para determinar as características reológica de ligantes asfálticos. Sua estrutura é composta por duas placas paralelas que aplicam esforços de

cisalhamento na amostra, onde a oscilação completa da placa superior corresponde a um ciclo, conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8: Esquema de aplicação da tensão de cisalhamento na amostra de ligante asfáltico



Fonte: Javid (2016)

Dentre os parâmetros viscoelásticos obtidos por meio de ensaios no DSR pode-se destacar o módulo complexo (G^*) e o ângulo de fase (δ). A obtenção desses parâmetros ocorre mediante condições especificadas de temperatura e frequência de carga.

O entendimento da reologia dos ligantes asfálticos é fundamental devido a associar as propriedades reológicas com os defeitos na superfície do pavimento, permitir 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 (MOTHÉ,2009). As propriedades reológicas como viscosidade, rigidez, elasticidade e deformação ao decorrer do tempo (fluência) interferem no desempenho do pavimento, estas propriedades variam durante o processo de produção da mistura asfáltica e continuam a se modificar durante a etapa de serviço do pavimento.

2.4 Modificação de Ligantes asfálticos

A utilização de asfaltos modificados em rodovias teve impulso a partir de 1970, na Europa, notadamente na Alemanha. O uso comercial de asfaltos modificados, no entanto, só foi difundido nos anos 80 (LUCENA, 2005). Vários estudos têm demonstrado que a incorporação de polímeros e aditivos ao asfalto contribui para melhorar o grau de desempenho destes materiais, aumentando a sua resistência à deformação permanente, quando aplicadas temperaturas mais elevadas de serviço. Além disso, o aditivo melhora o comportamento elástico do asfalto e o torna mais resistente à decomposição oxidativa que ocorre naturalmente durante toda a vida útil do pavimento (YILDIRIM, 2007).

Assim como outras substâncias orgânicas, o ligante asfáltico oxida lentamente quando entra em contato com o ar. A oxidação, juntamente com os fatores que governam a velocidade da reação e seus eventuais efeitos, é de importância fundamental para a qualidade do asfalto e para a eficácia da aplicação da mistura asfáltica. O ligante é constituído essencialmente por duas frações, os maltenos, constituídos pelos compostos saturados, aromáticos e resinas, que apresentam baixa polaridade, e os asfaltenos, que constitui a fração mais pesada e polar do ligante asfáltico sendo estes considerados a fração mais importante, pois tem implicações desde a gênese do ligante a implicações econômicas. A reatividade das moléculas com o oxigênio é grandemente influenciada pela temperatura, sendo os asfaltenos os mais reativos, seguidos das resinas, aromáticos e saturados.

Os asfaltos modificados são constituídos de duas fases, uma constituída por pequenas partículas dos aditivos e outra pelo asfalto. Nas composições de baixa concentração de aditivos existe uma matriz contínua de asfalto na qual o aditivo se encontra disperso. Quando a concentração do aditivo é aumentada, se produz uma inversão de fases e o asfalto se encontra disperso no aditivo. Esta morfologia bifásica e as interações existentes entre as moléculas podem ser a causa das mudanças nas propriedades.

Para serem empregados como modificadores de asfaltos, os aditivos devem ser compatíveis com os ligantes e resistentes ao calor empregado nos processos de compactação e usinagem, ou seja, as propriedades do ligante são altamente sensíveis às condições de operação. Isto é particularmente verdade tratando-se do comportamento reológico, que reflete diretamente as mudanças na constituição e/ou estrutura do ligante (YILDIRIM, 2007, BRINGEL, 2009).

O aumento das solicitações impostas pelo tráfego aliado às variações climáticas, provocadas pelos fenômenos meteorológicos provocam a deterioração prematura de pavimentos flexíveis construídos com ligantes asfálticos convencionais, tornando necessária a modificação destes a fim de melhorar as suas propriedades e desempenho (ZHANG *et al.*, 2015).

O uso de modificadores de ligantes asfálticos e conseqüentemente de misturas asfálticas tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. A utilização de modificadores visa melhorar o comportamento mecânico e conseqüentemente o desempenho funcional dos pavimentos, aumentando a resistência ao acúmulo de deformações permanente e ao aparecimento de trincas por fadiga e de contração térmica, retardando o envelhecimento prematuro do CAP e melhorando a interação entre este e os agregados (adesividade).

Fang *et al.*, (2013) assegura que a modificação do ligante tem como papel melhorar propriedades do material como adesividade, suscetibilidade térmica, resistência à oxidação, resistência ao envelhecimento e durabilidade. Conforme Azarhoosh (2015) as trincas por fadiga são um dos principais defeitos estruturais que ocorrem em misturas asfálticas a temperaturas ambientes. A utilização de agentes modificadores nos ligantes asfálticos faz com que estes apresentem maior durabilidade quanto a vida de fadiga.

Xu & Huang (2012) afirmam que a deformação permanente está relacionada a pavimentos de espessura delgadas, portanto, em projetos que apresentem tais dimensões é recomendado a utilização de ligantes asfálticos modificados para resistir a tais deformações.

Há diversos tipos de aditivos utilizados para modificação de ligantes asfálticos, os quais podem ser divididos em categorias: copolímeros em blocos e outros termoplásticos, polímeros sintéticos, borrachas naturais, parafinas e ácidos inorgânicos. Polímeros como SBS (copolímero de estireno e butadieno) e EVA (copolímero de etileno e acetato de vinila) (ALENCAR, 2009) e o terpolímero Elvaloy (XINJUN e col., 2011) têm sido os mais empregados. Existem vários estudos que mostram uma melhoria nas propriedades físicas e mecânicas dos cimentos asfálticos convencionais com a adição do SBS (BRINGEL, 2009). A utilização de materiais poliméricos descartados pelas indústrias, tais como a borracha de pneu e o resíduo de EVA proveniente da indústria de calçados (ALENCAR, 2009), também têm-se revelado como uma excelente alternativa para melhorar as propriedades dos asfaltos, ao mesmo tempo em que reduz o impacto ambiental devido ao acúmulo do lixo plástico destes materiais.

As parafinas, como o Sasobit (KIM e col., 2011), reduzem a viscosidade e aumentam a resistência do asfalto à deformação. Esse material é geralmente utilizado para reduzir a temperatura de usinagem e compactação, promovendo, conseqüentemente, uma redução no consumo de energia e na emissão de gases. O poli (ácido fosfórico) também tem sido empregado e tem demonstrado aumentar a adesão do ligante com os agregados. Vários estudos sobre esse aditivo têm mostrado que a modificação química por poli (ácido fosfórico) apresenta melhorias nas propriedades reológicas dos ligantes, como grau de desempenho, resistência à deformação permanente e ao trincamento por fadiga (LEITE e col., 2004; MARTIN & ORANGE, 2005).

Os modificadores utilizados devem ser compatíveis com os ligantes asfálticos e resistentes ao calor empregado nos processos de compactação e usinagem, ou seja, as propriedades do ligante são altamente sensíveis às condições de operação. Especialmente tratando-se do comportamento reológico, que reflete diretamente as mudanças na constituição e/ou estrutura do ligante (YILDIRIM, 2007 e BRINGEL, 2009).

O uso de aditivos (polímeros, polímeros funcionalizados, parafinas, ácidos inorgânicos) na pavimentação tem permitido melhorar o desempenho dos asfaltos, contribuindo de modo efetivo para a redução da formação de deformação permanente, da desagregação do revestimento e do trincamento térmico e por fadiga, contribuindo para aumentar a vida de fadiga do revestimento (YILDIRIM, 2007).

A Tabela 2 apresenta os principais modificadores utilizados em ligantes asfálticos. Com destaque para os fileres, extensores, polímeros elastômeros e polímeros plastômeros. A maioria destes contribui para o aumento da resistência das misturas asfálticas à deformação permanente, podendo também agir contra trincas térmicas e ao envelhecimento oxidativo.

Tabela 2: Principais modificadores utilizados em ligantes asfálticos

Tipo de modificador	Classe	Efeito					
		DP ^a	TF ^b	TBT ^c	DU ^d	EC ^e	
Fíler	Negro de Fumo	X				X	
	Mineral: Cal Hidratada	X				X	
	Cinzas	X					
	Cimento Portland	X					
Extensores	Enxofre	X	X	X			
	Lignina de madeira				X		
Polímero Elastômero	Estireno-butadieno (SB)	X		X			
	Estireno-butadieno-estireno (SBS)	X	X	X			
	Estireno-isopropano (SIS)	X					
	Estireno-butadieno-borracha látex (SBR)	X		X			
	Policloropeno Latex	X		X			
	Borracha Natural	X					
	Acrilonila-Butadieno-estireno (ABE)	X					
Polímeros-Plastômeros	Etileno-vinil-acetato (EVA)	X	X				
	Monômero Etileno-propileno-dieno MEPD)	X					
	Etileno-Acrilato (EA)	X					
	Poliisobutileno	X					
	Polietileno (alta e baixa densidade)	X		X			
	Polipropileno	X					
Borracha de Pneu	Diferentes tamanhos, tratamentos e processos	X	X	X			
Oxidantes	Compostos manganosos	X					
	Aromáticos			X			
	Naftênicos						
	Parafínicos			X			
	Gás óleo leve			X			
	Hidrocarbonetos	Asfaltenos: Processo com resina (ROSE)	X				
		Asfaltenos: processo (DAS)	X				
		Asfaltenos: processo (DEMEX)	X				
		Óleo de xisto				X	X
		Asfaltos Naturais: Trindade Gilsomite	X	X	X	X	
Aminas: Amidoaminas, Aminas		X			X		
Anti stíps	Poliamidas				X		
	Cal Hidratada				X		
	Organometálicos				X		
	Polipropileno	X	X	X			
Fibras	Poliéster	X		X			
	Aço	X	X	X			
	Rainfor Cement	X	X	X			
	Natural: Celulose	X					
	Mineral	X					
Antioxidantes	Carbonato: Chumbo			X		X	
	Zinco			X		X	
	Negro de Fumo	X				X	
	Sais de Cálcio					X	
	Cal Hidratada				X	X	
	Fenóis					X	
	Aminas				X	X	

^a Deformação permanente;^b Trincamento por Fadiga;^c Trincamento em Baixas Temperaturas^d Dano por umidade^e Envelhecimento Oxidativo

Fonte: NCHRP report

Os procedimentos utilizados para a modificação dos ligantes asfálticos geralmente aumentam a viscosidade e, com isso, as faixas de temperaturas de usinagem e de compactação destes materiais são superiores às do material puro. A avaliação da viscosidade rotacional de CAPs modificados foi efetivada em estudos (KALANTAR *et al.*, 2012; CAO *et al.*, 2011) nos quais a incorporação de modificadores levou ao aumento da viscosidade (DOMINGOS, 2015).

2.5 Envelhecimento do ligante asfáltico

Desde sua fabricação na refinaria até o fim da vida útil em uma rodovia, o ligante asfáltico evolui em função do tempo. Esta evolução é traduzida pela perda de suas propriedades mecânicas e é conhecida como envelhecimento.

O envelhecimento de ligantes asfálticos é um fenômeno complexo, na extensão em que provoca alterações de natureza física e química que estão diretamente relacionadas a mecanismos de destruição da camada asfáltica, como desagregação e trincamento por fadiga e/ou de origem térmica (NASCIMENTO & FAXINA, 2017). Devido a sua influência sobre as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos, o envelhecimento tem sido objeto de estudos ao longo das últimas décadas, com o intuito de tentar incluir alguns critérios de controle nas especificações destes materiais.

De acordo com Lamontagne (2012), o processo de envelhecimento de um ligante asfáltico se dá em três etapas, a saber: a) produção da mistura ligante asfáltico e agregado pétreo, denominada de usinagem, onde o ligante é aquecido a altas temperaturas (160 - 180°C) na presença de O₂, sob a forma de película fina (5 a 15 µm) para entrar em contato com o agregado aquecido. Após esta etapa o ligante asfáltico já não apresenta as mesmas características de saída da refinaria; b) Na etapa de espalhamento e compactação, o ligante ficará em constante contato com oxigênio e sob altas temperaturas; c) Na utilização da estrada ou *in situ*: o ligante está sujeito a temperaturas mais baixas, não ultrapassando 60-70°C na superfície do revestimento, porém este se mantém em processo de envelhecimento devido às condições climáticas e, indiretamente, a solicitação do tráfego de veículos.

De acordo com Silva (2011), o processo de envelhecimento do asfalto é norteado por quatro mecanismos, dentre eles, destaca-se: a oxidação, endurecimento exsudativo, endurecimento físico e perda de voláteis. A causa mais importante é a oxidação e ocorre durante a usinagem e permanece de forma mais lenta, durante seu uso. Apesar da estocagem do ligante asfáltico ocorrer a altas temperaturas,

a oxidação nos tanques é reduzida pela superfície exposta ao ar. Além da formação de novos compostos oxigenados, os grupos polares já existentes tendem a se associar, formando aglomerados de micelas de asfaltenos. Quanto aos fatores que interferem nas reações de reestruturações decorrentes da oxidação do ligante asfáltico pode-se citar, as altas temperaturas no verão, a radiação UV, o tráfego intenso, o excesso de carga dos veículos e o teor de vazios após a compactação do pavimento.

O processo de endurecimento exsudativo se dá a partir da migração de componentes oleosos do ligante para o agregado mineral. O endurecimento físico, é um processo reversível que acontece a temperatura ambiente, sendo atribuído à reordenação de moléculas e à cristalização de parafinas da fração saturada do ligante asfáltico (SILVA, 2011).

Dentre os principais fatores que sofrem interferência do envelhecimento dos ligantes asfálticos estão às características do próprio ligante e o seu teor ótimo na mistura asfáltica, a natureza dos agregados minerais, a composição granulométrica, o volume de vazios da mistura asfáltica, além de fatores relacionados à produção, como as temperaturas e os tempos praticados. Estes fatores operam simultaneamente, tornando o envelhecimento dos ligantes asfálticos um fenômeno de difícil quantificação (LU & ISACSSON, 2002).

No processo de usinagem, aplicação e quando em serviço, o ligante asfáltico endurece não só devido às altas temperaturas nas duas primeiras situações, como principalmente devido ao processo oxidativo que ocorre nos três casos, caracterizando, assim, os principais mecanismos envolvidos no processo de envelhecimento dos ligantes: perda de componentes voláteis e a oxidação. Na primeira etapa ocorre cerca de 60% do envelhecimento total do ligante; na segunda, cerca de 20%; e na terceira, que ocorre durante a vida útil do pavimento, o envelhecimento é também da ordem de 20%, ocasionado pela ação do meio ambiente (MORILHA JUNIOR, 2004). O revestimento, dessa forma, sofre os efeitos da variação de temperatura e da presença de oxigênio, aliados ainda à fatores como solicitação do tráfego de veículos e radiação, todos estes responsáveis por sua degradação (CRAVO, 2016).

Geralmente o processo de envelhecimento de ligantes asfálticos pode se dá em duas fases: o envelhecimento a curto prazo, associado à exposição ao ar e ao calor durante a produção da mistura asfáltica, e o envelhecimento a longo prazo, que se desenvolve ao longo da vida útil da camada asfáltica. No envelhecimento a curto prazo, volatilização e oxidação ocorrem em paralelo. A volatilização é um fenômeno predominantemente físico, que se expressa na perda de componentes voláteis do ligante asfáltico e é normalmente avaliada à luz de medidas de perda de massa. Já a oxidação é um fenômeno

de natureza química, com consequências mais complexas sobre o comportamento reológico do ligante asfáltico e, por esta razão, de mais difícil mensuração.

A partir da oxidação do ligante asfáltico, grupos carbonila (C=O) se formam, elevando a polaridade e a tendência de associação com outros compostos polares (MARTINS *et al.*, 2013). À medida que tais associações são estabelecidas, são formados asfaltenos menos solúveis e que apresentam comportamento de sólido. Assim, a modificação imposta à composição do ligante asfáltico resulta em elevação da viscosidade e da elasticidade, resultando em um revestimento que é quebradiço e suscetível aos trincamentos por fadiga e de origem térmica.

Deste modo, o desempenho e as características químicas, físicas e reológicas dos ligantes asfálticos são comprometidas por este processo de envelhecimento (CAVALCANTE, 2016) por influenciar na durabilidade da mistura asfáltica em campo (MELLO, 2014). Cravo (2016) frisa ainda a importância de estudos com antioxidantes, pois estes podem mitigar essas reações de oxidação do processo de envelhecimento.

Nesse contexto, é indispensável à quantificação do envelhecimento no estudo do ligante. Utiliza-se para tal, o procedimento de ensaio denominado RTFO, o qual simula o envelhecimento a curto prazo numa estufa com altas temperaturas e presença de ar, condição que corresponde ao que o ligante é submetido durante a usinagem, e expressa seu resultado através da verificação da perda de massa do ligante.

De outra maneira, pode-se fazer uso da técnica de espectroscopia na região do infravermelho para monitorar as alterações químicas do ligante asfáltico após o envelhecimento (LUCENA, 2005), pois através desta é possível verificar os compostos resultantes do processo de oxidação (NASCIMENTO, 2015).

Quando ocorre o envelhecimento, seja na usinagem e/ou na aplicação, e conseqüentemente o endurecimento do ligante, ocorre também a conversão de aromáticos em asfaltenos e o aumento dos grupos funcionais carbonilas e sulfóxidos (QIN *et al.*, 2014; NASCIMENTO, 2015).

Fisicamente, o envelhecimento de um ligante asfáltico é representado pelo aumento de sua consistência e se apresenta, de uma forma geral, como um aumento de viscosidade associado à uma diminuição da penetração e aumento do ponto de amolecimento, com perda de suas características

aglutinantes. Esse aumento de consistência influencia o comportamento físico e reológico do ligante asfáltico, deixando-o mais duro e, por conseguinte, mais quebradiço, menos dúctil e menos elástico.

2.6 Misturas Asfálticas

A associação de materiais granulares com ligantes asfálticos resulta em misturas asfálticas, também denominada de revestimento asfáltico, o qual é responsável por absorver a maior parte do esforço, devendo ter composição granulométrica definida de acordo com a função e utilização do pavimento, assim como o tipo de ligante asfáltico, que tem como função assegurar as propriedades viscoelástica e proporcionar agregação dos materiais granulares. As misturas asfálticas podem ainda ter a presença de um ou mais aditivos, que são incorporados dependendo das características desejadas a serem adquiridas ou melhoradas. Estabilidade, durabilidade e flexibilidade estão entre as principais características para um bom desempenho da camada de revestimento (BERNUCCI *et al.*, 2008).

A produção de misturas asfálticas acontece geralmente a temperaturas entre 140 e 180°C, que apesar de serem temperaturas elevadas, garantem maior estabilidade e durabilidade quando comparadas às misturas asfálticas a frio, que são executadas entre 20 e 50°C (BUDNY, 2012). Para a execução das misturas asfálticas à quente faz-se necessário a queima de combustíveis durante a usinagem da mistura. Uma alternativa, que vem sendo amplamente estudada, é reduzir o consumo de combustíveis diminuindo assim a emissão dos gases causadores do efeito estufa e contribuindo para preservação do meio ambiente.

Há vários métodos de produção e tipos de misturas asfálticas que são utilizadas nas camadas de revestimento do pavimento, estas podem ser preparadas na própria pista ou em usinas móveis. As misturas asfálticas são produzidas conforme um projeto, que pode ser elaborado de acordo com o método Marshall, o mais utilizado no Brasil atualmente, ou o método SUPERPAVE (Superior Performing Asphalt Pavements), em fase inicial de uso no Brasil, mas bastante conhecido nos Estados Unidos, onde foi desenvolvido.

Devido à distribuição granulométrica dos agregados ser uma das características físicas mais importantes, a subdivisão da graduação em algumas classes auxilia na distinção dos tipos de misturas asfálticas, sendo as mais usuais as misturas densas, abertas e as descontínuas.

As misturas asfálticas classificadas como densas exibem curva granulométrica contínua e bem-graduada proporcionando um esqueleto mineral com poucos vazios, visto que os agregados de dimensões menores preenchem os vazios dos maiores (BERNUCCI *et al.*, 2008). A mistura de graduação densa possui quantidade de material fino suficiente para que o volume de vazios fique normalmente na ordem de 4 a 6% (MAGALHÃES, 2004) No entanto, Dantas Neto *et al.*, (2006) ressaltam que as misturas com graduação densa apresentam problemas relacionados aos baixos valores para atrito entre pneus e a superfície do pavimento, sendo estes relacionados às deficiências de macro-rugosidade destas misturas.

As misturas abertas possuem curva granulométrica uniforme com agregados quase exclusivamente de um mesmo tamanho, o que proporciona um esqueleto mineral com muitos vazios interconectados, possuindo, portanto, insuficiência de material fino (menor que 0,075mm) para preencher os vazios entre as partículas maiores, com o objetivo de tornar a mistura com elevado volume de vazios com ar e, portanto, drenante, possibilitando a percolação de água no interior da mistura asfáltica, conhecida no Brasil por camada porosa de atrito (CPA) (BERNUCCI *et al.*, 2008). Para Klenzendorf *et al.*, (2011) um pavimento integralmente poroso pode apresentar problemas relacionados à integridade estrutural, tendo em vista a presença de porosidade ao longo de toda a estrutura.

As misturas asfálticas descontínuas apresentam curva granulométrica com proporcionamento dos grãos de maiores dimensões em quantidade dominante em relação aos grãos de dimensões intermediárias, possuindo ainda certa quantidade de finos. Assim, tem-se uma curva descontínua, em certas peneiras, com o objetivo de tornar o esqueleto mineral mais resistente à deformação permanente e com o maior número de contatos entre os agregados graúdos, e.g. matriz pétreo asfáltica (*Stone Matrix Asphalt* – SMA) e mistura sem agregados de certa graduação (*gap-graded*) (BERNUCCI *et al.*, 2008).

Nas misturas descontínuas o teor de asfalto tende a ser superior ao das misturas densas (CBUQ) em cerca de 1 a 1,5%, ocasionando o escorrimento do ligante asfáltico, fazendo com que alguns países utilizem fibras para evitar esse tipo de problema. As misturas asfálticas descontínuas tendem a ter melhor desempenho em termos de resistência à deformação permanente (devido ao tamanho dos agregados), ao início da fissuração por fadiga e ao desgaste (devido à maior espessura do asfalto), quando comparados com as misturas asfálticas convencionais (NEVES FILHO, 2004).

As misturas asfálticas a quente são bastante utilizadas como revestimento de rodovias por possuírem boa resistência. Estas geralmente apresentam disposição de partículas com granulometria

bem graduada (BERNUCCI *et al.*, 2008). As propriedades mecânicas das misturas asfálticas são analisadas por meio dos ensaios, que são realizados em laboratório, e tentam reproduzir as condições de campo.

Para que o pavimento atinja com eficácia a sua função estrutural e funcional é imprescindível um permanente controle tecnológico dos materiais no momento da execução. Necessariamente, a temperatura de usinagem (temperatura de mistura) e de compactação devem estar de acordo com os projetos das misturas asfálticas. Deste modo, a temperatura a ser utilizada não pode ser superior a chamada “queima da mistura”, nem inferior a temperatura de projeto, visto que muitas de suas propriedades, como viscosidade, por exemplo, estão diretamente relacionadas à temperatura da mistura asfáltica.

A habilidade de conservar as propriedades reológicas da mistura asfáltica é denominada de durabilidade, dentre os principais fatores que afetam a durabilidade de um revestimento asfáltico, pode-se citar, endurecimentos oxidativo, evaporativo e exsudativo. De acordo com Lima (2003) a principal causa do envelhecimento dos asfaltos é o endurecimento oxidativo, apesar da evaporação dos componentes mais voláteis dos betumes também serem significantes. Esse fenômeno acontece durante a usinagem, onde os agregados aquecidos são misturados ao ligante asfáltico aumentando a viscosidade e reduzindo a penetração, devido à oxidação pelo contato com o ar, e a perda de voláteis.

As misturas asfálticas podem ser classificadas quanto à temperatura de usinagem em quatro tipos: misturas a quente, misturas mornas, misturas semi-mornas e misturas a frio. As misturas a quente são produzidas a partir do aquecimento dos materiais granulares e do ligante asfáltico com temperaturas entre 150 e 180°C. Essas misturas são bastante utilizadas nos serviços de pavimentação por apresentarem boa resistência e durabilidade. As misturas a frio são produzidas a temperatura ambiente, entre 20 e 50°C, geralmente com o uso de emulsões e sem a necessidade de aquecer os materiais granulares, no entanto, possuem resistência e durabilidade inferiores às misturas a quente.

As misturas mornas e as semimornas são produzidas a temperaturas intermediárias às das misturas a quente e a frio, diferenciam-se pelo tipo de tecnologia utilizada e pela temperatura de compactação que nas semimornas é inferior a 100°C e nas mornas superior a esta temperatura.

A temperatura influencia diretamente na qualidade do asfalto, portanto, desde o manuseio à aplicação deve ser a mais baixa possível para minimizar o efeito do envelhecimento na qualidade do asfalto. Este quando exposto a altas temperaturas libera voláteis e oxida, aumentando o aparecimento

de fissuras nas misturas asfálticas. O envelhecimento do ligante torna-o mais rígido, que apesar de mais resistente a deformações permanentes ao mesmo tempo torna-o mais frágil, menos dúctil, menos elástico e, conseqüentemente, mais susceptível ao trincamento (MOTTA, 2011).

2.7 Misturas Mornas

As misturas asfálticas mornas ou “Warm Mix Asphalt” surgiram com o intuito de preparar misturas asfálticas à temperaturas intermediárias. Estas são as misturas asfálticas fabricadas com tecnologia diferencial, como uso de aditivos, de modo a promover melhorias nas condições de trabalho, ampliar os lucros e reduzir danos ambientais, entre outros aspectos de qualidade e durabilidade, como a trabalhabilidade da mistura a menores temperaturas (MOTTA, 2011). Porém, toda modificação introduzida na preparação das misturas asfálticas acarreta alteração no comportamento mecânico do material, e estes efeitos devem ser cuidadosamente estudados para avaliar a sua viabilidade técnica e econômica.

No início de 1990, países da Europa já utilizavam alguma técnica ou produto para produzir misturas mornas e emprega-las em obras. Desde o ano 2000, os Estados Unidos mostraram interesse em iniciar estudos e aplicações desta tecnologia visando à redução das temperaturas nas quais as misturas asfálticas são processadas e compactadas, em relação às temperaturas usuais das misturas asfálticas (MOTTA, 2011).

Na última década, tanto na Europa quanto nos EUA foram desenvolvidas técnicas para se obter a redução da temperatura nas misturas, como o uso de zeólitas, naturais ou sintéticas, parafinas, ceras e produtos orgânicos, que resultaram em vários produtos de marca comercial registrada e técnicas de processamento. Algumas destas técnicas exigem mudanças de equipamentos e usinas (MOTTA, 2011).

Na produção de misturas asfálticas convencionais tanto os materiais granulares quanto o ligante asfáltico devem ser aquecidos a temperaturas elevadas, em torno de 150 a 200 °C. Para esta faixa de temperatura o ligante possui viscosidade capaz de encobrir os grãos do material granular e formar uma mistura homogênea. Para alcançar as temperaturas de serviço, o processo necessita de um alto consumo de energia, que geralmente ocorre devido a queima de combustíveis fósseis e, que por conseqüência liberam quantidade considerável de gases nocivos à atmosfera., contribuindo para o efeito estufa (PÉREZ *et al.*, 2013).

A redução de energia na produção de misturas asfálticas, necessária para alcançar temperaturas que permitam atingir a viscosidade ideal do ligante para envolver adequadamente os agregados, boa trabalhabilidade e fácil compactação são benefícios diretos e imediatos das misturas asfálticas mornas. Com a redução da temperatura em todas, ou em parte das etapas de produção há redução de fumos e emissões de gases causadores do efeito estufa, nas usinas e nas obras, além de menor envelhecimento do ligante, preservando suas características de flexibilidade por mais tempo (MOTTA, 2011).

O principal objetivo das misturas asfálticas mornas é alcançar resistência e durabilidade equivalentes ou superiores às das misturas asfálticas a quente, mas em temperaturas que não degradem o ligante asfáltico, diminuindo as emissões de gases e os impactos sobre os operários (NEWCOMB, 2007).

Em seu estudo, Cavalcanti (2010) utilizou diversos aditivos em misturas asfálticas, inclusive àqueles que possibilitam a redução de temperatura de produção e compactação e avaliou o efeito destes aditivos na vida de fadiga e na resistência à deformação permanente das misturas asfálticas, e observou que houve melhoria na trabalhabilidade e na compactação, redução da permeabilidade e do endurecimento do ligante e conseqüente melhoria no desempenho em termos de resistência a formação de trincas.

As misturas asfálticas mornas podem ser diferenciadas pelo tipo de tecnologia utilizada para reduzir a temperatura de trabalho. Os aditivos mais utilizados são: aditivos orgânicos ou ceras, aditivos surfactantes e asfalto espumado.

Os aditivos orgânicos podem ser incorporados isoladamente ao ligante ou diretamente na mistura permitindo a redução da temperatura em cerca de 30 a 40°C, estes têm a capacidade de modificar as propriedades reológicas, principalmente reduzindo sua viscosidade. Para determinar a quantidade e o tipo de aditivo a ser utilizado nas misturas asfálticas deve-se realizar estudos indicativos da temperatura que o pavimento será submetido na vida de serviço, evitando deste modo, problemas com deformação permanente e trincamento por baixas temperaturas, pois a baixa viscosidade e o excesso de aditivo podem enrijecer a mistura.

O efeito da adição do óleo de cozinha residual como agente rejuvenescedor para o ligante envelhecido foi estudado por Zargar *et al.*, (2012). Para este estudo foram utilizados teores de 1% a 5% do óleo, constatando-se o acréscimo linear do valor da penetração diante do aumento do teor de óleo estudado, causado principalmente pela redução na proporção de asfaltenos para maltenos.

Lucena *et al.*, (2016) avaliaram a modificação nas propriedades de consistência do ligante asfáltico a partir da adição de óleo de moringa em teores de 0% a 3%, verificando que o crescimento gradual do óleo de moringa ao ligante ocasionou a redução do ponto de amolecimento em função da modificação da sua viscosidade.

Os aditivos surfactantes atuam na interface agregado/ligante proporcionando um melhoramento do recobrimento, da adesividade e da trabalhabilidade do ligante asfáltico a temperaturas inferiores a comumente utilizada. Podem ser introduzidos diretamente no ligante asfáltico ou em emulsões com elevado teor de resíduo asfáltico, podendo ser realizada antes e durante a usinagem possuindo um sistema de utilização simples que dispensa alterações na planta de usina evitando assim custos iniciais. De acordo com a tecnologia utilizada torna-se possível a redução da temperatura de usinagem em torno de 40°C. Dentre os aditivos pertencentes à classe surfactante pode-se citar: Cecabase RT®, Evotherm, Gemul XT14, Rediset™ WMX, Revix™.

Em seus estudos, Hanz *et al.*, (2010) analisaram a viscosidade de ligantes com e sem aditivo (Revix) em um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) e verificaram, que não ocorreu mudança, no entanto, modificações expressivas na propriedade de lubricidade dos asfaltos com e sem o aditivo foram verificadas.

Os asfaltos espumados objetivam proporcionar uma reação térmica entre a água em sua temperatura ambiente e o ligante asfáltico aquecido, originando a espuma de asfalto que por sua vez irá auxiliar no recobrimento e na trabalhabilidade da mistura asfáltica. A reação entre o ligante e a água altera a viscosidade, permitindo desta forma a redução da temperatura de usinagem e facilitando a compactação em campo (CHOWDHURY & BUTTON, 2018).

Diferente dos aditivos surfactantes pode-se necessitar de modificações na planta de usina como a implantação de tubulação para injeção de água. Nas tecnologias que fazem uso deste recurso, a água deve ser introduzida no processo de usinagem por injeção direta, por agregado úmido ou na forma de material hidrofílico como as zeólitas. Dentre as principais técnicas de espumejo do asfalto têm-se: LEA® LT Asphalt® (misturas semimornas), Advera® WMA, AQUABlack® Warm Mix Asphalt, Aspha-Min®, Double Barrel® Green, LEA B®, WAM- Foam®, WMA Terex®.

Diversas são as vantagens de utilização de misturas mornas em comparação as misturas convencionais, a quente, e a frio, das quais pode-se citar: redução no envelhecimento do ligante asfáltico por oxidação; melhoria na trabalhabilidade da mistura asfáltica e facilidade da compactação; redução do

consumo de combustível da usina em até 30% - devido à queda do consumo de energia necessária para o processo de produção da mistura; redução considerável da emissão de gases; redução da exposição dos trabalhadores aos fumos e odores tanto na usina quanto na aplicação – proporcionando melhores condições de trabalho; possibilidade de aplicação em regiões mais frias, além de possibilitar a abertura ao tráfego mais rápida sobre a mistura asfáltica recém compactada (MOTTA, 2011).

Por outro lado, as misturas mornas também podem apresentar alguns problemas, como: trincamento precoce devido ao uso de temperaturas mais baixas pode ocorrer de o agregado não expulsar toda a água presente na sua estrutura; insuficiência de dados – algumas técnicas e produtos que vêm sendo testadas são muito recentes para aprovar ou rejeitar seu uso; redução de custos – é necessário verificar se a redução no consumo de energia é suficiente para diminuir os custos de produção, á depender do valor do aditivo utilizado talvez não haja compensação, em termos de custos; a falta de normas dificulta a comparação entre estudos por não haver um procedimento e controle de execução padronizado.

2.8 Principais defeitos dos pavimentos asfálticos

O tráfego pesado e as mudanças climáticas severas ocasionam sérios danos funcionais aos pavimentos asfálticos (XIÃO *et al.*, 2014), o que exige rigor na determinação dos critérios do ligante a ser utilizado na mistura asfáltica. Inicialmente, para facilitar o bombeamento e a trabalhabilidade, o ligante deve ser fluido para facilitar o recobrimento homogêneo dos agregados em altas temperaturas (por volta de 160°C). Outro fator a ser considerado é que o ligante deve ser suficientemente rígido para resistir a deformações permanentes em altas temperaturas (aproximadamente 60°C). Por fim, o ligante deve ser satisfatoriamente flexível para resistir ao trincamento em baixas temperaturas (em torno de -20°C) (LESUEUR, 2009).

Segundo Zhang *et al.* (2012), o principal agente de deterioração em estradas de baixo volume construídas com asfalto usinado à quente é a oxidação decorrente do envelhecimento precoce. A oxidação faz com que o asfalto fique quebradiço tornando-o mais susceptível a fissuras superficiais, diminuindo a vida útil e a qualidade de condução dos pavimentos asfálticos.

As falhas existentes nos pavimentos são provenientes do comportamento viscoelástico do ligante asfáltico, tendo assim, como principal desafio relacionar as funções reológicas clássicas do ligante com

o comportamento em campo, já que todas as normas utilizadas para caracterização do ligante estão fundamentadas no comportamento reológico.

Para Munera & Ossa (2014) as principais falhas mecânicas sofridas pelos revestimentos asfálticos são trincas e deformações permanentes. Uma alternativa viável para melhorar as propriedades reológicas do material é a modificação de ligantes asfálticos, contribuindo para o aumento da resistência aos principais defeitos mecânicos dos pavimentos (NUÑEZ *et al.*, 2014).

As deformações permanentes estão relacionadas às deformações plásticas em altas temperaturas, as quais não podem ser recuperadas e acontecem, normalmente em locais com temperaturas elevadas, nos primeiros anos de vida do pavimento (MUNERA & OSSA, 2014).

Para Nuñez *et al.* (2014), as deformações permanentes surgem em forma de trilhas de roda, e estas podem ser oriundas de qualquer uma das camadas constituintes do pavimento asfáltico (subleito, base, sub-base e revestimento).

As trincas podem acontecer por fadiga em virtude da aplicação de carregamentos cíclicos em temperaturas intermediárias, podendo ser compreendido como a deterioração do pavimento submetido a tensões e deformações repetidas que resultam na perda de resistência levando à formação de trincas (NUÑEZ *et al.*, 2014).

Segundo Munera & Ossa (2014), o trincamento também podem ter origem térmica. A baixas temperaturas as trincas são originadas quando uma camada betuminosa se contrai fazendo com que o pavimento apresente um aspecto quebradiço

2.9 Lignina: Definição e características

Segundo Li Jingjing (2011), a madeira é um dos recursos mais utilizados na indústria de base biológica e é composta em sua maioria por polímeros de lignina e hidratos de carbono. É um biopolímero tridimensional formada basicamente por 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).

Estima-se que depois de celulose, a lignina seja a fonte de carbono renovável mais abundante no planeta, com uma produção anual de aproximadamente 20 bilhões de toneladas como resíduo de

processos industriais. A maior parte desta lignina é originária das indústrias de celulose, papel e etanol, sendo que atualmente a disponibilidade de lignina excede 300 bilhões de toneladas (SMOLARSKY, 2012).

Segundo Souto *et al.* (2015), a lignina é um polímero natural complexo, amorfo e aromático, derivado de unidades fenilpropanóides, constituindo uma macromolécula heterogênea, tridimensional, com alto teor de carbono, presente em quase todos os vegetais. Sua estrutura química macromolecular complexa é definida por estudos que indicam que suas unidades monoméricas não se reproduzem de maneira regular e são enlaçadas por muitas variedades de ligações químicas.

Sua estrutura pode ser modificada conforme o tipo, a origem, da sua localização no vegetal, idade da planta, condições ambientais, entre outros fatores (BELGACEM *et al.*, 2003; HERNÁNDEZ, 2007). De acordo com Dohertya *et al.* (2011), a massa molar típica de lignina isolada compreende o intervalo de 800 – 20.000 g/mol, e, seu grau de polimerização na natureza é difícil de determinar, visto que é fragmentada durante a extração e possui vários tipos de sub-estruturas que se repetem aparentemente de maneira casual. A Tabela 3 apresenta a massa molar e os grupos funcionais determinados em alguns tipos de lignina.

Tabela 3: Massa molar e grupos funcionais da lignina

Tipo de Processo de Obtenção da Lignina	Massa molar (g.mol ⁻¹)	COOH (%)	OH fenólico (%)	Metoxila (%)
Soda (bagaço)	2160	13,6	5,1	10,0
Organosolv (bagaço)	2000	7,7	3,4	15,1
Soda (palha de trigo)	1700	7,2	2,6	16
Organosolv (madeira dura)	800	3,6	3,7	19
Kraft (madeira mole)	3000	4,1	2,6	14

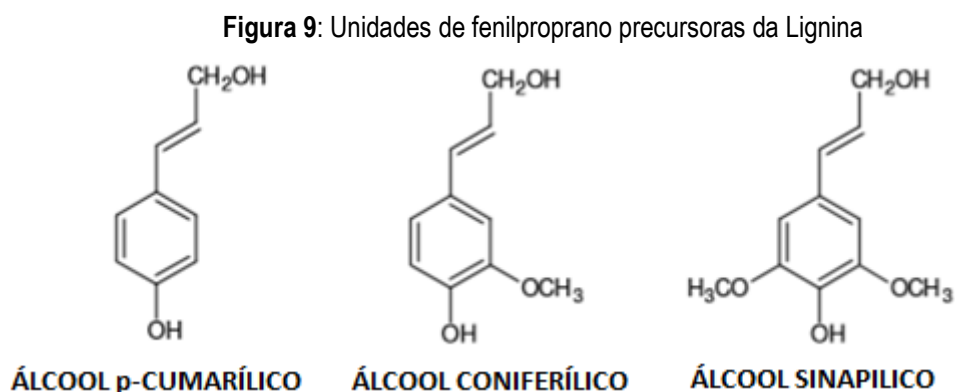
Fonte: Dohertya *et al.*, (2011)

De acordo com Santos (2018), a lignina tem por função a proteção contra micro-organismos indesejáveis, auxiliar na resistência mecânica e na rigidez da parede celular, sendo, portanto, um componente fundamental na madeira. Na produção do papel, é um componente indesejável visto que esse material e seus derivados têm uma aparência amarelada dificultando consideravelmente o processo de branqueamento do produto final (FERNANDES,2005).

A classificação da lignina pode ser realizada pelos seguintes grupos vegetais a saber, (ligninas das gimnospermas ou coníferas, ligninas das angiospermas ou folhosas e ligninas das gramíneas) sendo ainda caracterizados pela presença de uma ou duas unidades básicas que dão origem a estrutura desse polímero. Conforme estudos realizados por Hernandez (2007) há diferenças significativas entre as ligninas das gramíneas, como a de cana de açúcar, e as ligninas de madeiras, destacando-se um menor grau de polimerização e a diferente reatividade.

A diversidade de estruturas da lignina ocorre principalmente pela natureza aleatória do acoplamento dos monômeros, via polimerização radicalar dos alcoóis p-cumarílico, sinapílico e coniferílico. E, por serem compostos fenilpropanóides diferem entre si pela presença e quantidade de grupos metoxila ligados no anel aromático. Outros compostos fenilpropanóides podem atuar como monômeros na formação da lignina, especialmente em gramíneas (HENRIKSSON, 2009).

De acordo com Henriksson (2009), as ligninas provenientes de madeiras duras exibem, em sua composição, além de grupos guaiacil, proporções mais elevadas de grupos siringil, enquanto as ligninas de madeiras moles são mais ricas em grupos guaiacil, conforme ilustrado na Figura 9 e 10.



Fonte: Adaptado de Gambarato (2014)

Figura 10: Precursores incomuns de lignina

Fonte: Adaptado de Lino (2015)

Todas as espécies vegetais apresentam uma proporção típica destas três estruturas básicas em seu material lignocelulósico, conferindo uma diversidade na constituição das suas ligninas. A Tabela 4 apresenta os principais grupos vegetais e suas constituições com relação às três unidades de monômeros.

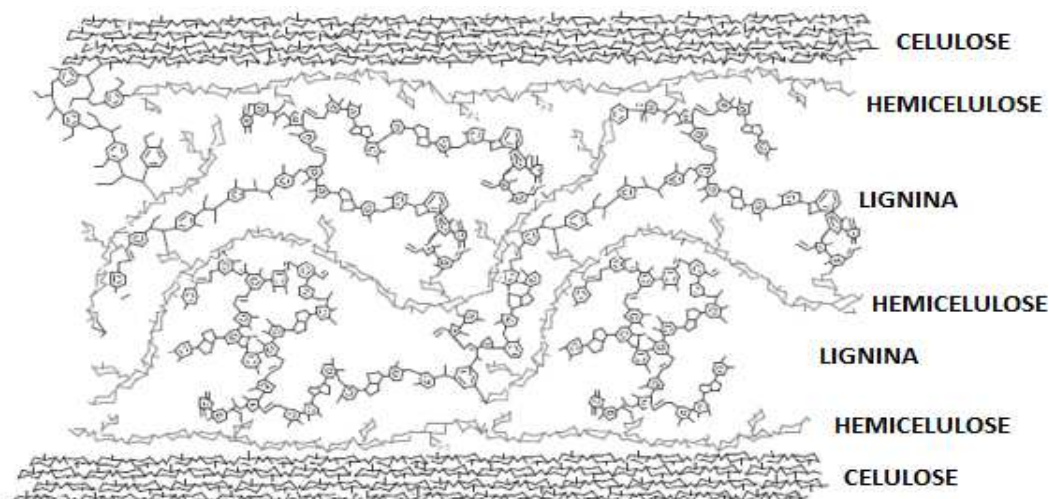
Tabela 4: Composição da Lignina nas diferentes fontes vegetais

Fonte	% de lignina	Composição
Madeiras Moles – <i>Softwood</i> (gimnospermas ou coníferas)	27-33	Lignina guaiacil (G) – Contém principalmente as unidades de Guaiacila –cerca de 90%.
Madeiras Duras – <i>Hardwood</i> (angiosperma ou folhosas)	8-25	Lignina guaiacil-siringil (GS) – Contém quantidades semelhantes entre guaiacila e siringila.
Gramíneas – <i>Grasses</i>	17-24	Lignina <i>p</i> -hidroxifenil- guaiacil-siringil (HGS) – Contém três unidades, porém a <i>p</i> -hidroxifenil em menor quantidade que as outras.

Fonte: Lino (2015)

A determinação da ultraestrutura da parede celular dos materiais lignocelulósicos ocorre a partir de interações entre a lignina, a celulose e as polioses. Segundo Henriksson (2009), a maior parte da lignina esta localizada entre as cadeias de hemiceluloses, embora haja algumas ligações diretas entre a lignina e a celulose. A Figura 11 ilustra a distribuição da lignina e dos polissacarídeos em nível molecular.

Figura 11: Distribuição da lignina e dos polissacarídeos em nível molecular



Fonte: Henriksson (2009)

2.9.1 Separação dos componentes lignocelulósicos

O processo de aproveitamento das frações da biomassa vegetal necessita de uma ou várias etapas de separação dos componentes. Alguns fatores contribuem para a recalcitrância dos materiais lignocelulósicos à desconstrução química ou biológica (HU; RAGAUSKAS, 2012), podendo destacar, o teor de lignina, hemiceluloses acetiladas, a cristalinidade da celulose e seu grau de polimerização, os complexos lignina- carboidrato, o volume dos poros e a área superficial da celulose (SIERRA *et al.*, 2008). Desse modo, alguns métodos de fracionamento dos materiais lignocelulósicos foram desenvolvidos objetivando o maximizar de rendimento de cada uma das frações, possibilitando o aproveitamento integral da biomassa.

A estrutura da lignina sofre alterações severas durante o processo de seu isolamento da madeira. A lignina está covalentemente ligada à celulose e outros polissacarídeos da parede celular. O composto fenólico é altamente reticulado em subestruturas que se originam a partir desses monolignóis e são chamados p-hidroxifenil (H, a partir de álcool cumaril-), guaiacil (L, a partir do álcool coniferílico) e siringil (S, de álcool sinapílico) (WILDA *et al.*, 2012).

O processo de fracionamento tem como objetivo principal promover alterações na ultraestrutura do material liberando as fibras de celulose e aumentando a acessibilidade dos agentes de hidrólise aos componentes estruturais da biomassa (ALVIRA *et al.*, 2010), no entanto no processo de

isolamento/remoção da lignina há vantagens e desvantagens de caráter operacional e econômico, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Processos de isolamento/remoção da lignina a partir da biomassa

Tipo de processo	Vantagens	Desvantagens
Kraft	Processa praticamente qualquer matéria-prima lignocelulósica	Impacto ambiental
Lignosulfonatos	Forma comercializada em âmbito mundial	São impuros
Organosolv	Volatilidade do solvente orgânico utilizado facilita a recuperação por destilação do licor negro. Menor impacto ambiental quando comparado com outros processos.	Custos mais elevados associados à manipulação e recuperação do solvente orgânico
Pirólítico	Possibilita a conversão de produtos aromáticos	Elevado consumo de carboidratos
Explosão com vapor	Ausência de preocupações ambientais relacionadas ao enxofre que é usado no processo Kraft	Não apresenta impacto ambiental
Tratamento com ácidos diluídos	Hidrólise ácida é um processo quimicamente barato e simples	Necessidade de reatores resistentes a corrosão. Processo de recuperação do ácido torna o custo elevado.

Fonte: Fernandes (2005)

As etapas de separação das frações lignocelulósicas são denominadas de pré-tratamentos ou ainda de polpação. A etapa principal é denominada de polpação, responsável pela maior deslignificação e as etapas anteriores à polpação, são chamadas de pré-tratamentos, ambos de fundamental importância para o processo geral, porém não promovem uma deslignificação tão efetiva, mas configuram ao material propriedades específicas para maximizar o desempenho da etapa principal. Esses processos podem ser físicos, químicos, biológicos ou uma combinação entre eles. Na literatura, alguns estudos têm indicado as potenciais aplicações da polpação soda, do pré-tratamento com ácido diluído e do pré-tratamento por explosão a vapor para a obtenção de polpa celulósica (MILÉO, 2011), de açúcares fermentescíveis para produção de etanol de segunda geração (CANILHA *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2011) e na obtenção de produtos com lignina em suas formulações (OLIVEIRA; GONÇALVES, 2013; JOFFRES *et al.*, 2014).

De acordo com Zakzeski *et al.*, (2010), a lignina apresenta estrutura e propriedades químicas únicas, o que permite que uma variedade de produtos químicos a granel e finos, particularmente compostos aromáticos, como a vanilina, assim como combustíveis sejam potencialmente obtidos. A utilização de ligninas sem alterações específicas do substrato permitem sua utilização como aditivo na fabricação de blocos e porcelana, queima para geração de energia, na construção de asfalto para aumentar a resistência à água e a rachaduras, dentre outras (KRUTOV *et al.*, 2014). A utilização da lignina em aplicações de maior valor agregado, onde se exige propriedades adequadas, incluem sua utilização em compósitos, liberação controlada de formulações, vanilina e outras. A Tabela 6 apresenta algumas das aplicações para agregar maior valor à lignina.

Tabela 6: Aplicações de lignina de diversas origens na obtenção de produtos de valor agregado

Produto	Fonte de lignina	Referência
Resina Fenólica	Resíduos industriais (licor negro, lignina kraft, lignosulfonados) e agroindustriais (bagaço e palha de cana)	WANGA <i>et al.</i> , 2009; TEJADO <i>et al.</i> , 2007; MATSUSHITA <i>et al.</i> , 2006; PARK <i>et al.</i> , 2008; LABAT, 2008; GONÇALVES; BENAR, 2001.
Quelante	Licor negro de madeira, lignina kraft e lignosulfonatos	VALLS; HATTON, 2003; GÉRMAN, 2003; KHABAROV <i>et al.</i> , 2001
Compósitos	Resíduos industriais (lignina kraft, lignosulfonatos)	THIELEMANS; WOOL, 2004; ALEXY <i>et al.</i> , 2004
Emulsificantes	lignosulfonatos	GUNDERSEN <i>et al.</i> , 2001; SJOBLOM <i>et al.</i> , 2000
Matriz para fertilizantes	lignosulfonatos	DOCQUIER <i>et al.</i> , 2007, NIEMI <i>et al.</i> 2005
Matriz para liberação controlada de herbicidas	Resíduos agroindustriais (bagaço de cana), madeira e lignina kraft	PÉREZ <i>et al.</i> , 2010; HERRERA <i>et al.</i> , 2009; GARCIA <i>et al.</i> , 1996; PEREIRA <i>et al.</i> , 2003; FERRAZ <i>et al.</i> , 1997; MULDER <i>et al.</i> , 2011;
Vanilina e aldeídos aromáticos	Resíduos industriais (licor negro, lignina kraft, lignosulfonatos) e resíduos agroindustriais (bagaço e palha de cana)	ARAÚJO <i>et al.</i> , 2010; VILLAR <i>et al.</i> , 2001; GOGOTOV, 2000;

Fonte: Adaptado de Oliveira (2015)

A uso da lignina como fonte de energia não dispensa a necessidade de tratamento químico especial da matéria prima, configurando o principal campo de seu aproveitamento. A utilização com finalidade de geração de produtos finos requer modificações químicas na sua estrutura sendo a oxidação, a mais utilizada. Alguns métodos químicos, biológicos, fotoquímicos e eletroquímicos têm sido explorados para a oxidação de lignina para se obter produtos de valor agregado (OLIVEIRA, 2015).

De acordo com Smolarsky (2012), foram extraídas aproximadamente 50 milhões de toneladas de lignina em 2010, deste total, a maior parte foi destinada à produção de energia (SOUSA-AGUIAR *et al.*, 2014) e apenas 1 milhão foi utilizada para a confecção de produtos como adesivos, dispersantes, surfactantes, antioxidantes, entre outros (BES, 2019).

Diante do volume de resíduo gerado, a utilização da lignina desperta o interesse científico e econômico, aliado a busca de novas formas de utilização dos subprodutos da indústria vegetal (BES, 2019), o que torna a valorização desse produto uma questão essencial a garantia da viabilidade, sustentabilidade e expansão dessas indústrias.

Estudos realizados por Wang & Derewecki (2013) indicam que devido às propriedades antioxidantes, a lignina tem sido utilizada como aditivo ao ligante asfáltico apresentando resultados promissores no que concerne ao aumento da resistência a deformações plásticas das misturas asfálticas.

Conforme estudos realizados por Azafar (2015), os antioxidantes são substâncias químicas que inibem o procedimento de oxidação do produto, oxidando-se preferencialmente. Assim, as reações de oxidação envolvem duas etapas principais compreendendo a iniciação, fase em que os radicais livres são produzidos através de uma reação em cadeia na etapa de propagação que envolve uma série de moléculas, e, finaliza quando dois radicais livres sofrem interação um com o outro para concluir a reação.

Quando unidades derivadas de lignina atuam como um antioxidante tem habilidade de dificultar a reação de oxidação através da doação de hidrogênio para radicais livres que se dá devido à presença de grupos hidroxila fenólicos, estabilizando os radicais livres do tipo peróxido. Assim, compostos de lignina que apresentam mais grupos hidroxila fenólicos e menos grupos hidroxila alifáticos, possuem massa molecular baixa e polidispersividade estreita e se destacam por apresentar atividade antioxidante mais elevada (AZAFAR, 2015).

Como um dos principais componentes da madeira, a lignina tem função biológica, protegendo o tecido vegetal contra a oxidação e a ação de micro-organismos. Assim como o ligante asfáltico, a lignina

não é uma substância que possui estrutura química definida, isto é, possui composição básica de carbono, hidrogênio e oxigênio em unidades moleculares de fenil-propano substituídos com vários grupos funcionais (WILDA *et al.*, 2012).

2.10 Estudos envolvendo a utilização da lignina em ligantes asfálticos

Chen *et al.* (2009), estudou a influência da adição de fibras de lignina nos teores de 1,4 e 6% adição à misturas asfálticas e verificou que ocorreu o aumento da estabilidade Marshall indicando sua maior resistência a trilha de roda, atribuindo esse efeito a propriedade de adesão indicando que, quando misturas asfálticas começa a apresentar trincas, a fibra de lignina serve como uma "ponte" que resiste à propagação do seu desenvolvimento. Portanto, a lignina em excesso, tal como 10%, pode não se dispersar uniformemente, podendo coagular e formar pontos fracos dentro da mistura.

Wang & Derewecki (2013) avaliaram as propriedades de ligantes asfálticos modificados por adição de lignina de espécies vegetais diferentes e verificaram que ocorreu o aumento da viscosidade para todas as condições analisadas.

Estudos realizados por Fayzrakhmanova, *et al.* (2015), sobre a força de adesão de ligante asfáltico modificado com lignina versus o teor de lignina com teores variando de 0% a 100%, verificou-se que a força de adesão apresentou um aumento gradual até atingir um valor de 10% em teor de lignina, após esse percentual a força de adesão foi reduzida.

Oliveira (2015) analisou a oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado que a lignina de bagaço e de palha de cana não oxidadas são compostas principalmente por unidades siringil e guaiacil, respectivamente, e predominância de ligações β -O-4, enquanto a lignina de casca de café apresentou composição básica de unidades hidroxil e predominância de ligações C-C, indicando uma estrutura mais condensada. Observou-se ainda que a oxidação em meio alcalino (NaOH 10%) utilizando H₂O₂ 9,1% gerou um maior rendimento de vanilina quando utilizada lignina de bagaço (8,13 mg/g lignina) e de casca de café (1,15 mg/g lignina), e H₂O₂ 6,1% quando utilizada lignina de palha (6,48 mg/g lignina). A aplicação das ligninas oxidadas permitiu a obtenção de matrizes capazes de liberar o herbicida ametrina com diferentes cinéticas, dependendo das propriedades e das proporções das ligninas empregadas.

Em seus estudos, Fu *et al.* (2016), utilizou fibras de lignina a misturas asfálticas verificou que a adição da lignina não promoveu alterações consideráveis às propriedades da mistura asfáltica nos testes de estabilidade e fluência Marshall, e resistência à tração por compressão diametral. No entanto para o módulo de resiliência observou-se que a mistura asfáltica modificada com 6% de lignina obteve valores de aproximadamente 50% de aumento em relação à amostra da mistura asfáltica convencional. Evidenciando que a lignina apresentou melhor resposta elástica ao tráfego, indicando que conseguiu absorver melhor o impacto do tráfego voltando ao seu estado original, reduzindo as deformações no pavimento apresentando "flexibilidade" suficiente para suportar as demandas de tráfego e boa resistência à tração para evitar rupturas prematuras.

Cravo (2016) estudou o efeito do envelhecimento térmico e fotoquímico em ligantes asfálticos, mastique e matriz de agregados finos, utilizou duas espécies de lignina e verificou que os ligantes apresentaram comportamentos diferentes em sua compatibilidade interna no que diz respeito aos tipos de envelhecimento. Verificou-se que a amostra de CAP A é mais estável internamente ao envelhecimento por radiação ultravioleta e a amostra do CAP B para o envelhecimento térmico. Porém isto não torna o CAP B mais resistente, pois em campo o processo térmico sempre estará acompanhado do fotoquímico.

Batista (2017) avaliou o efeito da radiação solar, chuva e temperatura no envelhecimento de ligantes asfálticos modificados com diversos teores de lignina através de testes de intemperismo e observou que a lignina proporcionou o aumento da viscosidade dos ligantes que apresentaram um índice de carbonila inferior e, portanto, uma maior resistência ao envelhecimento em relação ao ligante convencional, com exceção do ligante com teor de 4% de lignina. Para as propriedades foi observado que à medida que aumentou-se o teor de lignina a amostra se tornou mais rígida. A lignina melhorou significativamente a resistência do asfalto ao craqueamento térmico a temperaturas até -12 °C. Para os testes em mistura asfáltica, os resultados mostraram que praticamente não houve alteração na estabilidade e fluência Marshall assim como na resistência a tração, porém, no ensaio do módulo de resiliência, as amostras modificadas com lignina, especialmente com teor de 6%, mostraram maior resistência à deformação plástica.

Santos *et al.* (2018), utilizou lignina nos teores de 3, 6 e 9% em adição ao ligante asfáltico CAP 50/70 e avaliou as propriedades reológicas e verificou que modificação do ligante proporcionou maior resistências à variação de temperatura, à deformação permanente, em especial ao envelhecimento, indicando a atuação desse material como antioxidante, especialmente para o teor de 9%, embora os

demais teores também tenham apresentado desempenho superior ao ligante puro, comprovando que a utilização da lignina, de um modo geral, se mostrou viável reológica e ambientalmente ao ser associada ao ligante convencional.

2.11 Considerações Finais

Conforme estudo apresentado, verifica-se que a modificação de ligantes asfálticos tem sido muito utilizada pela indústria de pavimentação com o intuito de melhorar significativamente as propriedades reológica do ligante e mecânicas das misturas asfálticas produzidas, como também gerar economia devido à redução de custos com manutenção, minimização das deformações permanentes devido a altas temperaturas e redução da fissuração do revestimento asfáltico devido temperaturas reduzidas.

Considerando o fator econômico, nem todo pavimento precisa de tecnologia avançada para melhoria das propriedades reológicas e mecânicas, apenas quando a relação custo-benefício mostra-se benéfica diante da tecnologia escolhida. Deste modo, é imperativo identificar o grau de performance ideal para atender a demanda do pavimento e estabelecer os tipos e teores utilizados na modificação do ligante.

O uso de materiais alternativos como modificador de ligantes para produção de misturas asfálticas mornas pode contribuir para a redução de agressões ao meio ambiente com descartes irregulares. Assim, a lignina que é um dos componentes básicos dos tecidos de gimnospermas (madeiras macias) e angiospermas (madeiras duras), tem um papel fundamental no transporte de água, nutrientes e metabólitos, sendo responsável pela resistência mecânica dos vegetais e pela proteção dos tecidos lignificados contra ataques de microrganismos. E, por possuir propriedades antioxidantes que inibem o envelhecimento oxidativo, vem sendo utilizado com modificador, visando proporcionar melhoria às propriedades físicas e reológicas do ligante e mecânicas das misturas asfálticas produzidas.

Capítulo III

3. MATERIAS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Ligante asfáltico

O ligante asfáltico utilizado para realização da pesquisa foi cedido pela empresa JBR Engenharia LTDA, classificado como CAP 50/70, convencional.

3.1.2 Asfalto Modificado por Polímero – AMP

Utilizou-se o ligante asfáltico modificado por polímeros, denominado de AMP 55/75-E, fornecido pela empresa JBR Engenharia LTDA.

3.1.3 Lignina

A lignina utilizada na pesquisa é oriunda da madeira de Eucalipto e da madeira Pinus, fornecidas pela empresa Klabin, produtora e exportadora de papéis do Brasil.

3.1.4 Agregados

Os agregados utilizados nesta pesquisa foram oriundos da Pedreira Guarani, localizada no km 85,6 da rodovia BR-101/PE, na Região Metropolitana da Cidade do Recife-PE, cedidos pela

empresa Rocha Cavalcante com sede em Campina Grande-PB. Os agregados fornecidos para as misturas de concreto asfáltico foram: Brita #19, Brita#12.5, Pó de Pedra.

3.2 Métodos

Nesta seção estão apresentadas as etapas realizadas durante a pesquisa. A Figura 12 ilustra a sequência de atividades do trabalho.

O programa experimental da pesquisa foi estabelecido em três etapas e cada análise foi realizada no mínimo em duplicata. A primeira fase consistiu na incorporação da lignina ao CAP 50/70 nos teores de 3%, 6% e 9% para a lignina Pinus e lignina Eucalipto. Na segunda etapa foram realizados os ensaios físicos, químico e reológicos no ligante puro, no AMP 555/75-E e no ligante modificado por lignina nos teores supracitados. Por fim foram realizados os estudos de dosagem e produzidas as misturas asfálticas para as quais foram realizados os ensaios para determinação das propriedades mecânicas.

Figura 12a: Sequência de atividade desenvolvidas na pesquisa (1ª Etapa da Pesquisa)

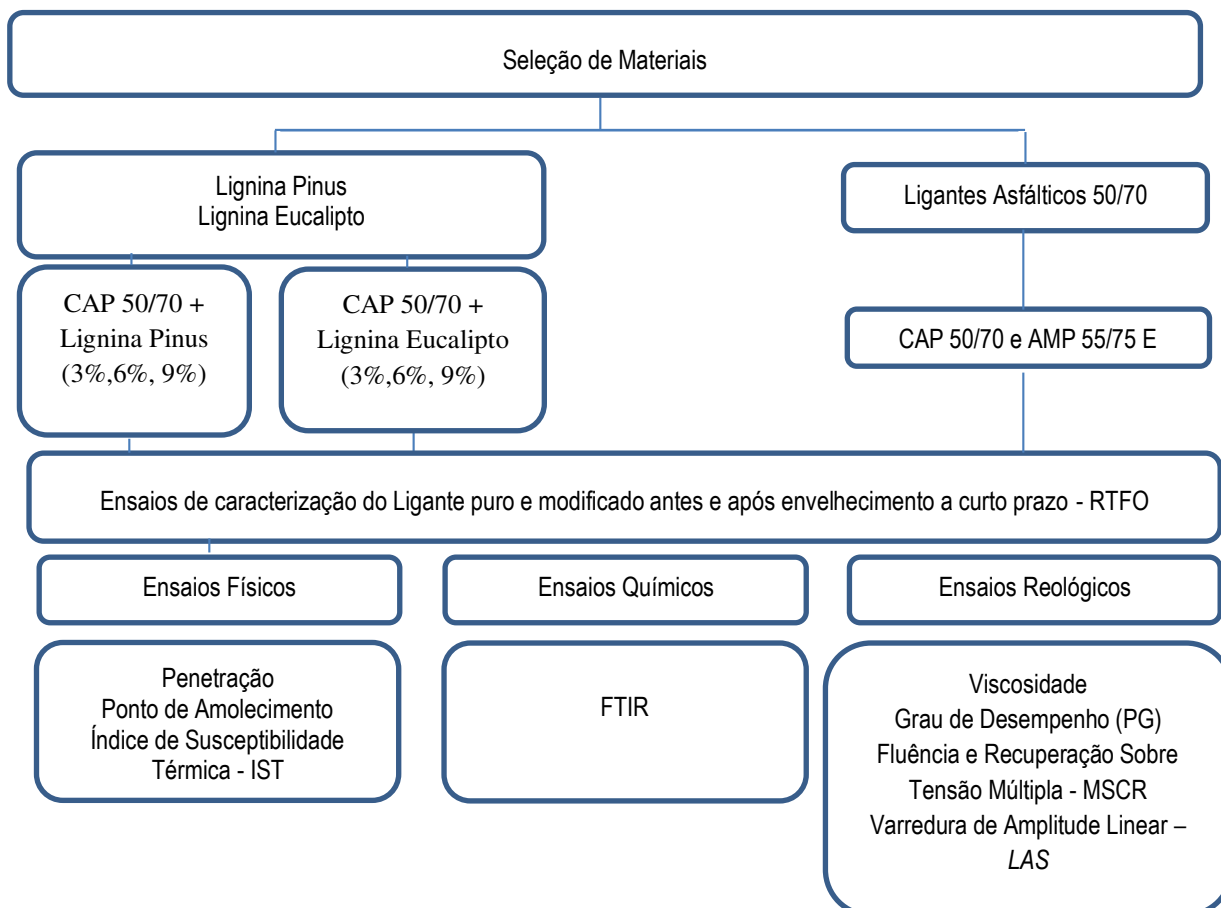
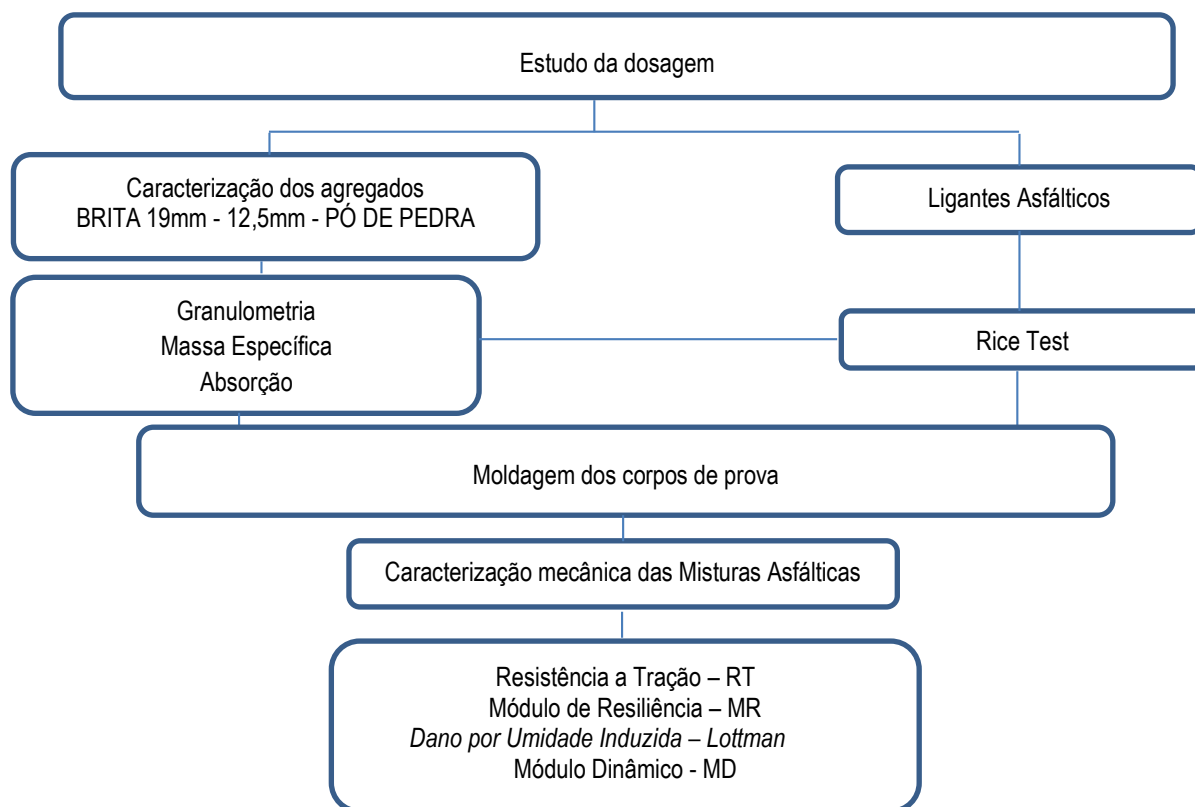


Figura 12b: Sequência de atividade desenvolvidas na pesquisa
(2ª Etapa da Pesquisa)



3.2.1 Preparação das Misturas

Para efetivação da pesquisa, foram utilizados teores de 3,6 e 9% de lignina como aditivo ao ligante puro (CAP 50/70). Os teores estabelecidos para adição ao ligante foram baseados em estudos realizados por Santos (2017). No processo de mistura (ligante/lignina) foi utilizado um agitador mecânico FISATOM, Modelo 722. Os parâmetros adotados no processo de misturas indicam uma rotação de 2000 rpm por um tempo de 30 minutos a uma temperatura de 160°C +/- 5°C.

Nesse processo, o ligante asfáltico puro foi aquecido em estufa, a uma temperatura de 150°C, sequencialmente foi reservada a 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 propostos. Posteriormente, a mistura foi retirada, esfriada à temperatura ambiente e, acondicionada em recipiente fechado para utilização posterior.

3.2.2 Nomenclatura das amostras

A Tabela 7 apresenta a descrição das amostras utilizadas na pesquisa e suas respectivas nomenclaturas.

Tabela 7: Nomenclatura das amostras utilizadas na pesquisa

Amostras	Nomenclatura
Ligante puro convencional	CAP 50/70
Ligante modificado por polímero	AMP 55/75-E
CAP 50/70 + 3% Lignina Pinus	AM1
CAP 50/70 + 6% Lignina Pinus	AM2
CAP 50/70 + 9% Lignina Pinus	AM3
CAP 50/70 + 3% Lignina Eucalipto	AM4
CAP 50/70 + 6% Lignina Eucalipto	AM5
CAP 50/70 + 9% Lignina Eucalipto	AM6

Fonte: Dados da Pesquisa (2020)

3.2.3 Procedimento de envelhecimento a curto prazo (RTFO)

O processo de usinagem provoca desgaste ao ligante asfáltico, rompendo ligações e volatilizando alguns componentes, deste modo, uma simulação do envelhecimento a curto prazo efetuado por meio da utilização do Rolling Thin Film Oven (RTFO) é interessante para ter uma previsão do comportamento do ligante puro e modificado antes e após o envelhecimento.

A execução do ensaio adotou as indicações estabelecidas pela NBR 15235/2005 e foi efetivado para todos os ligantes utilizados nesta pesquisa. O processo de simulação do envelhecimento dos ligantes consistiu em utilizar amostras de 35 g de ligante já aquecidas, submetê-las a um sistema de rotação com aplicação de jatos de ar a cada 3 ou 4 segundos, de acordo com a norma, com duração de 85 minutos, sob a temperatura de 165°C.

Finalizado o procedimento foi analisada a variação de massa sofrida pelo ligante conforme a Equação 1. As amostras envelhecidas foram caracterizadas por meio dos ensaios físicos, químicos e reológicos empíricos e reológico fundamental.

$$\Delta M = \left(\frac{M_{inicial} - M_{final}}{M_{inicial}} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (I)}$$

Onde:

ΔM = variação em massa (%)

Minicial = massa do CAP antes do RTFO (g)

Mfinal = massa do CAP após o RTFO (g)

3.2.4 Determinação das propriedades da lignina

3.2.4.1 Solubilidade

Lignina Solúvel

A lignina solúvel foi determinada em espectrofotômetro UV-vísivel a 240 nm. Utilizou-se a Equação 2 para determinação da concentração de lignina solúvel no hidrolisado:

$$C_{lig} = \left(\frac{A_{240} * V_{filtrado} * D}{\epsilon_{lig} * m_{amostra} * c} \right) * 100 \quad \text{Eq. (II)}$$

Onde:

C_{lig} = Concentração de lignina solúvel no hidrolisado (g.L⁻¹);

A_{240} = Absorbância do hidrolisado a 240 nm;

$V_{filtrado}$ = Volume do filtrado, 86,73 mL ((4,9 g H₂SO₄ + 84,0 g H₂O) / d H₂SO₄);

D = Diluição amostra para se obter uma absorbância entre 0,7 - 1,0;

ϵ_{lig} = Coeficiente de extinção da lignina (L.g⁻¹);

$m_{amostra}$ = Massa de amostra (mg);

c = Espessura da cubeta (cm);

Lignina Insolúvel

A determinação da lignina insolúvel foi realizada em meio ácido retido no filtro e lavado com 50 mL de água destilada, foi seco em estufa a 105°C por 5 h. A lignina insolúvel foi calculada pela diferença entre a massa obtida nesta etapa e a massa obtida da determinação de cinzas.

Cinzas

O material seco proveniente da determinação de lignina insolúvel foi colocado em cadinho e calcinado a 575 °C por 24 h. Após a calcinação, o cadinho foi resfriado em dessecador e a massa de cinzas determinada.

3.2.4.2 *Fourier Transform Infrared – FTIR*

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 FTIR foi realizado em amostras de ligante puro, e modificado por adição de lignina nos teores de 3%, 6% e 9%, objetivando verificar a ocorrência de alterações na composição química do ligante após a inserção do aditivo na matriz asfáltica.

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.

3.2.5 *Determinação das propriedades físicas dos ligantes*

A determinação das propriedades físicas e reológica empírica foi realizada pelo fato de serem ensaios atualmente utilizados pelas normas brasileiras na classificação dos ligantes asfálticos. Os procedimentos e normas de ensaios utilizados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Ensaio 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

Fonte: Dados da Pesquisa (2020)

3.2.5.1 Ensaio de Penetração

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.

3.2.5.2 Ponto de Amolecimento

Define o ponto de fusão de ligantes asfálticos. E, consiste em submeter o ligante a um aquecimento gradual em banho de água a uma taxa de 5°C/minuto, sendo regido pela norma DNIT-ME 131/2010. O ensaio consiste em colocar duas amostras de ligante em um béquer com anéis padronizados sob carga de duas bolas de aço com dimensões e peso também padronizadas. Uma placa de referência é alocada próxima ao fundo do béquer e quando o ligante começa a escoar fazendo com que as esferas toquem esta placa. Neste momento são documentadas as temperaturas do ensaio, que não podem apresentar diferença 1°C entre as duas amostras ensaiadas. O ponto de amolecimento se dá pela 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 proporcional, pois quando o ligante apresenta elevação do ponto de amolecimento consequentemente deve apresentar menor penetração da agulha padrão. Dessa maneira são classificados como ensaios que medem a consistência dos ligantes asfálticos.

Os ensaios de caracterização física dos ligantes em estudo, foram realizados no Laboratório de Engenharia de Pavimentos do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.5.3 Índice de Susceptibilidade Térmica - IST

Após a obtenção dos resultados dos ensaios de penetração e de ponto de amolecimento torna-se 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 3.

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

Onde:

(T°C) = Ponto de amolecimento

PEN = Penetração a 25°C, 100 g, 5 seg

3.2.6 Determinação das propriedades reológicas dos ligantes

Para determinação da viscosidade rotacional foi utilizado o viscosímetro rotacional Brookfield. A determinação dos parâmetros reológicos dos ligantes asfálticos puro, AMP 55/75-E e do ligante modificado por adição de lignina foram processados por meio do equipamento DSR da série Discovery Hybrid Rheometer (DHR-1), ambos pertencentes ao Laboratório de Engenharia de Pavimentos (LEP) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.2.6.1 Viscosidade Rotacional

Esse ensaio é usualmente utilizado pelas normas brasileiras para classificação dos ligantes asfálticos, apesar de fazer parte da metodologia SUPERPAVE e ser classificado como ensaio reológico. Por meio desse teste é possível encontrar as temperaturas utilizadas na usinagem e compactação.

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. Sequencialmente, foi efetuado um torque com uma haste interligada ao cilindro. O ligante foi então aquecido em temperaturas pré-estabelecidas por norma, de 135, 150 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. Os valores das viscosidades do ligante asfáltico puro, AMP 55/75-E e modificados foram medidas antes e após o envelhecimento a curto prazo.

3.2.6.2 Grau de Desempenho – PG

Fundamenta-se na variação de temperatura iniciando em 46 °C com degraus de 6°C, analisando para cada degrau o parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ que não deve apresentar valores inferiores a 1,00 kPa para ligantes virgens e para aqueles ligantes envelhecidos que passaram pela simulação em estufa RTFO não devem exibir 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, AMP 55/75-E e modificados por adição de lignina, 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. O AI é determinado a partir da seguinte Equação 4.

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

Utilizou-se o software FASTRACK, disponibilizado pela TA Instruments para a execução do ensaio. Ao final de cada ensaio, o programa gerou relatórios com os parâmetros medidos para cada degrau de temperatura.

3.2.6.3 Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas – MSCR

Para este ensaio são preparadas amostras nas dimensões de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Foram utilizadas amostras após o procedimento de envelhecimento a curto prazo e 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 $G^*/\sin\delta$ 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 realização deste ensaio 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.

Para este ensaio foram utilizadas duas etapas. A primeira foi uma varredura de frequência, para obtenção das propriedades reológicas dos ligantes asfálticos, executada na temperatura de 25°C, nas 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.

3.3 Dosagem Superior Performing Asphalt Pavements (SUPERPAVE)

A metodologia SUPERPAVE (Superior Performing Asphalt Pavements) foi desenvolvida pelo Strategic Highway Research Program (SHRP). O objetivo principal desta metodologia atender e minimizar a deformação permanente, trincas por fadiga e variação de temperatura. Pesquisas como a de Cominsky et al., (1998) diz que esta metodologia tem como principal finalidade desenvolver uma mistura econômica de ligante asfáltico e agregado que alcance um nível de desempenho compatível com as demandas de tráfego, ambiente e estrutura do pavimento. Esta metodologia consiste, basicamente, em estimar o teor de ligante asfáltico por meio da fixação do volume de vazios que é de 4%, conhecendo-se a granulometria, massa específica e absorção dos materiais disponíveis. Neste trabalho, entende-se o procedimento de dosagem como parte da metodologia, por isso, os resultados de caracterização de agregados para dosagem, assim como o procedimento serão apresentados como etapas metodológicas.

3.3.1 Propriedade físicas dos agregados

3.3.1.1 Caracterização dos agregados

Os ensaios realizados para caracterização dos agregados estão listados na Tabela 9.

Tabela 9: Ensaios de agregados e especificações

ENSAIOS	NORMA
Análise granulométrica dos agregados por peneiramento	DNIT - ME 083/98
Massa específica real dos agregados graúdos	DNIT - ME 081/98
Massa específica real dos agregados miúdos	DNIT - ME 084/95
Absorção	DNIT - ME 081/98

Fonte: Dados da Pesquisa (2020)

3.3.1.2 Granulometria

De acordo com a norma ABNT 9935/2005, o termo agregado é definido como material sem forma ou volume definido, geralmente inerte, com dimensões e propriedades adequadas para produção de mistura asfáltica.

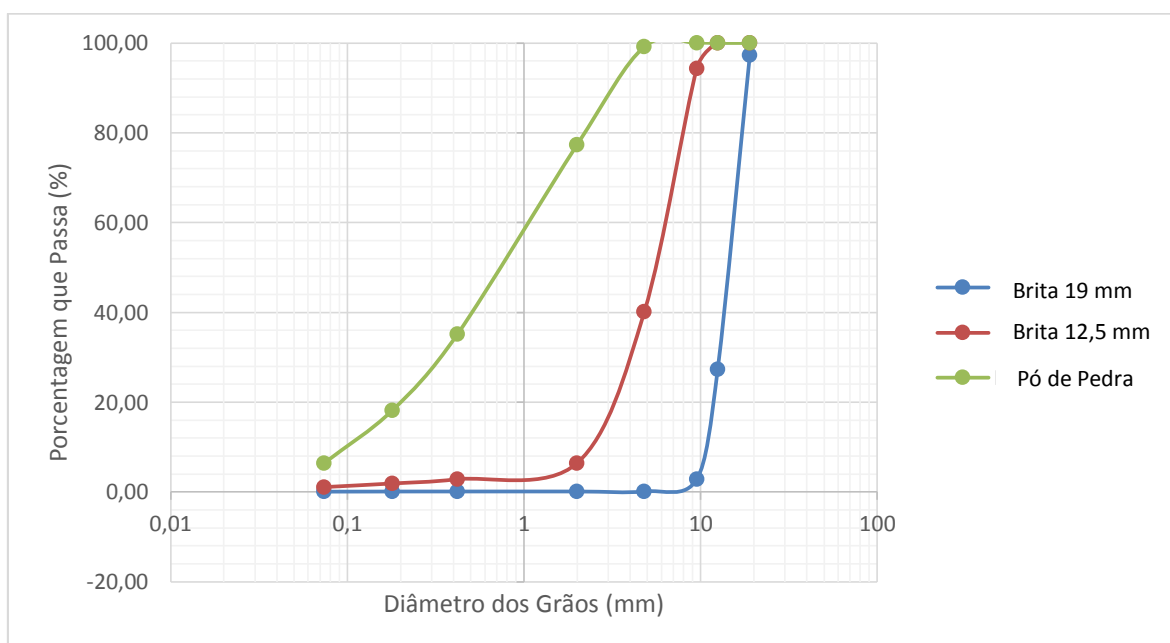
A Tabela 10 e a Figura 13 apresentam a distribuição dos tamanhos das partículas dos grãos dos agregados utilizados nesta pesquisa.

Tabela 10: Distribuição granulométrica por peneiramento (% retida)

Peneira (N)	Peneira (mm)	Quantidade Retida (%)		
		Brita 19	Brita 12,5	Pó de Pedra
1"	25,4	-	-	-
3/4"	19,1	2,71	-	-
1/2"	12,7	70,00	-	-
3/8"	9,5	24,43	5,69	-
N° 4	4,8	2,72	54,22	8,5
N° 10	2,0	0,02	33,64	21,3
N° 40	0,42	0,00	3,59	42,00
N° 80	0,18	0,01	0,95	16,5
N° 200	0,074	0,03	0,80	11,7
	Passante	0,08	1,11	-

Fonte: Dados da Pesquisa (2020)

Figura 13: Curva granulométrica dos agregados



Fonte: Dados da Pesquisa (2020)

O ensaio de granulometria dos agregados utilizados nesta pesquisa foi realizado segundo a norma DNIT-ME 083/98. O material utilizado quando necessário deve ser colocado em estufa a 110 °C por 4 horas para a retirada da umidade antes do peneiramento ser realizado manualmente. Este ensaio é uma etapa importante e necessária para o processo de dosagem da mistura asfáltica, a distribuição granulométrica dos agregados influencia no comportamento dos revestimentos asfálticos.

A curva de granulometria de um agregado representa a distribuição, em porcentagem, dos diversos tamanhos de grãos. Por meio da análise granulométrica é possível conhecer os agregados isoladamente, tornando possível obter a composição ideal da mistura para o dimensionamento do pavimento. Observa-se que a curva granulométrica dos agregados (brita 12,5 e 19mm) possuem características de graduação uniforme.

3.3.1.3 Absorção e densidades dos agregados graúdos

A absorção é dada pela relação entre a massa de água absorvida pelo agregado graúdo após 24 horas de imersão (DNER-ME 081/98) à temperatura ambiente e a massa inicial de material seco, sendo determinada para permitir o cálculo das massas específicas, real e aparente do agregado.

A expressão densidade, é de uso comum na engenharia, refere-se à massa específica. No estudo dos agregados, são definidos três tipos de massa específica, a saber: real, aparente e a massa específica efetiva.

Massa específica real

A massa específica real, em g/cm³, é determinada por meio da relação entre massa seca e o volume real. O volume real então é constituído por o volume dos sólidos, desconsiderando o volume de quaisquer poros na superfície do agregado (Equação 5).

$$Gsa = \frac{Massa\ seca}{Vol.\ real} \quad \text{Eq. (V)}$$

Onde:

Vol. Real = Volume da partícula sólida do agregado

Massa específica aparente

A massa específica aparente, em g/cm³, é determinada quando se considera o material como um todo (forma aparente), sem descontar os vazios. É calculada dividindo-se a massa seca pelo volume aparente do agregado (Equação 6).

$$G_{sb} = \frac{\text{Massa seca}}{\text{Vol. aparente}} \quad \text{Eq. (VI)}$$

Onde:

Vol. Aparente = Volume do sólido + volume do poro permeável à água

Massa específica efetiva

A massa específica efetiva, em g/cm³. É determinada quando se trabalha com misturas asfálticas cujo teor de ligante asfáltico é conhecido. A determinação é feita mediante a relação entre massa seca da amostra e o volume efetivo do agregado, conforme a Equação 7.

$$G_{se} = \frac{\text{Massa seca}}{\text{Vol. efetivo}} \quad \text{Eq. (VII)}$$

O ensaio foi realizado seguindo a norma do DNIT – ME 081/98. Foram separadas amostras de 3.000g de brita 19mm e 2.000g de brita 12,5mm sendo, em ambas, desprezado todo o material passante na peneira 4,8mm por meio do peneiramento a seco. Cada amostra foi lavada sobre a peneira 4,8 para retirada de pó e impurezas e colocadas em estufa a 110°C. Após ser resfriada à temperatura ambiente entre 1 e 2 horas, cada amostra foi colocada em imersão à temperatura ambiente por 24 horas.

Como preconizado a norma, após às 24 horas o material foi retirado e seco superficialmente para verificar a massa úmida. Em seguida colocado em um recipiente para verificação da massa submersa.

Logo após essa verificação, o material foi colocado novamente em estufa por mais 24 horas, resfriado à temperatura ambiente e verificada sua massa seca, para posteriormente obter a densidade aparente e a absorção dos agregados.

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de massa específica dos agregados graúdos e miúdos.

Tabela 11: Ensaio de massa específica com agregados graúdos e miúdos

Agregados	Massa Específica Real (g/cm³)	Massa Específica Aparente (g/cm³)	Absorção (%)
Brita 19 mm	2,76	2,73	0,52
Brita 12,5 mm	2,76	2,71	0,96
Pó de Pedra	2,54	2,53	0,16

Fonte: Dados da Pesquisa (2020)

Na metodologia SUPERPAVE os resultados de massa específica real e aparente são utilizados para determinação do teor de ligante asfáltico na dosagem SUPERPAVE do projeto.

3.4 Procedimento de Dosagem

Nesta pesquisa foi utilizada a dosagem SUPERPAVE. Foram realizadas as seguintes dosagens: uma para o ligante asfáltico puro, outra para o ligante 55/75, e uma dosagem para o ligante modificado com os três teores de lignina Pinus e Eucálio. Na primeira fase da dosagem SUPERPAVE foi realizada a escolha de três composições granulométricas feitas com agregados disponíveis (Brita 19mm, Brita 12,5mm, Pó de Pedra). As composições escolhidas foram uma superior (ou graúda), uma intermediária e uma inferior (ou miúda), todas dentro da faixa C de granulometria do DNIT, incluindo a elas os conceitos de Pontos de Controle e Zonas de restrição, como indicado pelo método de dosagem escolhido.

O processo de compactação dos corpos de prova foi realizado por amassamento com o auxílio do compactador giratório, segundo a norma ASTM D 6925-09 (Standard Test Method for Preparation and Determination of the Relative Density of Hot Mix Asphalt (HMA) Specimens by Means of the Superpave Gyratory Compactor).

3.4.1 Compactação dos corpos de prova

A dosagem SUPERPAVE foi realizada a partir da norma ASTM D 6925-08 (Standard Test Method for Preparation and Determination of the Relative Density of Hot Mix Asphalt (HMA) Specimens by Means of the Superpave Gyratory Compactor).

Para determinar o volume de vazios da amostra calcula-se a densidade máxima teórica da mistura ou DMT e também a densidade aparente do corpo de prova compactado. O cálculo desse parâmetro pode ser feito por intermédio de uma ponderação das densidades reais dos materiais constituintes, método teórico definido pela NBR 12891 (ABNT, 1993) ou determinado em laboratório utilizando uma bomba de vácuo, método Rice apresentado na norma americana ASTM D 2041 (American Society for Testing and Materials - ASTM, 2000). Nesta pesquisa foi utilizado o método do rice test.

3.5 Método Rice Test

Neste método a densidade máxima é obtida pela razão entre o peso ao ar de um volume de mistura asfáltica não compactada a uma temperatura fixa e o peso de um volume igual de água destilada livre de ar a uma temperatura também fixa (MARQUES, 2004).

A massa máxima medida, é dada pela relação entre a massa do agregado mais ligante asfáltico e a soma dos volumes dos agregados, vazios impermeáveis, vazios permeáveis não preenchidos com asfalto. Utiliza-se a terminologia Gmm para o parâmetro de massa máxima medida, sendo a Gmm também denominado de densidade específica Rice, parâmetro determinado em laboratório seguindo as normas ASTM 2041 (2000) ou a AASHTO T 209 (1999). A Figura 14 ilustra o equipamento utilizado para determinação do Gmm pelo método Rice Test.

Figura 14: Equipamento para ensaio de determinação do Gmm - Rice Test



Fonte: Dados da Pesquisa (2020)

3.6 Ensaio mecânicos de Misturas Asfálticas

Realizado o procedimento de dosagem e obtido o teor ótimo de ligante asfáltico para os ligantes asfálticos puro e modificados por meio da metodologia Superpave, foram produzidos corpos de prova e suas propriedades mecânicas foram mensuradas a partir dos ensaios descritos a seguir.

3.6.1 Resistência a tração indireta por compressão diametral

O ensaio de resistência compressão diametral, também denominado de Brazilian Test, determina as propriedades das misturas asfálticas. Este ensaio, permite simular um plano de ruptura idêntico ao plano de aplicação da carga, e objetiva determinar a resistência à tração de corpos de prova cilíndricos de misturas betuminosas. A norma que regulamenta o ensaio é a ME 138/94 do DNIT. Para a realização do ensaio foram moldados corpos de prova no compactador giratório utilizando teores de CAP obtidos seguindo a metodologia SUPERPAVE. Este ensaio foi realizado para todos os ligantes estudados nesta pesquisa. A Figura 15 ilustra o processo de ruptura do corpo de prova na prensa para determinação da resistência a tração.

Figura 15: Ensaio de resistência a tração por compressão diametral



Fonte: Dados da Pesquisa (2020)

3.6.2 *Dano por Umidade Induzida – Lottman*

O ensaio foi realizado conforme estabelecido pela norma americana AASHTO T283/2010 – Resistance of compacted asphalt mixtures to moisture induced damage e a norma brasileira ABNT NBR 15.617/2015 Misturas Asfálticas - Determinação do dano por umidade induzida. A norma preconiza que os corpos de prova apresentem um volume de vazios de $7\% \pm 1\%$, e que eles sejam divididos em dois grupos o de referência ou de controle, e outro, o condicionado, após serem conhecidas as suas características volumétricas, para serem um dos grupos (condicionado) submetido à saturação parcial e condicionamento térmico.

O procedimento de condicionamento térmico estabelecido pela ASTM consiste em colocar o corpo de prova imerso em água sob pressão de 500 mmHg por cinco minutos, embalado em filme plástico e colocado em um saco plástico com 10 ml de água destilada e levado a um ciclo de congelamento de 18°C por 24 horas. Sequencialmente, os corpos de prova foram submetidos a um banho 60°C por mais 24 horas. Em seguida, o condicionamento térmico dos corpos de prova deve atingir a estabilização a temperatura em 25°C, sendo posteriormente conduzido à ruptura no ensaio de resistência a tração por compressão diametral. A relação de resistência à tração é obtida pela razão entre a média de RT do grupo condicionado e a do grupo de controle.

O ensaio do dano por umidade induzida (Lottman) foi realizado para condicionamento de elevada severidade, sendo o valor RRT indicador da suscetibilidade da mistura ao dano por umidade, sendo estabelecido pela norma brasileira o valor de 75% e pela AASHTO de 80%.

3.6.3 *Módulo de Resiliência*

O ensaio de carga repetida ou módulo de resiliência é utilizado para analisar o quanto os materiais que compõem as camadas do pavimento se deformam, sendo realizada uma análise do comportamento tensão-deformação.

O ensaio de módulo de resiliência (MR) foi feito conforme estabelecido pelas normas brasileiras e americanas respectivamente NBR 16018 e ASTM D4123. A obtenção dos deslocamentos resilientes no tempo de descarregamento, é a principal diferença entre as duas normas.

Foram realizados ensaios de MR a temperatura 25°C utilizando carga de 10% RT. A principal diferença entre as duas normas está na obtenção dos deslocamentos resilientes do tempo de descarregamento. A norma brasileira calcula o deslocamento resiliente instantâneo e a norma americana calcula o deslocamento resiliente total.

Os resultados de módulo instantâneo foram obtidos a partir da utilização da prensa UTM-25 (Figura 16), com a ajuda do software UTS0031.39. Foram empregados 50 ciclos de condicionamento. A deformação elástica do corpo de prova durante o carregamento cíclico foi medida através dos LVDTs (Linear Variable Differential Transducer) com frequência de 1Hz, onde parte do tempo foi utilizado para aplicação do carregamento e a outra parte do tempo foi utilizado para descanso.

O resultado do ensaio é proveniente da média dos valores obtidos após os ciclos de condicionamento a que o corpo de prova foi submetido. A principal diferença entre MR e MD está na aplicação do carregamento, o ensaio de módulo dinâmico (módulo complexo) usa aplicação de carregamento senoidal, enquanto que o ensaio de módulo de resiliência usa carregamentos reversíveis com períodos de descanso.

Figura 16: Ensaio módulo de resiliência



Fonte: Dados da Pesquisa (2020)

O cálculo do Deslocamento total consiste em determinar o valor obtido através da média dos valores de deslocamento entre 85% e 95% do período de descanso, pelo pico de deslocamento. A próxima etapa de análise é calcular o módulo de resiliência do material considerando o deslocamento instantâneo é possível calcular também o módulo com base no deslocamento total.

Com base nesses dados é analisada a recuperação retardada (RR), que ocorre no período de descarregamento da aplicação da carga. Este parâmetro está de forma indireta relacionada a viscoelasticidade do material; sendo possível verificar alterações no comportamento das misturas asfálticas quanto à forma de resposta resiliente e observar se o aumento do valor MR implica em misturas mais elásticas ou mais viscosas.

A recuperação retardada é obtida a partir da Equação 8:

$$RR = \left(\frac{MR_I - MR_T}{MR_I} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (VIII)}$$

Onde:

RR = recuperação retardada, em %

MR_I = módulo instantâneo (NBR), em (MPa);

MR_T = módulo total (ASTM), em (MPa).

3.6.4 Módulo Dinâmico

Este ensaio fornece uma estimativa da rigidez da mistura asfáltica. O que difere MR e MD é a aplicação do carregamento, o ensaio de módulo dinâmico usa aplicação de carregamento senoidal utilizando as parcelas elásticas e não elásticas das deformações, enquanto que o ensaio de módulo de resiliência usa carregamentos reversíveis com períodos de descanso utilizando apenas a parcela elástica no cálculo do módulo. As características elásticas e as propriedades viscoelásticas podem ser obtidas mediante o ensaio MD.

Segundo a AASHTO TP 62-07 (2009) neste método uma tensão de compressão senoidal é aplicada em um corpo de prova em dada temperatura e frequência de carga. A tensão aplicada e a

deformação axial recuperável resultante da amostra é definida a partir do cálculo do módulo dinâmico e do ângulo de fase. A Figura 17 ilustra o equipamento e a instrumentação do corpo de prova para o ensaio de módulo dinâmico.

Figura 17: Ensaio de Módulo Dinâmico



Fonte: Dados da Pesquisa (2020)

Os resultados obtidos para o módulo dinâmico seguiram a norma americana ASTM D 3479, nas temperaturas de 4°C, 21°C e 37°C, com frequências de carregamento para cada temperatura, de 0,1HZ; 0,5HZ; 1HZ; 5HZ; 10HZ e 25HZ. Foi obedecido a recomendação da AMPT que devido a capacidade do equipamento, indica a eliminação da maior e menor temperatura (-10°C e 54°C) indicadas pela AASHTO TP-621(2009) para realização do ensaio.

Para realização deste ensaio devem ser utilizadas duas ou mais réplicas, nesta pesquisa foram utilizados três corpos de prova e retirada a média aritmética obtidos para os corpos de prova confeccionados. O ensaio MD pode ser utilizado para determinar as características elásticas e para determinar as propriedades viscoelásticas lineares do material.

Para cada temperatura foi aplicada uma carga de contato diferente, igual a 5% de um valor típico de carga dinâmico normalmente verificado em cada temperatura, conforme apresentado na Tabela 12.

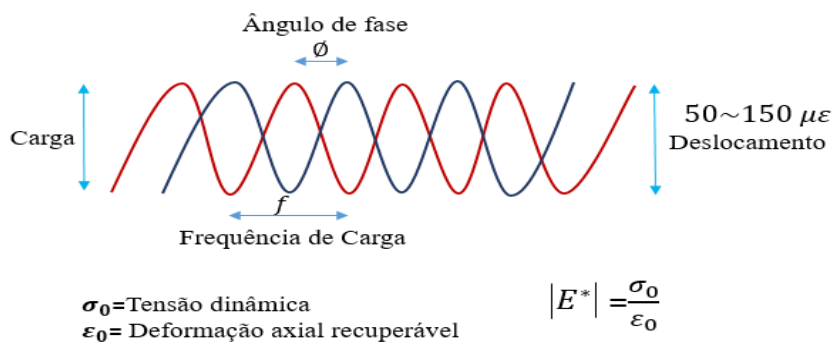
Tabela 12: Nível de tensão referente a cada temperatura

Temperatura (°C)	Tensão (kPa)
4	700
21	350
37	140

Fonte: Dados da Pesquisa (2020)

As curvas mestras obtidas, foram avaliadas com base nas inclinações das mesmas. A Figura 18 ilustra o procedimento utilizado para o cálculo do Módulo Dinâmico (MD).

Figura 18: Procedimento para cálculo do módulo dinâmico



Fonte: Adaptado da AASHTO TP 62-07(2009)

Capítulo IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo é destinado a apresentação e discussão dos resultados obtidos na fase experimental da pesquisa. Neste são apresentados os resultados da caracterização física, química e reológica obtidos para o ligante asfáltico puro, para o AMP 55/75-E e para o ligante modificado por adição de lignina nos teores de 3, 6 e 9%, além dos resultados da caracterização mecânica das misturas asfálticas produzidas com o ligante modificado.

4.1 Lignina

4.1.1 Caracterização Físico-química

A solubilidade é uma propriedade fundamental na determinação do caráter polar ou apolar de uma substância. Devido a polaridade, substâncias serão mais ou menos solúveis, dessa forma, substâncias polares tendem a se dissolver em líquidos polares e substâncias apolares, em líquidos apolares. A Tabela 13 ilustra os resultados obtidos para composição das ligninas em estudo.

Tabela 13: Composição das ligninas em estudo

	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)	Pureza (%)
Eucalipto	95,62	4,06	99,68
Pinus	98,02	1,98	100

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que as ligninas analisadas são insolúveis, destacando-se que o teor resultante da serragem de Eucalipto (96,62 %) é inferior ao teor obtido para a serragem de Pinus (97,98 %), contrapondo-se ao comportamento apresentado para o teor de lignina solúvel, onde os resultados obtidos para a amostra de serragem de Eucalipto foi de (4,08%) enquanto para a amostra de Pinus foi de (1,08%).

Este fato deve-se a reatividade da lignina da serragem de eucalipto ser maior que a do Pinus, isso ocorre devido a maior presença de grupos Siringila quando comparados a Guaiacila, resultando em uma lignina menos condensada e mais apta às reações químicas.

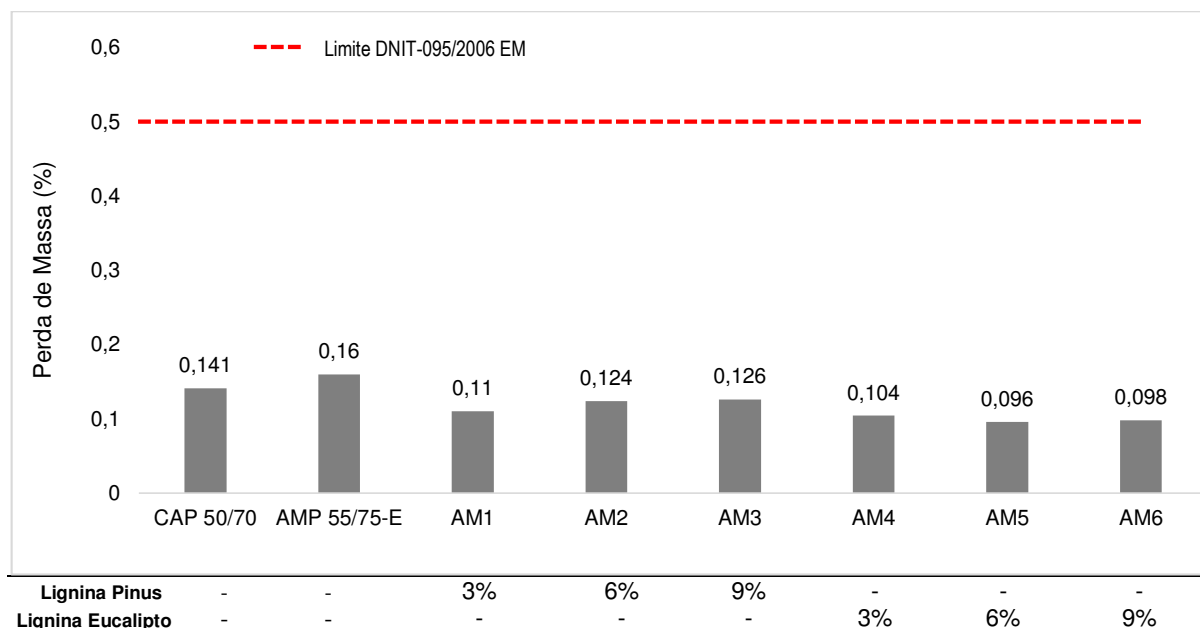
Segundo Martins *et al.* (2013), a solubilidade de uma substância orgânica está relacionada a sua estrutura molecular, especialmente com a polaridade das ligações e da espécie química como um todo (momento de dipolo). Os compostos apolares ou fracamente polares são solúveis em solventes apolares ou de baixa polaridade, enquanto que compostos de alta polaridade são solúveis em solventes também polares.

Conforme enfatizado por Colodette & Gomes (2015), as ligninas compõem o grupo de substâncias aromáticas da madeira, caracterizadas pela presença de grupos fenólicos, correspondendo a aproximadamente 20 a 30% do peso da madeira. As frações mais significativas das substâncias fenólicas presentes na madeira são as de ligninas, estas, possuem alto peso molecular e são insolúveis em solventes.

4.2 Ligante asfáltico

4.2.1 Envelhecimento a curto prazo

A Figura 19 ilustra os resultados de variação de massa obtidos para o ligante puro, para o AMP 55/75- E, e para o ligante modificado por adição de lignina Pinus e Eucalipto nos teores de 3,6 e 9% após envelhecimento a curto prazo-RTFO.

Figura 19: Variação de massa dos ligante em estudo

Conforme resultados obtidos, observa-se que a modificação do ligante por adição de lignina nos teores adotados promoveu a redução da variação de massa após o procedimento de envelhecimento a curto prazo-RTFO, expondo valores inferiores aos obtidos para o ligante puro, CAP 50/70 e para o AMP 55/75-E.

Este fato pode ser justificado pelo comportamento físico-químico da lignina utilizada neste estudo, que por apresentar caráter insolúvel tende a atuar com maior eficácia em compostos polares, inibindo fisicamente a oxidação.

Verifica-se que os resultados obtidos estão em conformidade com a Norma DNIT-095/2006 EM que preconiza variações de massa inferiores a 0,5%. Neste estudo todos os ligantes encontram-se dentro do limite de tolerância, indicando que não houve perda de qualidade, destacando-se ainda que a modificação proporcionou a redução da perda de massa após envelhecimento, indicando que o uso dos modificadores aumentou a resistência ao envelhecimento.

A perda de massa resulta do efeito da ação do calor e do ar aplicados, ocasionando a degradação e redução de parte da matéria presente, promovendo alterações na composição e nas propriedades reológicas do ligante asfáltico.

De acordo com Cravo (2016) o envelhecimento do ligante asfáltico pode apresentar aspectos que promovam benefícios ou danos, considerando que o enrijecimento ocasionado tenha um certo limite, pois quando excessivo, ocasiona o surgimento de trincas térmicas e por fadiga e, quando atuante de maneira razoável, pode ser útil na resistência à deformação permanente.

4.2.2 Caracterização Química

4.2.2.1 FTIR

A análise da espectroscopia do ligante asfáltico puro e modificado por adição de lignina Pinus e Eucalipto nos teores de 3%, 6% e 9% através do ensaio de FTIR visa caracterizar quimicamente as amostras através da identificação dos grupos funcionais presentes nos ligantes e avaliar as alterações sofridas pelos compostos devido a modificação. As Figuras 20, 21 e 22 ilustram os resultados obtidos para o ligante puro e modificado por adição de lignina Pinus e Eucalipto nos teores supracitados, antes do envelhecimento.

Figura 20: Espectro do ligante puro e modificados por adição de Lignina Pinus antes do RTFO

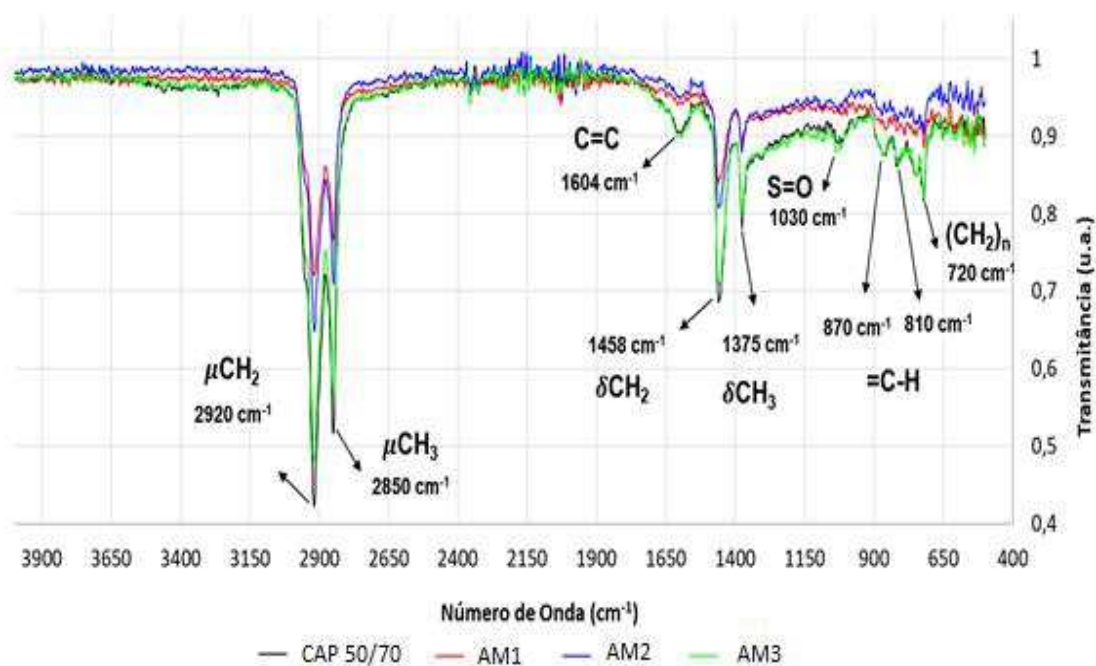


Figura 21: Espectro do ligante puro e modificado por adição de Lignina Eucalipto antes do RTFO

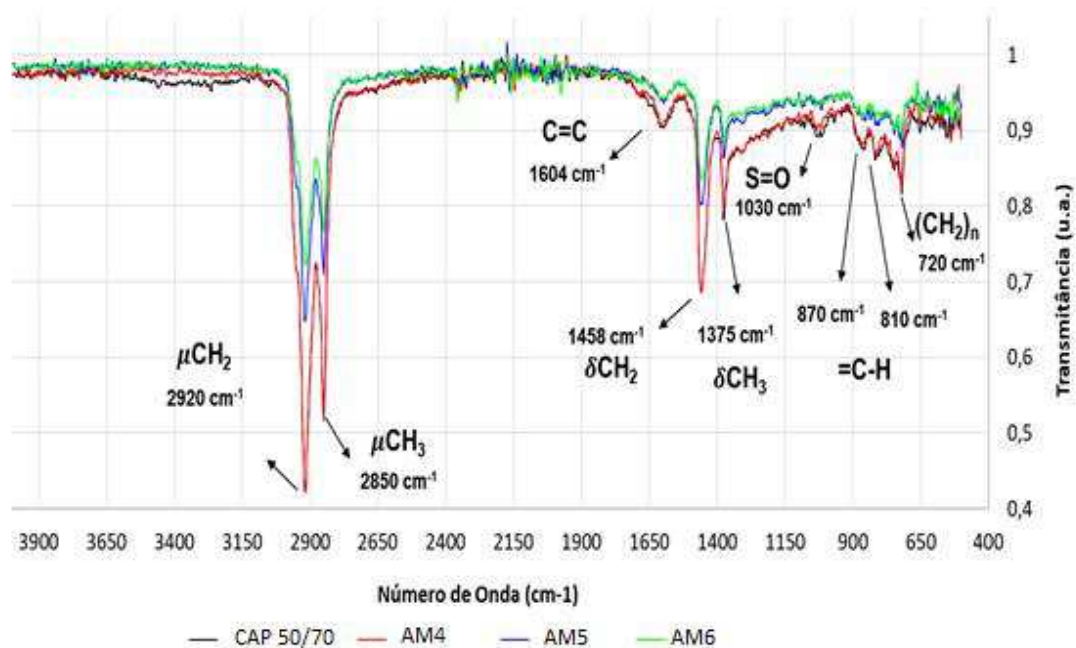
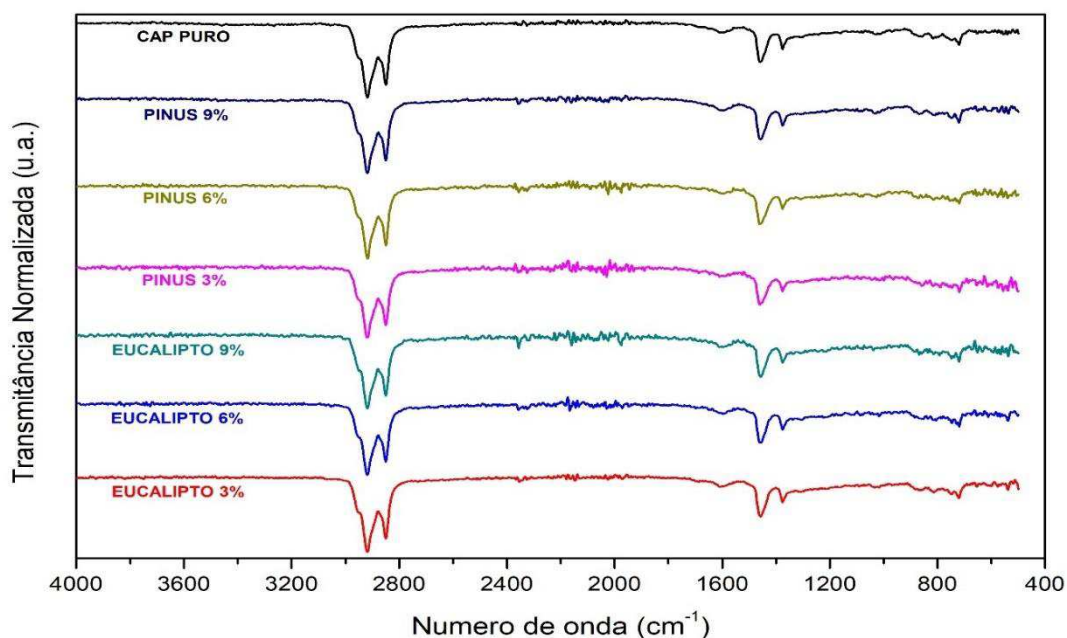


Figura 22: Espectros do ligante puro e modificado por adição Lignina Pinus e Eucalipto antes do RTFO



De acordo com os resultados obtidos, pode-se indicar a presença das seguintes bandas características: um duplete em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} indicando vibrações de estiramentos axiais simétricos e assimétricos de grupos CH_2 e CH_3 (alifático); banda em 1604 cm^{-1} indicando vibrações de

estiramento do grupo C=C em anéis aromáticos; as bandas em 1458 cm^{-1} e 1375 cm^{-1} , são relativas às deformações angulares dos grupos CH_2 e CH_3 ; a banda em torno de 1030 cm^{-1} associada a S=O de grupos sulfóxidos; as bandas em 870 e 810 cm^{-1} indicam dobramentos de grupos =C-H em anéis aromáticos, e banda em 720 cm^{-1} indicando deformação do tipo *rocking* para cadeias de $(\text{CH}_2)_n$ com $n \geq 4$, vale destacar ainda que a adição de lignina não provocou variações significativas quanto aos grupos funcionais identificados, antes do envelhecimento.

O processo de envelhecimento causado pela oxidação do CAP, gera modificações na matriz dos ligantes, verificadas no espectro de absorção no infravermelho através do alargamento na banda 1730 cm^{-1} do grupo carbonila (C=O), indicando a presença de compostos formados pelo processo de oxidação como ácidos carboxílicos, aldeídos, carboxilas (hidroxilas e peroxilas) e cetonas, e ainda, aumento da transmitância na banda de 1030 cm^{-1} referente ao grupo dos sulfóxidos. As Figuras 23 e 24 apresentam os resultados obtidos para o ligante puro e modificado com lignina Pinus e Eucalipto, respectivamente, após o envelhecimento.

Figura 23: Espectro do ligante puro e modificado por adição de Lignina Pinus antes e após RTFO

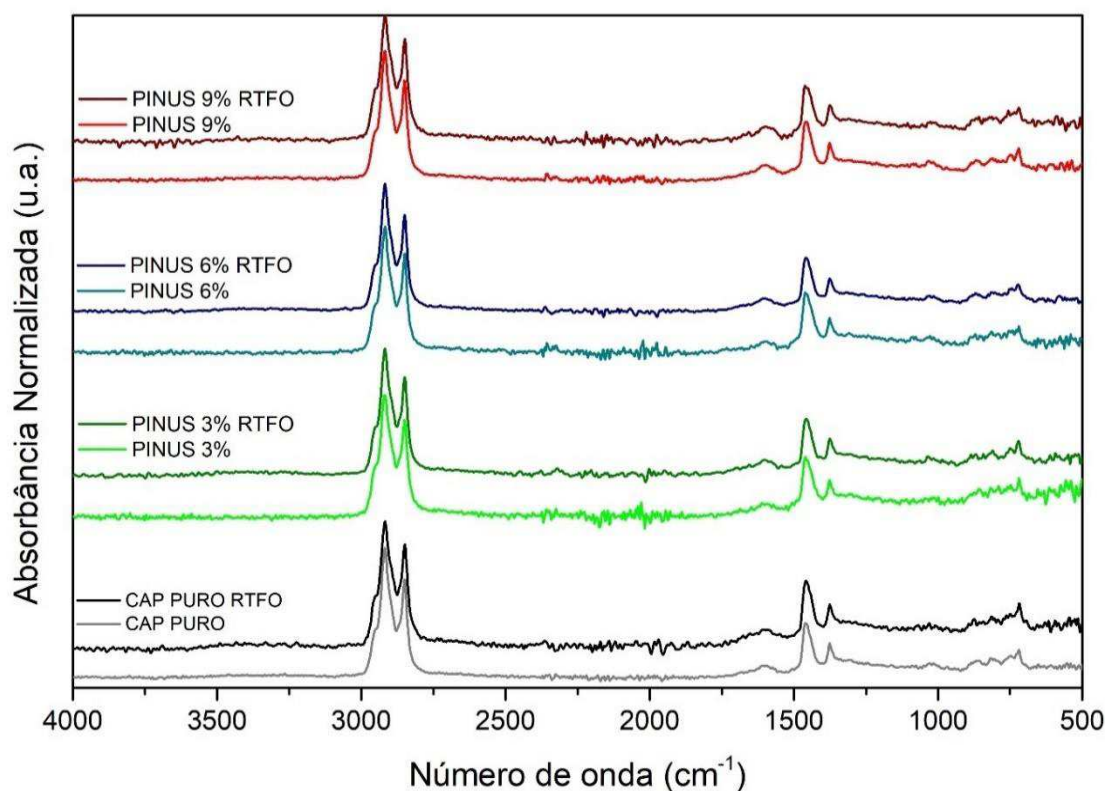
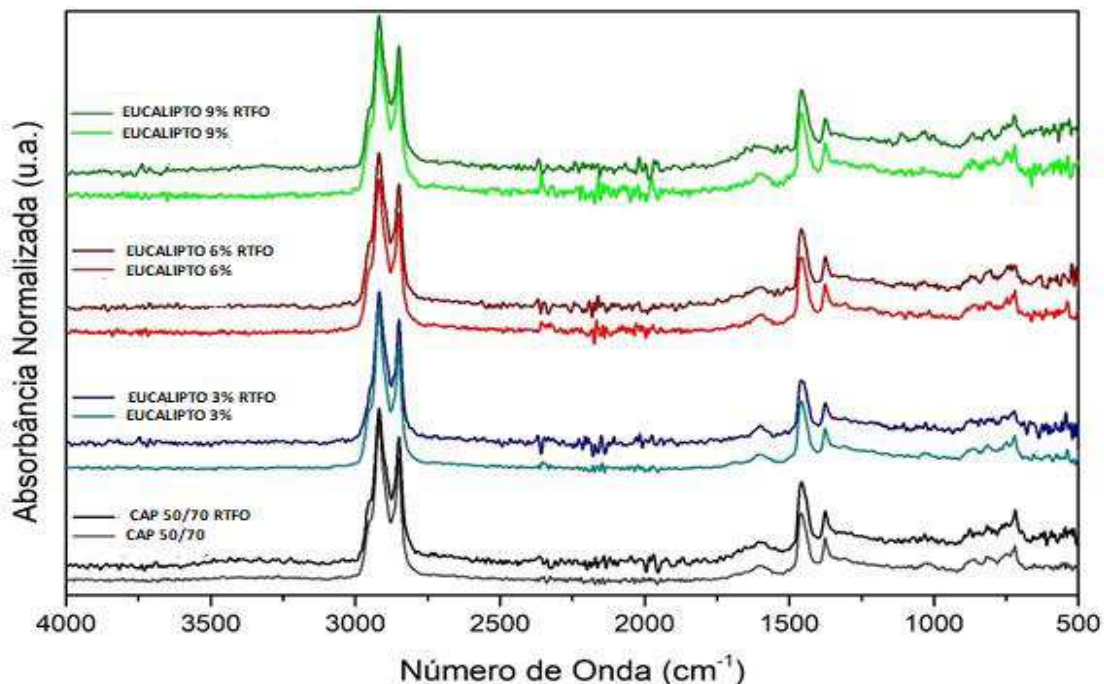


Figura 24: Espectro do ligante puro e modificado por adição de Lignina Eucalipto antes e após RTFO



Conforme resultados obtidos, verificou-se baixa variação da transmitância nas bandas 1730 cm^{-1} do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e 1030 cm^{-1} do grupo dos sulfóxidos, ligados ao processo de oxidação, entre os espectros dos ligantes puro e modificados com lignina, antes e após o envelhecimento a curto prazo. Entretanto notou-se o aumento da variação de intensidade nas bandas 1738 cm^{-1} e 1716 cm^{-1} referentes a deformações axiais dos grupos funcionais de ácidos carboxílico e cetonas, respectivamente, e entre as bandas 3600 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} referente a deformações axiais de carboxilas, no espectro do CAP 50/70 puro após o RTFO, conforme ilustra as figuras 25 e 26.

Figura 25: Espectro ampliado nas bandas 1738 cm^{-1} e 1716 cm^{-1} do ligante puro CAP 50/70 antes e após RTFO

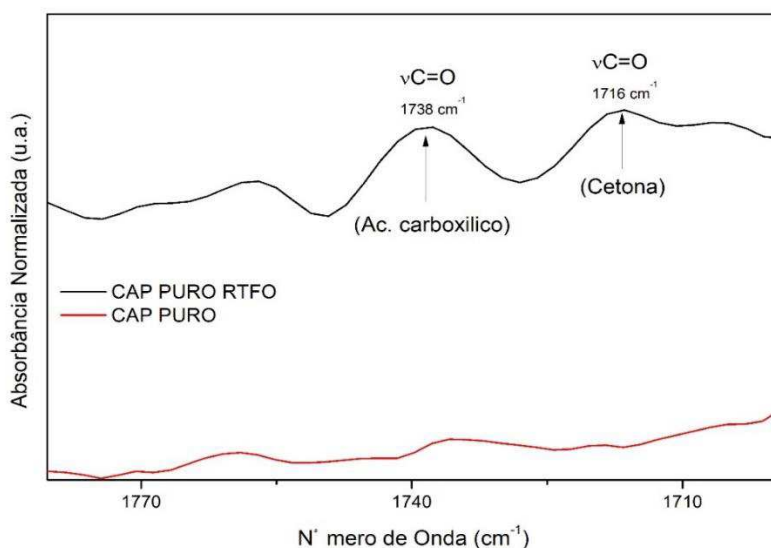
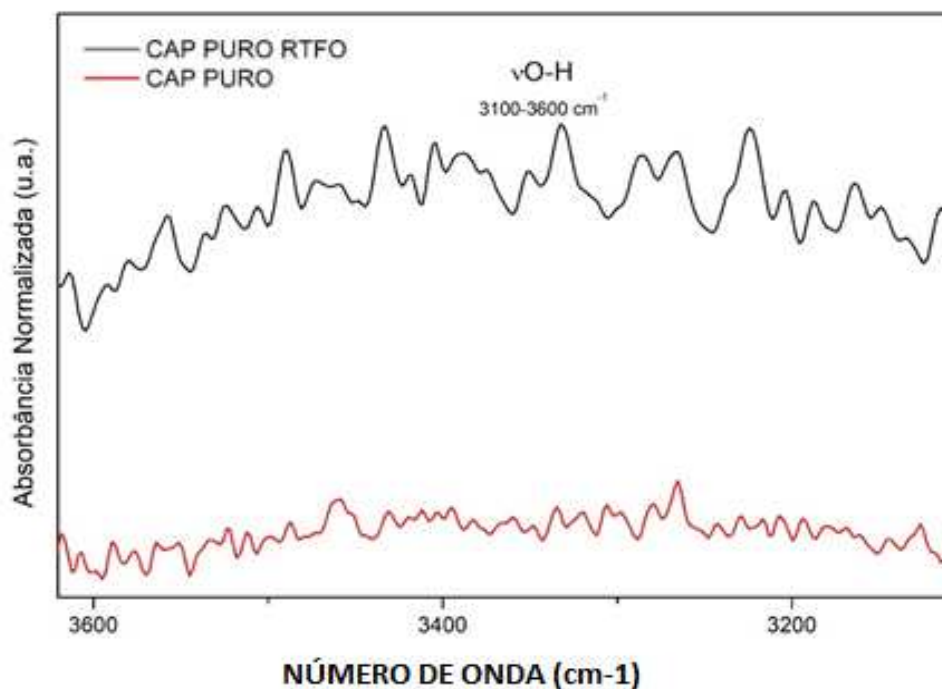


Figura 26: Espectro ampliado nas bandas entre 3600 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} do CAP 50/70 antes e após RTFO



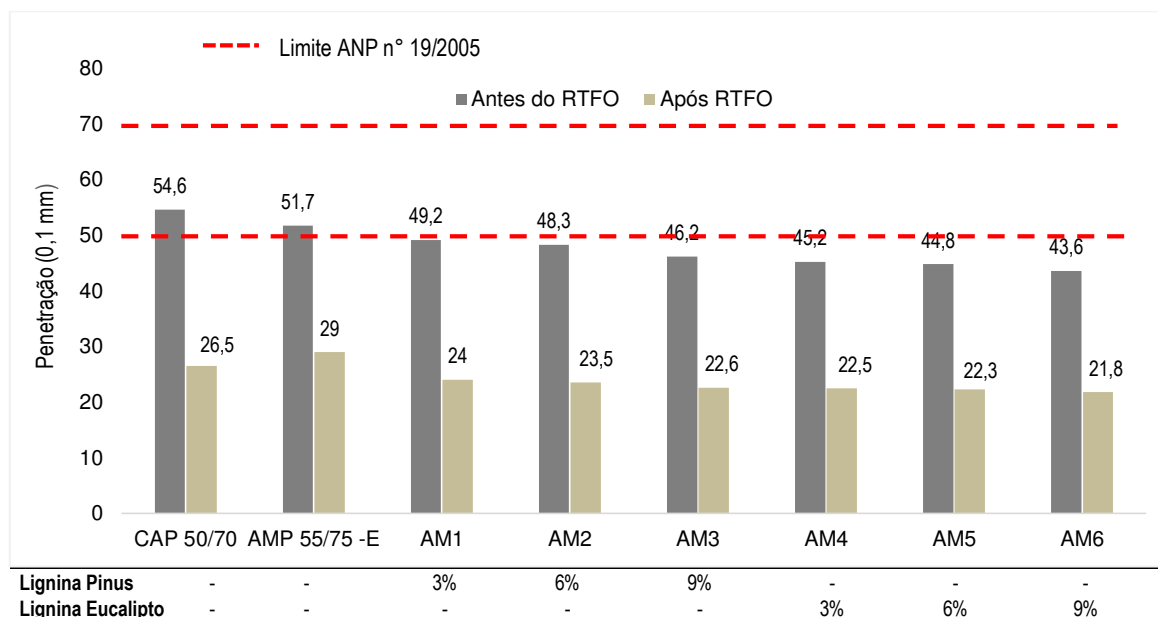
Observou-se ainda que não foi verificada variação de intensidade nas bandas citadas nas amostras modificadas com lignina de ambas as espécies vegetais, em especial na amostra com teor de 6% de lignina Eucalipto que apresentou variação mínima de intensidade, quando comparadas ao ligante puro.

4.2.3 Caracterização Física

4.2.3.1 Ensaio de Penetração

A Figura 27 ilustra os resultados obtidos para o ensaio de penetração para o CAP 50/70, para o AMP 55/75-E, e para os ligantes modificados por adição de lignina Pinus e Eucalipto nos teores de 3,6 e 9%.

Figura 27: Ensaio de Penetração



Conforme resultados obtidos, verifica-se que a adição de lignina proporcionou a redução do valor da penetração antes e após envelhecimento a curto prazo-RTFO, indicando que a modificação do ligante ocasionou o aumento da consistência.

Para os resultados de penetração obtidos após o procedimento de envelhecimento a curto prazo, verificou-se que ocorreu uma redução maior da penetração para todos os teores, destacando-se ainda que a medida que se aumentou o teor de adição, proporcionalmente se deu a redução da penetração, indicando uma elevação da dureza do material provocada pela oxidação ocorrida durante o procedimento de envelhecimento.

Em seus estudos, Batista (2017) visou desenvolver um ligante asfáltico modificado com aditivo antienvelhecimento utilizando teores de lignina de 1,4 e 6% e observou que a modificação do ligante resultou na diminuição dos valores de penetração, principalmente para a amostra com teor de 6% de modificador.

A redução da penetração é considerada satisfatória até um certo limite, uma vez que essa redução indica aumento da rigidez do ligante e esse aumento não deve torná-lo susceptível a variações térmicas, em especial a temperaturas baixas, tornando-o mais propenso a ocorrência de trincas e fissuras.

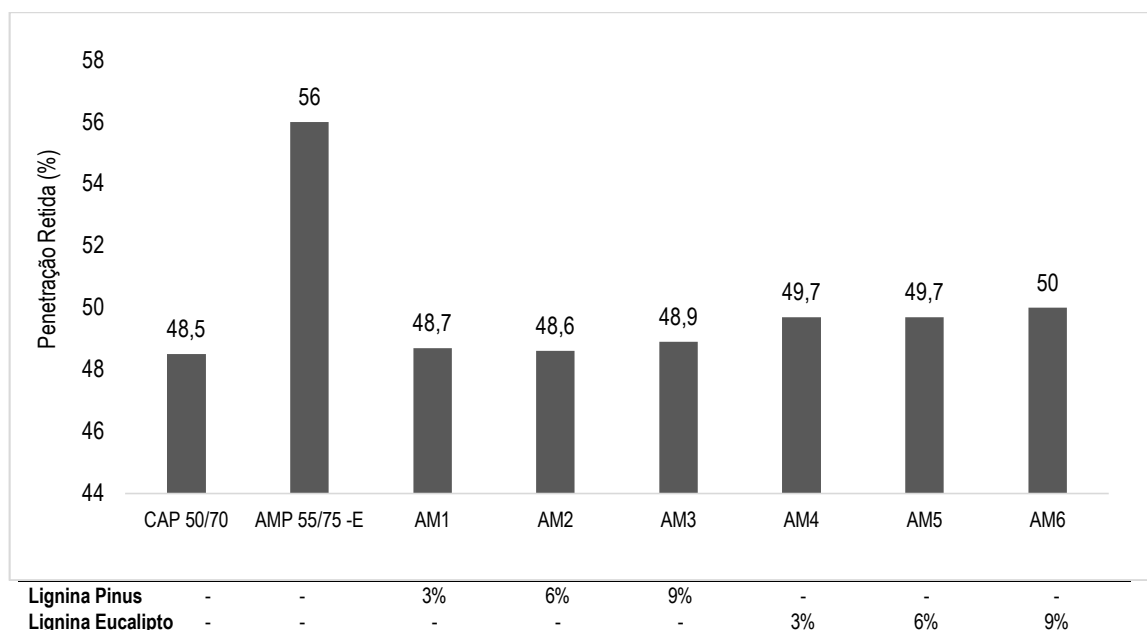
Conforme Resolução ANP n° 19/2005, o limite estabelecido para esse parâmetro é o intervalo de 50 a 70 décimos de milímetro, cujos valores classificam o próprio ligante base utilizado. Neste estudo, apenas o ligante asfáltico puro atendeu às especificações, o ligante modificado por adição de lignina apresentou resultados inferiores ao estabelecido, o que a princípio não é considerado de grande relevância, visto que, a norma não estabelece parâmetros exclusivos para ligantes modificados, sendo utilizada como base para comparação dos resultados, considerando ainda que quando a redução da penetração não ocorre em excesso, pode ocorrer o aumento da dureza do material sem comprometer seu desempenho em campo e essa elevação pode indicar um aumento da resistência aos eventuais defeitos no pavimento.

Assim sendo, a ANP 32/2010 estabelece para ligantes asfálticos 55/75-E, um valor de penetração entre 45 e 70, observando-se que o ligante em estudo se enquadrou dentro dos limites estabelecidos, e que o ligante modificado por adição de lignina

As especificações da ANP 32/2010 foram utilizadas neste estudo, como parâmetro com o intuito de comparar o comportamento do ligante asfáltico modificado por adição de lignina proveniente da serragem de Pinus e Eucalipto nos teores propostos com o Asfalto Modificado por Polímero AMP 55/75-E, ligante modificado mais utilizado em serviços de pavimentação atualmente, com a finalidade de comprovar que o ligante asfáltico modificado por lignina se enquadra nessas especificações e também apresenta resultados que se assemelham aos obtidos para o AMP 55/75-E, exibindo mais vantagens no desempenho do ligante asfáltico quando incorporado em misturas asfálticas.

Sob este aspecto, o envelhecimento a curto prazo é avaliado em termos de porcentagem de penetração retida – PPR que analisa a sensibilidade do ligante aos fatores que causam o seu envelhecimento e é dado pela razão entre a penetração antes e após o RTFO. Segundo a ANP 32/2010, este valor deve ser de no mínimo 60%, ou seja, quanto maior este valor, menor será a sensibilidade do ligante ao envelhecimento e, portanto, maior será a sua resistência a oxidação. A Figura 28 ilustra os resultados obtidos para a Penetração Retida.

Figura 28: Penetração Retida



De acordo com os resultados obtidos, observou-se que o ligante modificado por adição de lignina apresentou valores superiores ao obtido para o ligante puro, evidenciando-se que quanto maior o teor de lignina maior a penetração retida, indicando que o ligante tornou-se mais resistente ao envelhecimento.

Verificou-se que o teor de 9% de lignina Pinus e Eucalipto apresentaram respectivamente 0,4% e 1,5% de penetração retida superior ao valor obtido para o ligante puro (CAP 50/70), indicando um comportamento promissor para o ligante modificado, já que apresentaram resultados mais próximos de 100%, indicando que a adição de lignina proporcionou melhoria nas propriedades do ligante, tornando-o mais resistência a oxidação, e conseqüentemente ao envelhecimento.

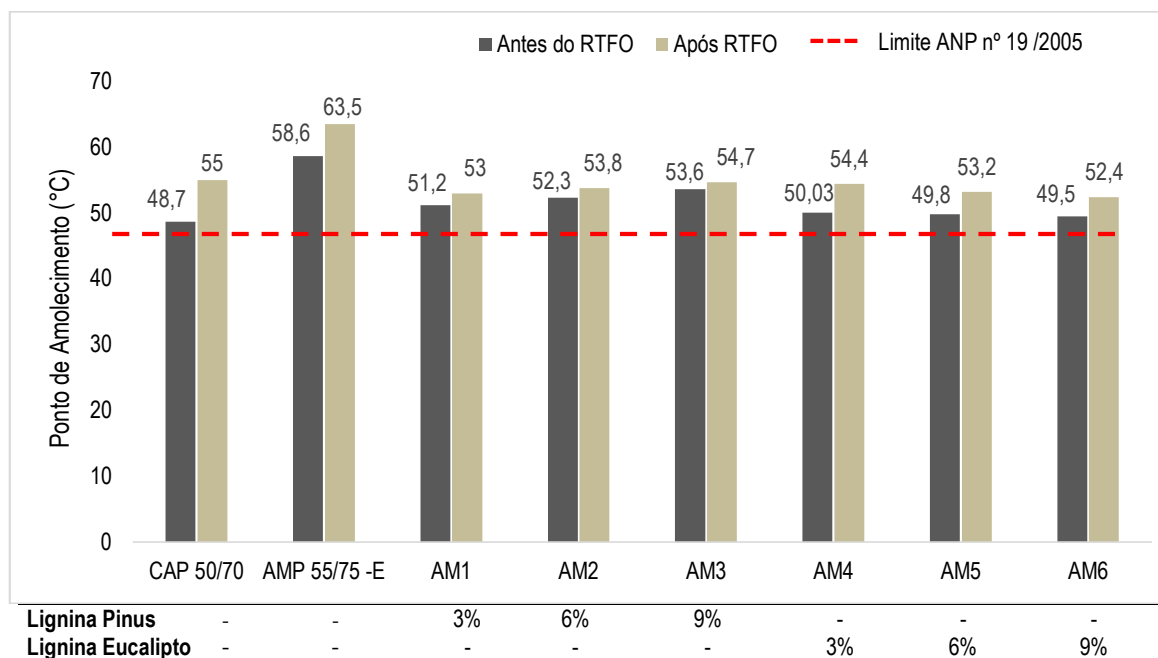
Se comparar os resultados obtido para o ligante modificado por adição de lignina ao AMP 55/75-E, observa-se que o teor de 9% de lignina Eucalipto foi o que mais se aproximou, apresentando 0,6% de penetração retida inferior.

4.2.3.2 Ponto de Amolecimento

Esse parâmetro refere-se à manutenção das propriedades do ligante a altas temperaturas e ao aumento da resistência à deformação permanente. A Figura 29 ilustra os resultados obtidos para o Ponto

de Amolecimento-PA para o ligante puro, AMP 55/75-E e para o ligante modificado por adição de lignina Pinus e Eucalipto, antes e após envelhecimento a curto prazo-RTFO.

Figura 29: Ensaio de Ponto de Amolecimento



Para os resultados obtidos, observou-se que ocorreu um aumento gradual nas temperaturas de ponto de amolecimento à medida que foram acrescidos os teores de lignina, indicando que a modificação do ligante tornou-o menos sensível a temperaturas elevadas. Tal fato decorre do aumento de rigidez sofrido pelo ligante asfáltico quando adiciona-se a lignina ao ligante.

Segundo Bulatovic *et al.* (2014), esse comportamento pode ser considerado benéfico uma vez que um ligante asfáltico com ponto de amolecimento maior pode ser menos suscetível à deformação permanente.

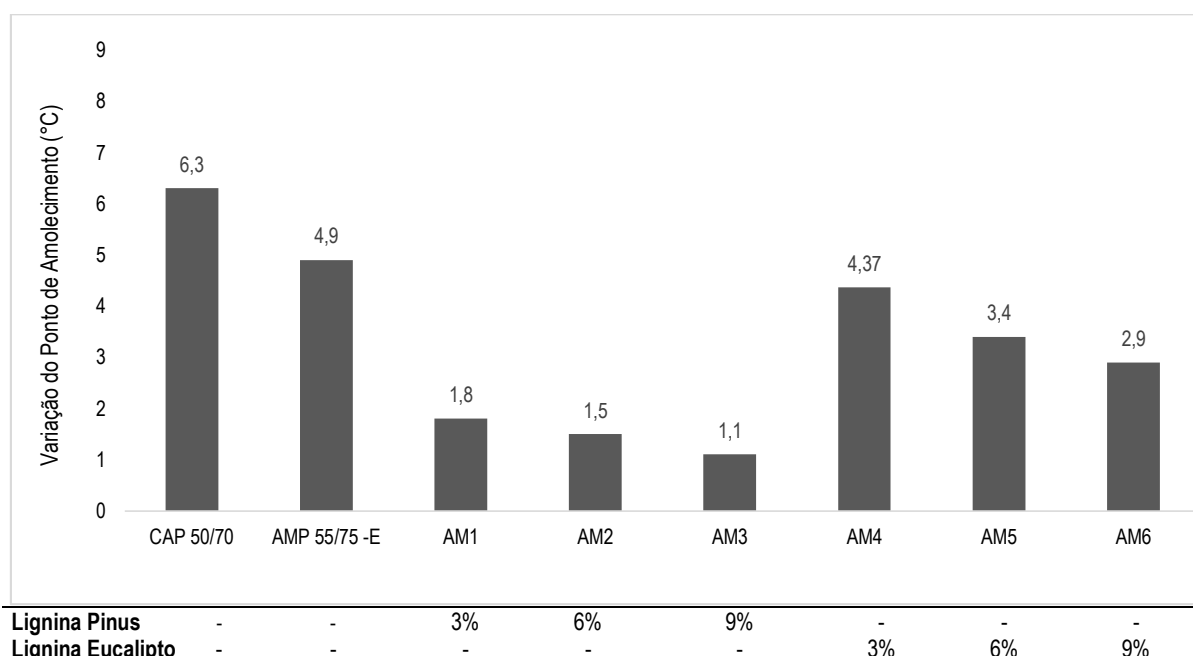
Conforme estabelecido pela resolução da ANP nº 19 /2005, o limite mínimo para o ponto de amolecimento para o CAP 50/70, é a temperatura de 46°C na condição normal. Neste estudo, o ligante modificado por adição de lignina nos teores propostos apresentou resultados que atendem aos parâmetros normativos.

A ANP 32/2010 estabelece para ligantes 55/75-E, o valor do PA de no mínimo 55°C. Neste estudo o valor do PA para o ligante 55/75 está dentro das especificações. No entanto, os valores do PA

para AM1, AM2, AM3, AM4, AM5 e AM6 obtidos, não satisfazem aos requisitos estabelecidos para esta norma, mas apresentam resultados semelhantes.

Após envelhecimento, os valores do PA apresentaram um aumento mais evidente, demonstrando assim aumento de rigidez. Sob este aspecto, o envelhecimento a curto prazo do ligante é analisado em termos de variação do ponto de amolecimento, conforme apresentado na Figura 30.

Figura 30: Variação do ponto de amolecimento



Para analisar a sensibilidade do ligante aos fatores que causam o seu envelhecimento é considerada a diferença entre o PA após RTFO e o PA antes do RTFO. A ANP 32/2010 estabelece valores compreendidos entre -5 a +7 para este parâmetro, ou seja, quanto menor essa diferença, menor a sensibilidade do ligante ao envelhecimento e, portanto, maior a resistência a oxidação.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que o AMP 55/75-E e o ligante modificado por adição de lignina nos teores em estudo apresentaram valores de variação do ponto de amolecimento inferiores aos obtidos para o ligante puro, destacando-se a AM2 que apresentou o menor valor, indicando uma menor sensibilidade ao envelhecimento.

Conforme resultados obtidos, pode-se inferir que a adição de lignina nos teores propostos permitiu a redução da variação do ponto de amolecimento e obtenção de valores que se enquadram dentro dos parâmetros normativos.

De acordo com a norma DNIT 95/2006 – ME, após o procedimento de envelhecimento a variação do ponto de amolecimento não deve ultrapassar um máximo de 8°C quando comparado ao ligantes antes do envelhecimento a curto prazo. Observa-se que neste estudo todos os ligantes se enquadraram dentro desse parâmetro.

Entretanto, é possível realizar uma comparação entre o ponto de amolecimento das amostras modificadas por adição de lignina nos teores propostos após o procedimento de RTFO em relação ao ligante puro envelhecido. O Quadro 2 apresenta os resultados obtidos.

Quadro 2: Temperatura de ponto de amolecimento

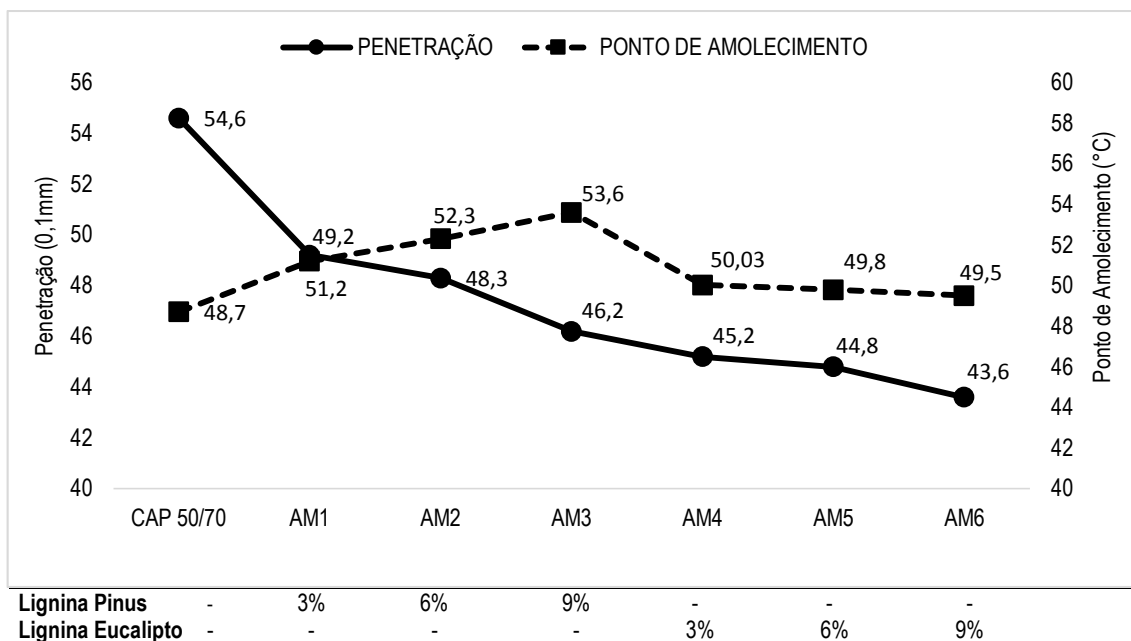
CAP 50/70	AMP 55/75 -E	AM1	AM2	AM3	AM4	AM5	AM6
6,3	4,9	1,8	1,5	1,1	4,3	3,4	2,9
Lignina Pinus		3%	6%	9%	-	-	-
Lignina Eucalipto		-	-	-	3%	6%	489%

Observa-se que as temperaturas do ponto de amolecimento obtidas para o ligante modificado por adição de lignina mantiveram-se inferior a temperatura apresentada para o ligante puro envelhecido, destacando a contribuição da lignina na diminuição do envelhecimento, especialmente para os resultados apresentados para a Lignina Pinus.

A redução dos valores de ponto de amolecimento é um indicativo de resistência ao envelhecimento do ligante asfáltico, pois o ponto de amolecimento está relacionado a rigidez do material. Após o procedimento de envelhecimento a curto prazo, o ligante passa a apresentar maior rigidez, e, por conseguinte acréscimo nos valores de ponto de amolecimento.

Há uma relação entre o ponto de amolecimento e a penetração, sendo estes parâmetros inversamente proporcionais, pois um indica rigidez da mistura e outro a suscetibilidade do material a mudanças de temperatura. A Figura 31 ilustra a relação entre ponto de amolecimento e penetração dos ligantes em estudo.

Figura 31: Relação entre ponto de amolecimento e penetração dos ligantes em estudo



De acordo com os resultados expostos na Figura 31 observa-se que ocorreu uma redução da penetração do ligante modificado por adição de lignina e um leve aumento do ponto de amolecimento.

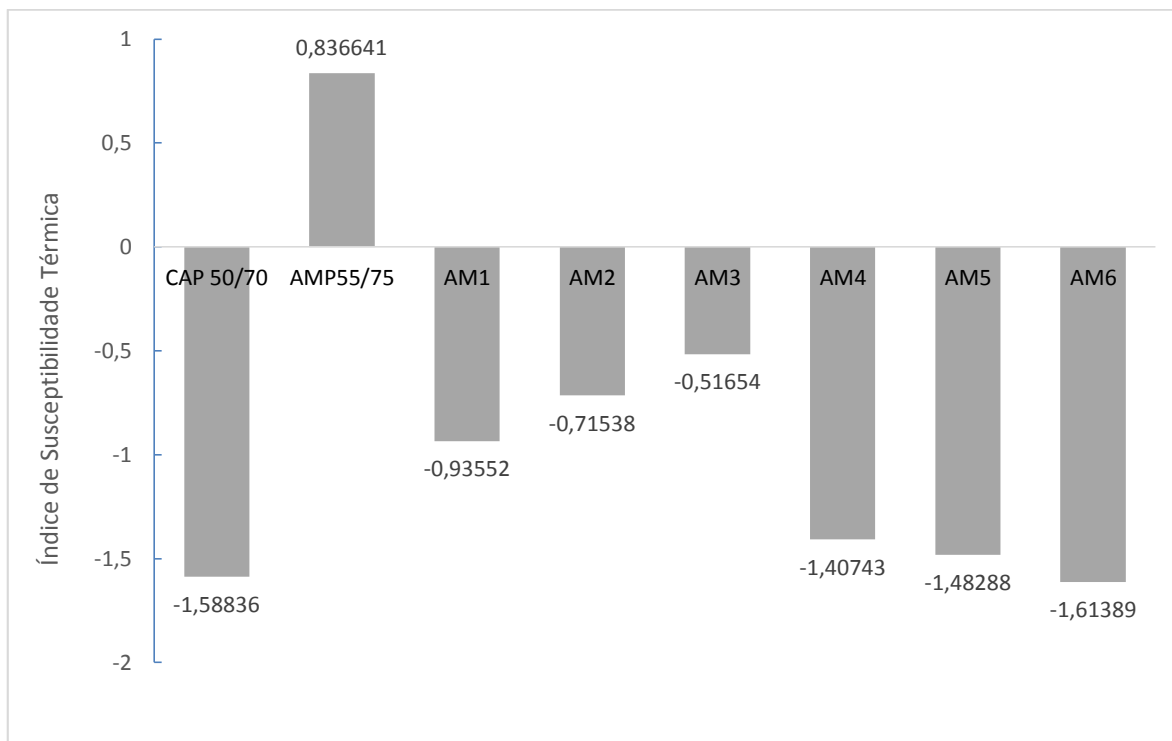
A adição de lignina ao ligante provocou uma redução nos valores de penetração, indicando que o aumento do teor de lignina contribuiu para redução gradual da penetração, observando-se uma redução na ordem de 20,2% para o ligante com adição de 9% de lignina Eucalipto. Para o ponto de amolecimento, verificou-se que houve uma elevação dos valores, obtendo-se para a adição de 6% de lignina Pinus uma elevação de 9,2%.

De acordo com Santos *et al.* (2018), o aumento do ponto de amolecimento é desejável, visto que a ocorrência de deformações viscosas é menor e torna o ligante menos sensível à temperatura, conservando suas propriedades em temperaturas mais elevadas. Elevados valores de ponto de amolecimento oferecem vantagens às condições na qual o material estará sujeito, tendo em vista que o ligante asfáltico não escoará em dias quentes

Um parâmetro que pode ser extraído a partir dos resultados obtidos para os ensaios de penetração e ponto de amolecimento é o índice de susceptibilidade térmica (IST), que aponta a

sensibilidade do ligante à mudança de temperatura. A Figura 32 ilustra os resultados obtidos para o IST dos ligantes em estudo.

Figura 32: Índice de susceptibilidade térmica dos ligantes puro e modificados



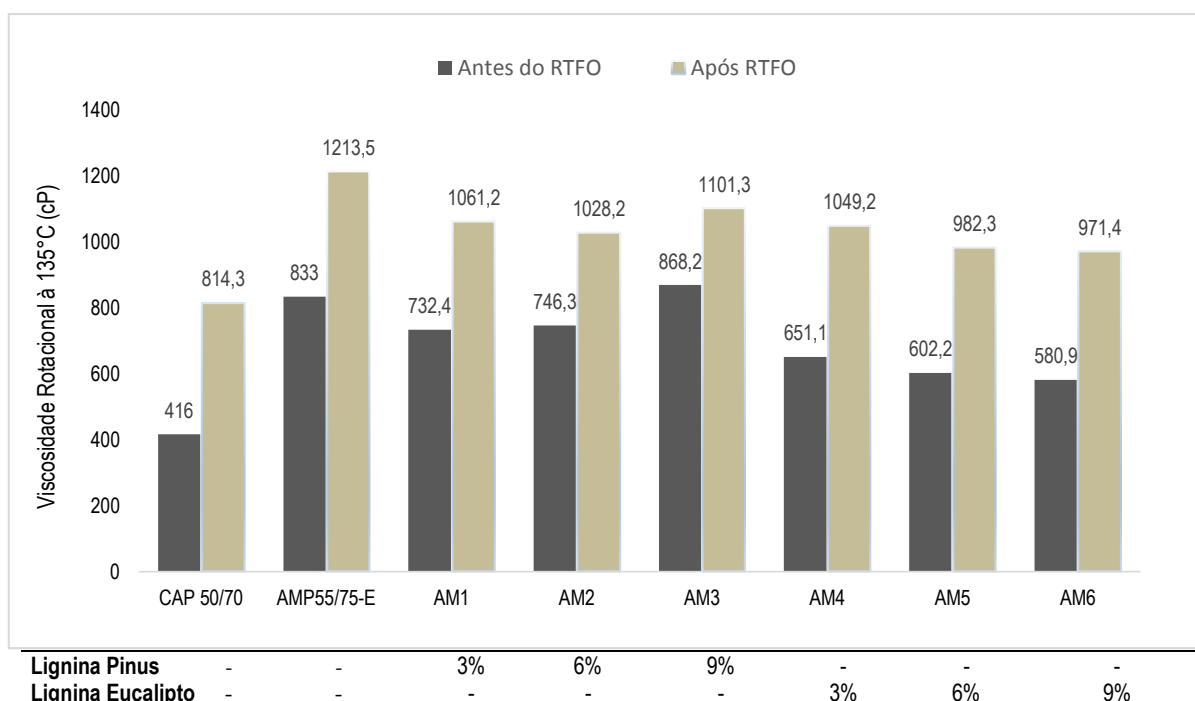
O valor do IST para o ligante asfáltico 50/70 atendeu a especificação da norma do DNIT 095/2006 que estabelece valores entre -1,5 e +0,7 para este parâmetro. Conforme resultados obtidos, pôde-se observar que o ligante modificado por adição de lignina em todos os teores apresentarem valores dentro do valor preconizado pela norma, exceto a AM6 (9% Lignina Eucalipto). 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.

4.2.4 Propriedades reológicas de ligantes asfálticos

4.2.4.1 Viscosidade rotacional

A Figura 33 ilustra os resultados obtidos para a viscosidade rotacional do ligante asfáltico puro CAP 50/70, do AMP 55/75-E e do ligante modificado por adição de lignina nos teores propostos.

Figura 33: Viscosidade Rotacional à 135°C



Conforme resultados apresentados na Figura 33 observa-se que o ligante puro possui a menor viscosidade quando comparado aos resultados obtidos para os ligantes modificados, sendo um indicativo de sua baixa viscosidade, ou seja, alta fluidez em comparação com os materiais modificados, justificando que a modificação aumenta a viscosidade do ligante, tornando-o menos fluido. Para o ligante modificado, observa-se que os teores de 6 e 9% de lignina Eucalipto apresentaram menores viscosidades e o ligante modificado com 9% de lignina Pinus apresentou a maior viscosidade, tanto para as condições antes, como após envelhecimento.

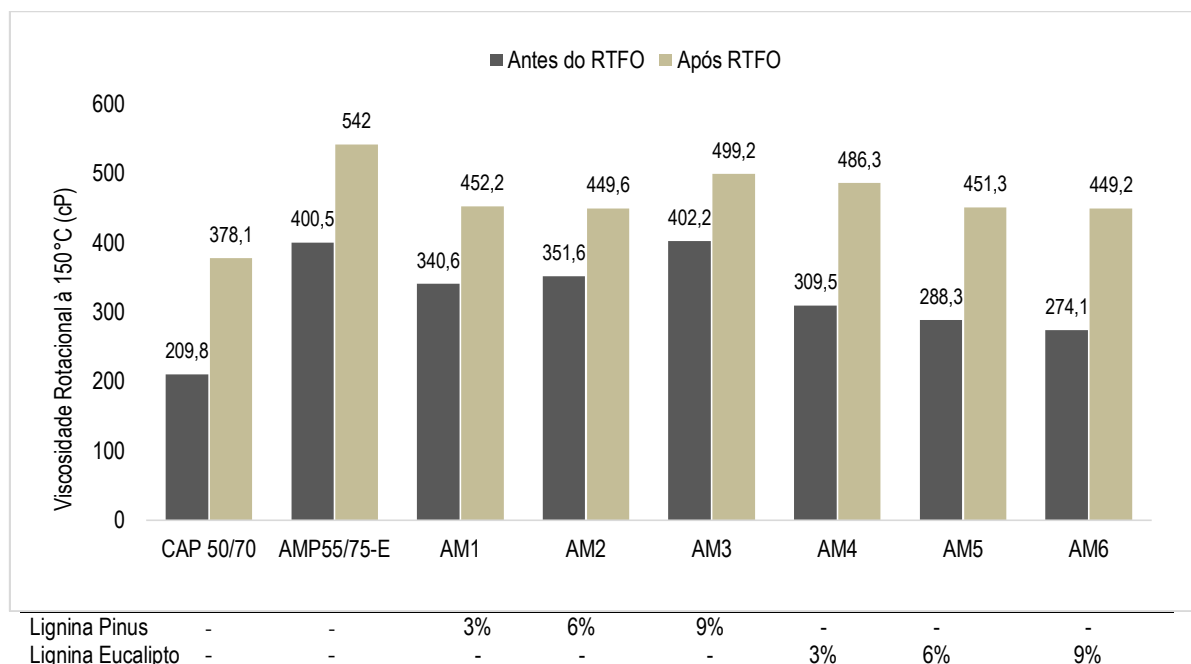
A redução da viscosidade dos ligantes asfálticos permite uma redução dos custos de execução da camada de revestimento do pavimento devido à minimização do gasto energético para obtenção das

temperaturas de usinagem e compactação, pois estas são menores quanto menor for a viscosidade do ligante. A Resolução ANP n° 19/2005, estabelece limites mínimos para os valores de viscosidade do ligante asfáltico em todas as temperaturas, portanto, para 135°C o valor preconizado 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. Deste modo, observa-se que os ligantes utilizados neste estudo atenderam às especificações. Para o CAP 50/70, observou-se que o ligante puro apresentou viscosidade inferior aos ligantes acrescidos com lignina.

De acordo com Santos *et al.* (2018), a viscosidade do ligante corresponde a capacidade de envolvimento dos agregados na mistura e melhoria da trabalhabilidade das misturas asfálticas em campo, com um destaque para a determinação das temperaturas de usinagem e compactação. Neste sentido, a determinação desse parâmetro é de grande relevância, uma vez que, elevada viscosidade necessita de altas temperaturas nas etapas da pavimentação, o que pode tornar inviável o uso desse material.

A viscosidade obtida para a temperatura de 150°C antes e após o envelhecimento a curto prazo estão ilustrados na Figura 34.

Figura 34: Viscosidade Rotacional à 150°C

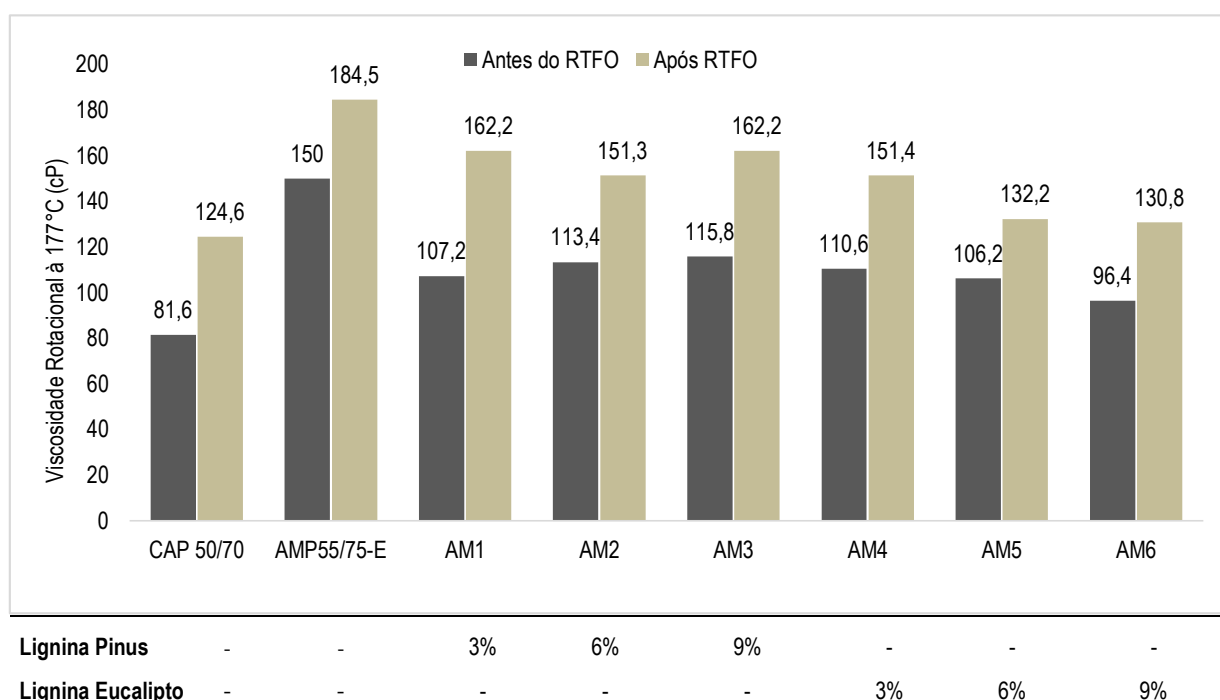


De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que à 150°C as viscosidades tenderam a apresentar o mesmo comportamento observado à temperatura de 135°C, havendo um aumento gradual da viscosidade conforme o aumento dos teores de lignina, comparando-se aos resultados obtidos para o ligante puro.

Verificou-se ainda que após o procedimento de envelhecimento à curto prazo, ocorreu o aumento nos valores das viscosidades para temperaturas analisadas, justificando-se pelo fato do aumento da rigidez originado pela oxidação gerada pelo envelhecimento do ligante asfáltico. O aumento excessivo da viscosidade pode influenciar na trabalhabilidade do material. De acordo com Masce *et al.* (2017), valores elevados de viscosidade podem promover a obtenção de um revestimento não uniforme do agregado. Yan *et al.* (2016), enfatiza que viscosidades muito elevadas dificultam na trabalhabilidade e bombeamento durante a mistura com os agregados na construção de pavimentos.

Wang & Derewecki (2013), utilizou em seu estudo lignina extraída de diferentes espécies vegetais em diferentes teores e verificou que a modificação aumenta a viscosidade independente do ligante ou do teor de lignina utilizado, enfatizando ainda que os resultados de viscosidade obtidos no estudo atendem às especificações normativas. Para a temperatura de 177°C os resultados antes e após o envelhecimento a curto prazo estão ilustrados na Figura 35.

Figura 35: Viscosidade Rotacional à 177°C



A viscosidade é entendida como a resistência que um material tem de fluir sobre uma superfície, sendo uma medida indireta da consistência e rigidez do ligante asfáltico (RONDON, 2015).

Conforme resultados obtidos verifica-se a ocorrência de aumento da viscosidade dos ligantes modificados para todas as temperaturas ensaiadas. Esses valores foram mais acentuados para a adição de lignina Pinus nos teores propostos, e foram mais evidentes a temperaturas mais baixas, corroborando os estudos realizados por Santos (2018) e Batista (2017) que afirmam que a adição de lignina ao ligante asfáltico promoveu o aumento da viscosidade para todas as temperaturas em estudo.

Este fato pode ser justificado devido ao aumento do teor de lignina ter ocasionado o aumento de asfaltenos e redução de resinas no ligante asfáltico, visto que, os asfaltenos são responsáveis pelas propriedades reológicas dos ligantes, o que comprova o aumento da viscosidade obtida para o ligante com teores mais elevados de lignina.

O aumento da viscosidade depende, via de regra, do tipo e da proporção do modificador, bem como da interação entre o modificador e o ligante asfáltico.

Segundo a ANP 32/2010, o valor da Viscosidade Rotacional para ligante asfáltico 55/75-E, à 135°C não pode ultrapassar 3000 cP, para a temperatura de 150°C, estabelece uma viscosidade máxima de 2000 cP e para 177°C um valor máximo de viscosidade de 1000 Cp. Neste estudo, obteve-se resultados para o ligante 55/75-E que satisfazem o que a norma preconiza para todas as temperaturas, bem como, os ligantes modificados por adição de lignina nos teores propostas também se enquadram nos parâmetros normativos estabelecidos por esta norma, tanto antes, como após envelhecimento a curto prazo.

O ensaio de viscosidade rotacional é fundamental para determinação das temperaturas de usinagem (TU) e compactação (TC), imprescindíveis no processo de misturas asfálticas na metodologia SUPEPAVE, onde a melhor viscosidade para a mistura é aquela que permite que todos os agregados sejam totalmente envolvidos pelo ligante asfáltico. Na compactação, a viscosidade não deve permitir que ocorra escorregamento da mistura asfáltica devido a ação dos rolos compactadores, e o volume de vazios (Vv) preconizado a partir dessa metodologia de dosagem, deve ser de 4%.

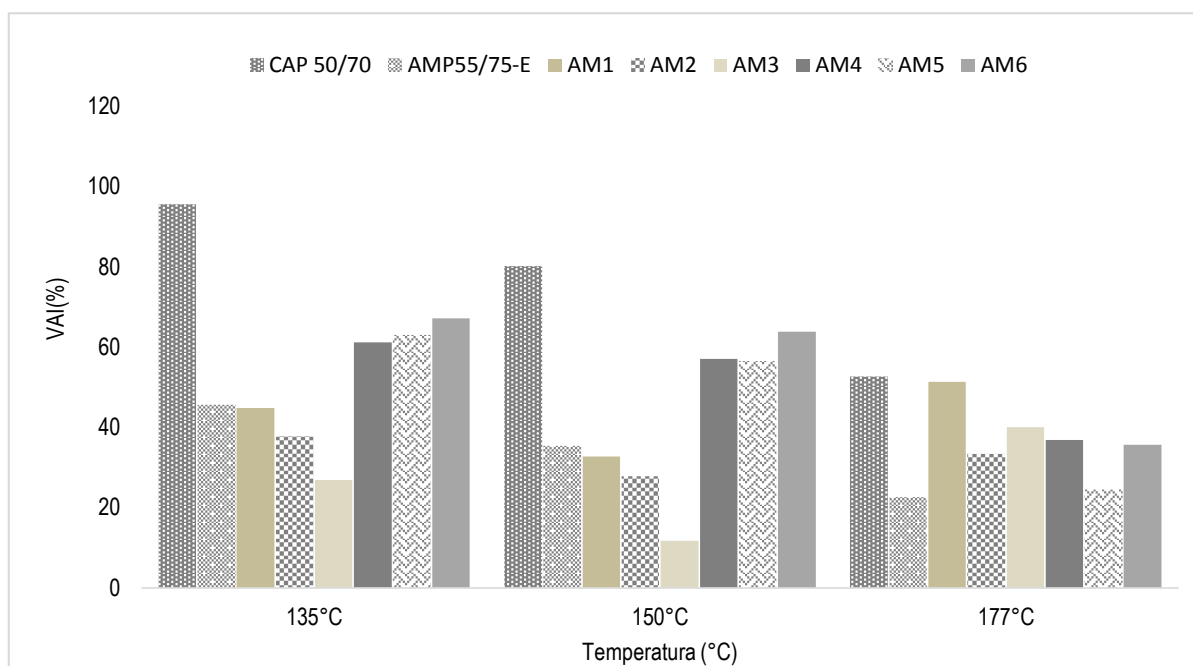
Em seus estudos, Williams (2008) afirma que a lignina proveu o endurecimento do ligante em todas as fases de envelhecimento, melhorando as propriedades a alta temperatura, em contra partida, foi prejudicial às propriedades em baixas temperaturas.

A resistência ao envelhecimento do ligante por adição de lignina foi avaliada pela alteração da viscosidade antes e após o procedimento de RTFO, denominado de índice de envelhecimento da viscosidade (VAI). Obtido através da seguinte equação:

$$\text{VAI}(\%) = \frac{\text{Viscosidade após RTFO} - \text{Viscosidade antes do RTFO}}{\text{Viscosidade antes do RTFO}} \times 100 \quad \text{Eq. (VIII)}$$

Os resultados obtidos para o VAI do ligante com adição de 3,6 e 9% de lignina estão ilustrados na Figura 36.

Figura 36: Valores do índice de envelhecimento de viscosidade (VAI) dos ligantes em estudo



De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que a adição de lignina reduziu a sensibilidade do ligante ao envelhecimento, aumentando conseqüentemente a resistência a oxidação. Após a modificação do ligante os valores de VAI apresentaram maior redução, indicando que a modificação do ligante promoveu a melhoria das propriedades do ligante possibilitando uma maior interação química e conseqüentemente a obtenção de propriedades antioxidantes.

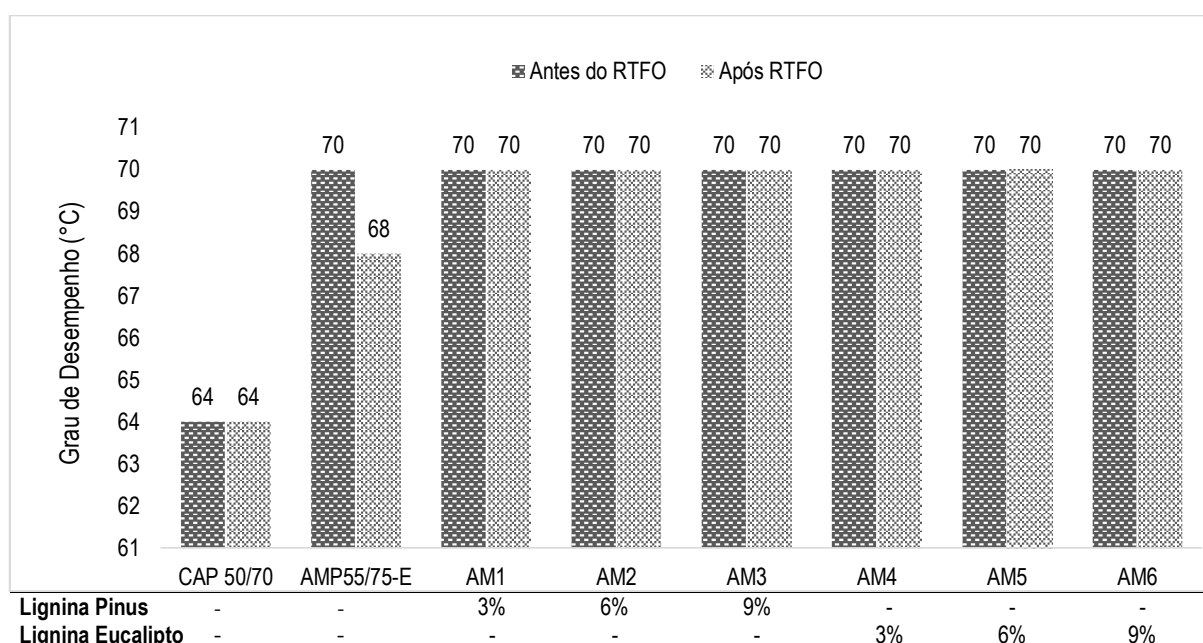
A redução da viscosidade de ligantes asfálticos possibilita a diminuição dos custos de execução da camada de revestimento do pavimento pela minimização dos custos energéticos para o alcance das

temperaturas de usinagem e compactação, visto que, estas são menores quanto menor for a viscosidade do ligante.

4.2.4.2 Grau de Desempenho – PG

A Figura 37 ilustra os resultados obtidos para as temperaturas de PG dos ligantes asfálticos em estudo.

Figura 37: Grau de desempenho para os ligantes puro e modificado



De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que, o ligante modificado por adição de lignina apresentou valores de PG superiores aos obtidos para os ligantes 50/70 e 55/75, apresentando um comportamento benéfico da combinação desses componentes na melhoria da performance do ligante a altas temperaturas indicando que os ligantes modificados são mais rígidos que o ligante puro, o que amplia sua possibilidade de utilização em campo, visto que oferece propriedades mínimas requeridas em um maior intervalo de temperatura, o que permite ser utilizado até em locais com maiores temperaturas de uso do revestimento asfáltico.

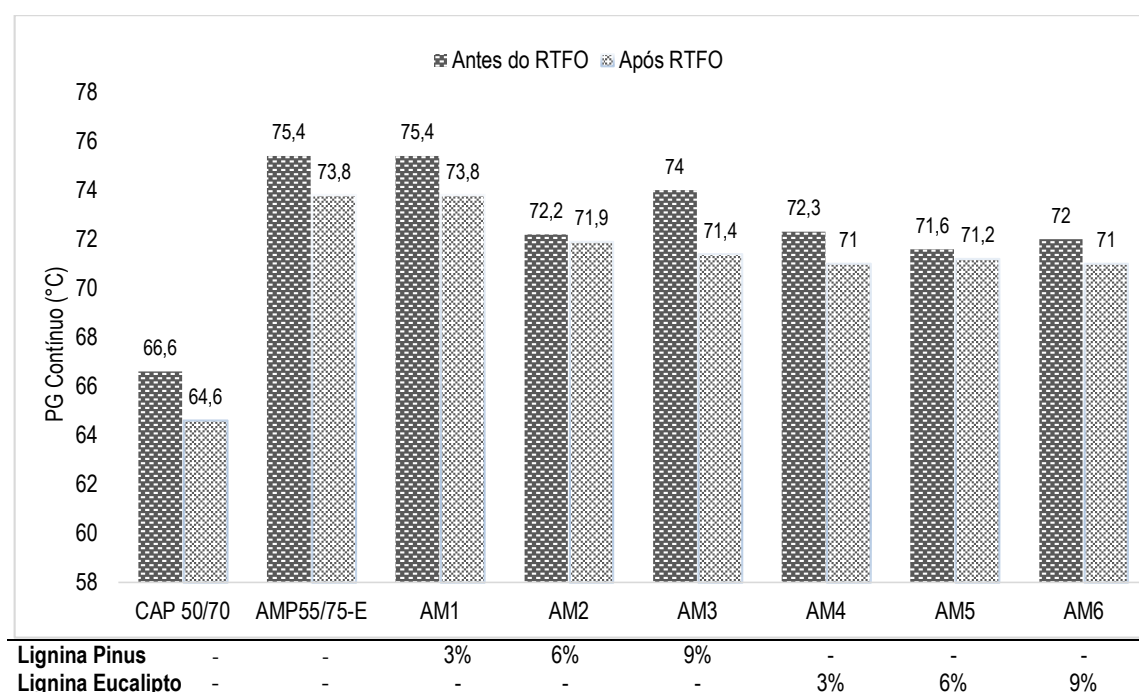
Conforme resultados obtidos, observou-se que o ligante asfáltico modificado por lignina aumentou a temperatura de PG em relação ao ligante puro. Esse aumento foi de 1 degrau (6 °C), o que

permite classificá-los como PG 70-XX. Para ligantes agrupados segundo o seu grau de desempenho (PG) na determinada faixa de temperatura, suas propriedades físicas apresentam-se satisfatórias na faixa de temperatura entre -XX e 70/76 °C.

Analisando os resultados obtidos antes do envelhecimento, verifica-se que a adição de lignina nos teores propostos provocou o aumento da consistência do ligante e conseqüentemente a sua rigidez e resistência à deformação, porém, entre os ligantes modificados não houve diferença de comportamento.

O ensaio de PG permite também a obtenção da 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. Para verificar detalhadamente a influência da adição de lignina ao ligante foi realizado o PG contínuo, os resultados estão ilustrados na Figura 38.

Figura 38: Ensaio de PG contínuo



De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que a adição de lignina promoveu o aumento das temperaturas de falha quando comparado ao ligante puro, tanto antes como após o procedimento de envelhecimento a curto prazo-RTFO, indicando que correu o aumento da resistência do material ao

envelhecimento. Quando analisado em termo de ligantes modificados, verifica-se que não houve mudanças significativas.

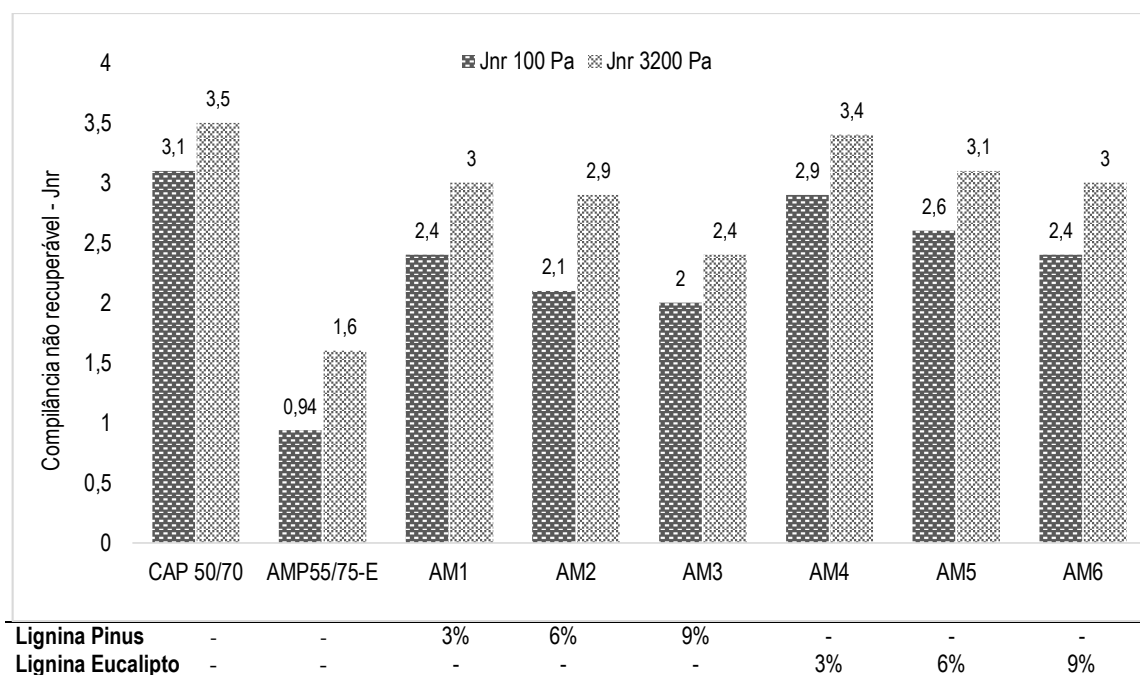
Estudos realizados por Batista (2017), indicam que a lignina provocou um aumento no valor de $G^*/\text{sen}\delta$ à medida que se aumentava o teor. À medida que $G^*/\text{sen}\delta$ aumenta, o asfalto torna-se mais resistente à deformação (BAHIA & ANDERSON, 1995; XU *et al.*, 2017). Silva *et al.* (2018) também relataram um módulo complexo maior para asfaltos modificados com lignina em baixas frequências (altas temperaturas) para amostras antes e após o envelhecimento por 100 horas.

Estudos realizados por Wang & Derewecki (2013) indicam que a adição de lignina melhorou a resistência do ligante antes e após envelhecimento, através do aumento do parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$.

4.2.4.3 Fluência e recuperação sob tensões múltiplas – MSCR

Com o ensaio MSCR são obtidos valores do percentual de recuperação (%R) e da compliância não-recuperável (Jnr) com aplicação de tensões de 100 Pa e 3200 Pa para o n-ésimo ciclo de fluência e recuperação com número de ciclos variando de 1 a 10. Os resultados obtidos encontram-se ilustrados na Figura 39.

Figura 39: Compliância não recuperáveis à 100 e 3200 Pa



O parâmetro Jnr está relacionado com a deformação que não foi recuperada durante o ensaio, portanto quanto menor o valor do Jnr, maior a resistência à deformação permanente. Analisando os resultados obtidos, observou-se que o ligante modificado por adição de lignina, apresentou redução para Jnr quando comparados ao ligante puro, verificando-se que quanto maior o teor de adição, mais evidente foi a redução, tanto para o ligante virgem como envelhecido. Apesar da baixa redução pode-se considerar um indicador positivo para a modificação com adição de lignina.

De acordo com estudos realizados por D'angelo *et al.* (2007), pode-se inferir que o Jnr é um parâmetro utilizado para análise de propriedades reológicas de ligantes modificados submetidos à altas temperaturas, relacionando este parâmetro à deformação permanente do ligante, assim, valores elevados de Jnr configuram alta suscetibilidade do ligante à deformação permanente, enquanto que menores valores indicam maior resistência do ligante a este defeito.

Para realização da avaliação do volume de tráfego que o pavimento suporta a AASTHO M320 (2016) instituiu uma classificação baseada no valor do Jnr à 3200 Pa, a saber, tráfego padrão, pesado, muito pesado e extremamente pesado. Os resultados obtidos nesse estudo estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Classificação de volume de tráfego baseado no valor de Jnr a 3200Pa

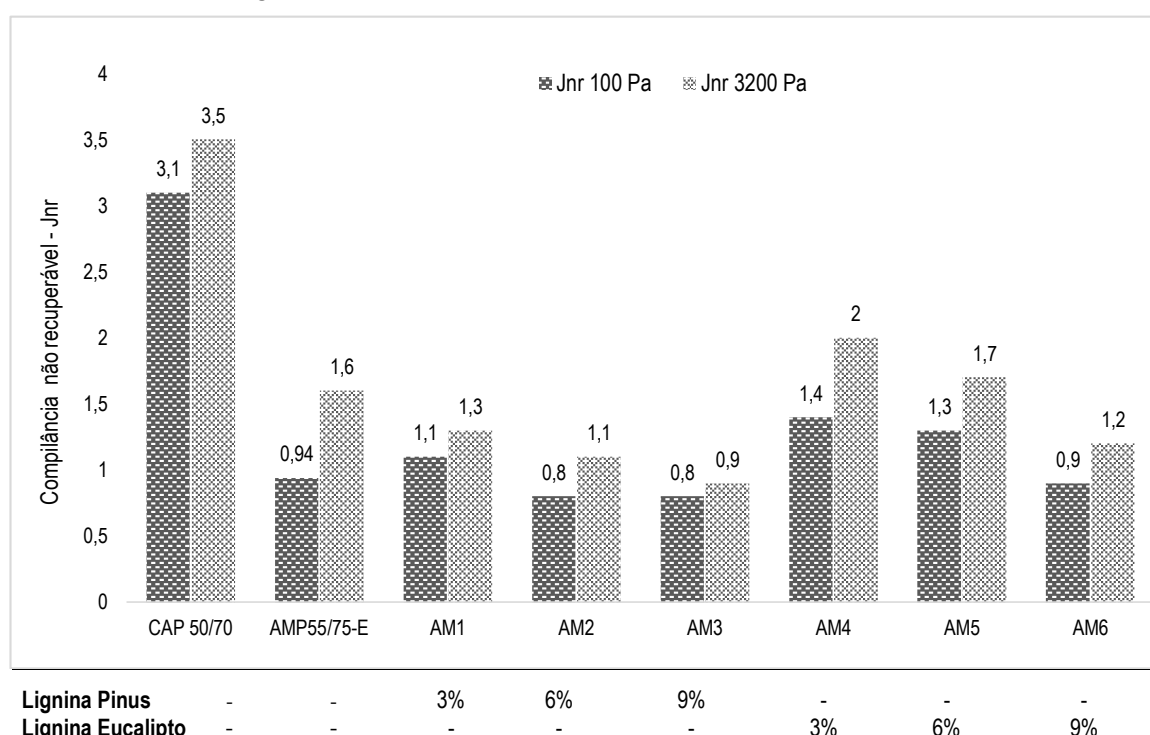
Propriedade	Máx.	Tipo de tráfego	Número de passadas de um eixo padrão	Amostras
Jnr a 3200 Pa	4,0	Padrão (S)	< 10 milhões	CAP 50/70, AM1, AM2,AM4,AM5,AM6
	2,0	Pesado (H)	> 10 milhões	AM3
	1,0	Muito pesado (V)	> 30 milhões	AMP 55/75-E
	0,5	Extremamente pesado (E)	> 100 milhões	-

Analisando os resultados pôde-se observar que o ligante asfáltico puro atendeu ao volume de trafego padrão, o ligante modificado por adição de lignina (AM1, AM2, AM4, AM5, AM6) também apresentaram valores que se enquadram no volume de trafego padrão. O ligante asfáltico com adição de 9% de lignina Pinus (AM3) se enquadra no volume de trafego pesado, enquanto o AMP 55/75-E atende ao volume de trafego muito pesado.

O ligante asfáltico modificado por lignina nos teores propostos apresentou uma tendência de comportamento na qual, à medida que aumenta o teor de adição, o Jnr reduz, tornando o ligante mais resistente a deformação permanente, o que permitiu obter a classificação quanto ao volume de tráfego obtido.

Foram realizados testes para todos os ligantes em estudo na temperatura de PG do ligante asfáltico puro, 64°C. A Figura 40 ilustra os resultados obtido.

Figura 40: Compliância não recuperáveis à 100 e 3200 Pa à 64°C



De acordo com os resultados obtidos e, considerando as condições de ensaio, a avaliação do tráfego a que estes teores de ligantes poderiam suportar segundo a AASHTO M320 verificou-se que apenas o ligante com adição de 9% de lignina Pinus apresentou valores que se enquadram em um tráfego muito pesado (V), para os demais resultados obtidos para Jnr que corresponde aos limites de 1,0 kPa⁻¹ e 2 kPa⁻¹, se enquadram os demais ligantes, desta forma é possível classifica-los para volume de tráfego pesado (S).

Conforme especificação da AASHTO MP 19:2010 o (Jnr,diff) é obtido por meio da diferença percentual entre as compliâncias não recuperáveis (Jnr,diff) à 0,1 kPa e 3,2 kPa. O valor obtido não pode exceder 75%, valores superiores indicam ligantes excessivamente sensíveis à mudança de tensão e propensos ao surgimento de deformações permanentes (NUÑEZ et al., 2014). Os percentuais obtidos neste estudo estão ilustrados na Figura 41 para o teste realizado na temperatura de PG das amostras e na Figura 42 para o ensaio realizado à temperatura de 64°C.

Figura 41: Diferença percentual - Jnr,diff

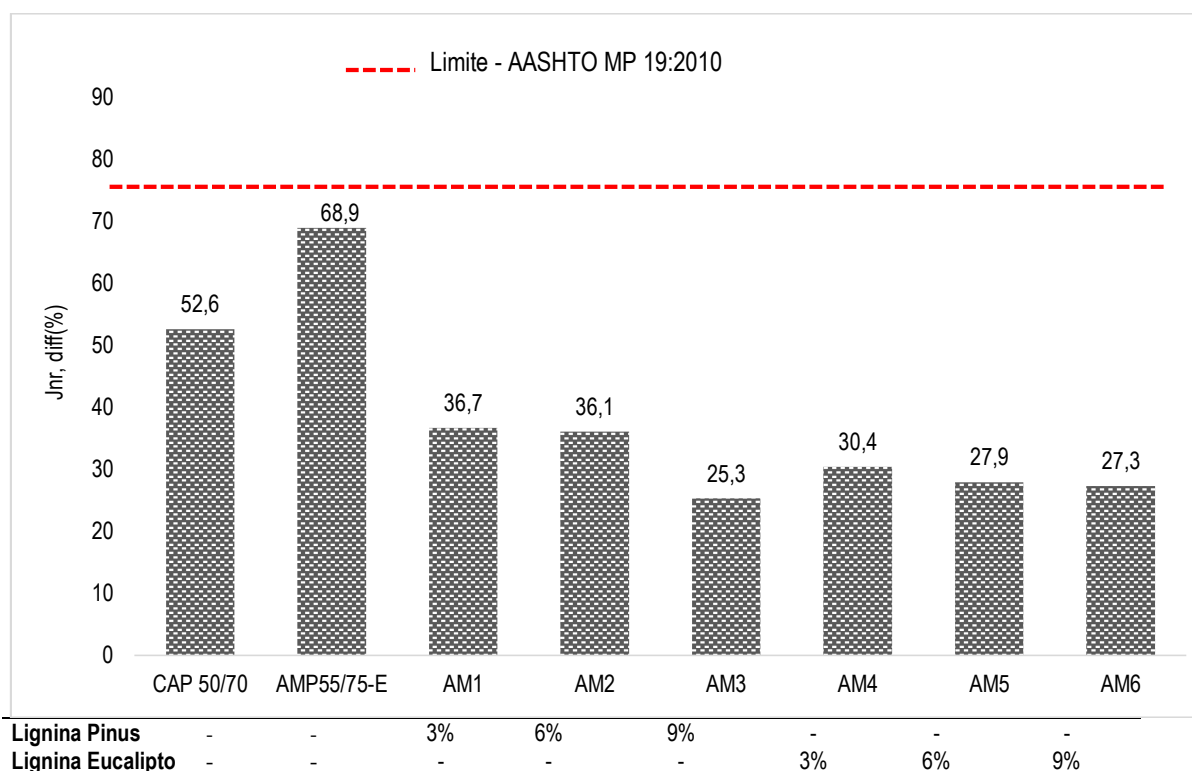
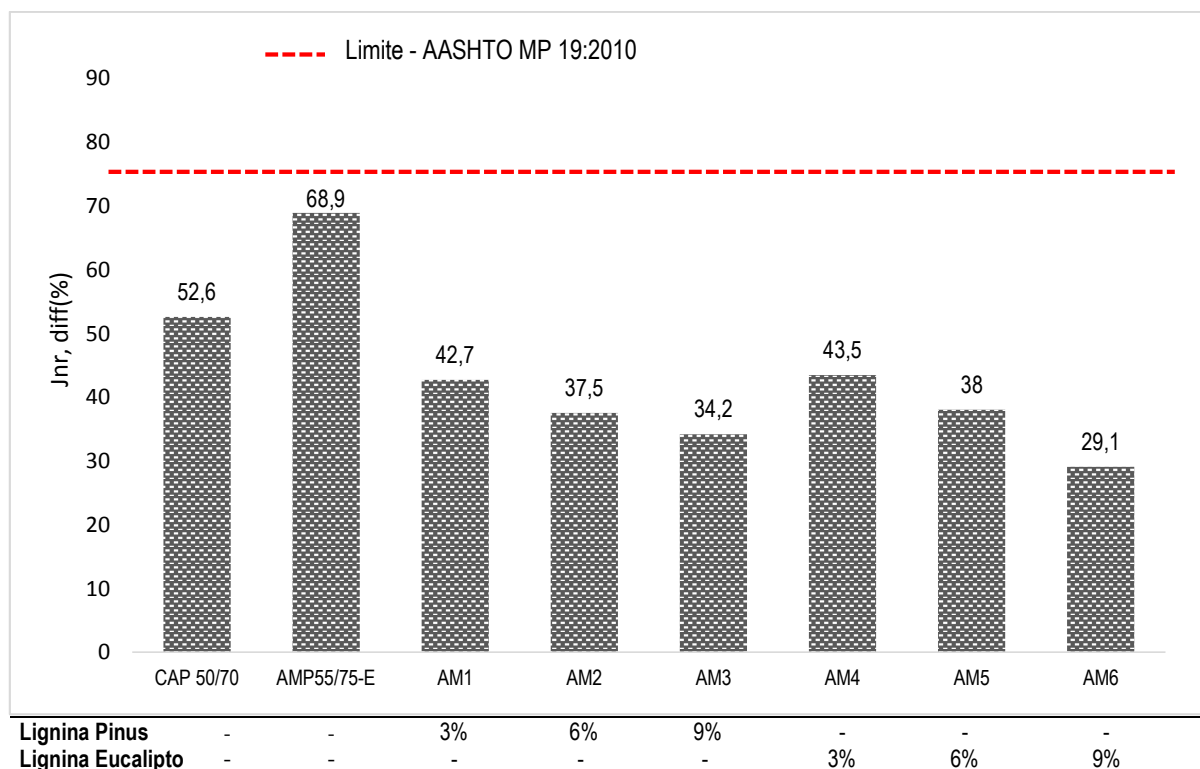


Figura 42: Diferença percentual - Jnr,diff à temperatura de 64°C

A diferença percentual entre o Jnr à 0,1 kPa e 3,2 kPa (Jnr,diff) indica a sensibilidade apresentada pelo ligante asfáltico ao aumento da tensão. De acordo com o Asphalt Institute (2010) a diferença percentual do Jnr a 100 Pa e a 3200 Pa não deve exceder 75%, objetivando assegurar que o ligante asfáltico não seja excessivamente sensível a variação no nível de tensão e consequentemente atinja os requisitos de bom desempenho preconizados pelo órgão.

Conforme resultados obtidos, verifica-se que todos os ligantes em estudo apresentaram valores de Jnr,diff que atendem às especificações normativas, obtendo-se resultados inferiores a 75%. Para os ligantes modificados por adição de lignina nos teores propostos observou-se que ocorreu uma redução nos valores de Jnr, diff quando comparados ao ligante puro, bem como, apresentaram valores inferiores ao AMP 55/75-E. Esse comportamento demonstrou que, quanto à sensibilidade à mudança de tensão, a modificação proposta não foi benéfica em relação ao ligante 50/70 e ao AMP 55/75-E.

Analisando os resultados obtidos, de forma geral, pode-se destacar que os efeitos das modificações nos dois parâmetros reológicos do ligante asfáltico (R e Jnr) são distintos, ou seja, a modificação aumentou a sensibilidade do ligante à tensão do ponto de vista da compliância não-

recuperável (Jnr, diff maior) e reduziu do ponto de vista do percentual de recuperação menor (R, diff menor).

Observou-se que o aumento dos teores de adição de lignina contribuíram para intensificar a redução dos valores de Jnr,diff, destacando-se a AM6 (9% lignina Eucalipto) que apresentou redução de 48,10% e 44,68% nas condições apresentadas em relação ao ligante puro, um indicativo de ligantes mais resistentes às solicitações à medida que se acrescentaram teores de lignina mais elevados. Assim, pode-se inferir que a modificação do ligante contribuiu para à redução da susceptibilidade das mudanças de tensões inesperadas, possivelmente devido às transformações químicas na matriz do ligante asfáltico, com a finalidade da melhoria da adesividade.

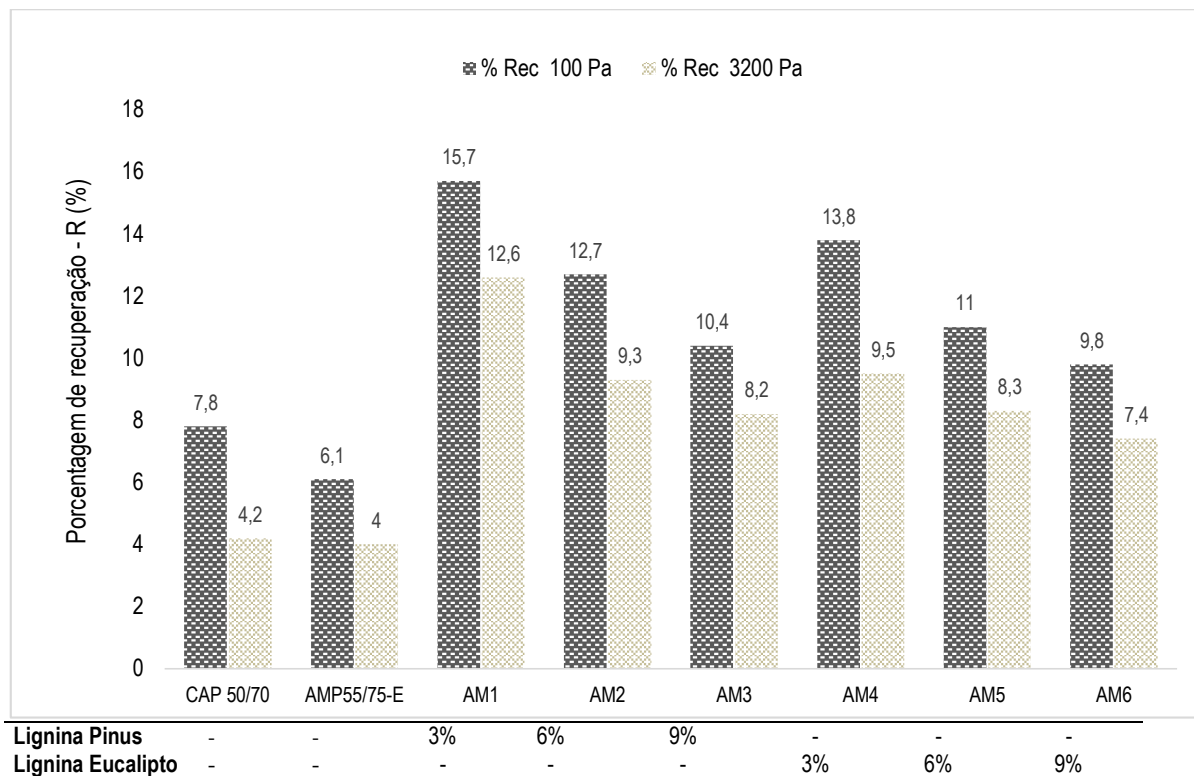
Analisando em termos de espécie de lignina, observou-se que as amostras: AM1, AM2 e AM3, cuja composição apresenta teores de lignina Pinus de 3,6 e 9% apresentaram menor sensibilidade a mudança de tensões inesperadas que possivelmente poderiam ocorrer no pavimento. Portanto, pode-se inferir que maiores teores de lignina são mais eficientes na redução dos percentuais de Jnr,diff.

O parâmetro Jnr é um indicativo da deformação permanente (ADORJÁNYI & FULEKI, 2011; GOLALIPOUR, 2011), portanto, valores mais elevados do Jnr configuram em maior susceptibilidade à ocorrência de deformações permanentes no revestimento asfáltico do pavimento. De modo geral, constatou-se que o ligante asfáltico modificado por adição de lignina apresentou menores valores do parâmetro Jnr em relação ao CAP 50/70, um indicativo de maior capacidade de suporte às deformações permanentes ao longo da faixa de temperatura para os estágios de tensões impostos nos ensaios.

Nesta condição verificou-se que a modificação do ligante contribuiu obtenção de resultados que tendem aos parâmetros normativos estabelecidos pela AASHTO MP 19:2010, no entanto os resultados obtidos foram superiores aos verificados para a condição de temperatura de PG do ligante puro.

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. A Figura 49 ilustra os resultados obtidos para o ligante puro, para o AMP 55/75-E e para o ligante modificado por adição de lignina.

Figura 43: Porcentagem de recuperação à 100 e 3200 Pa



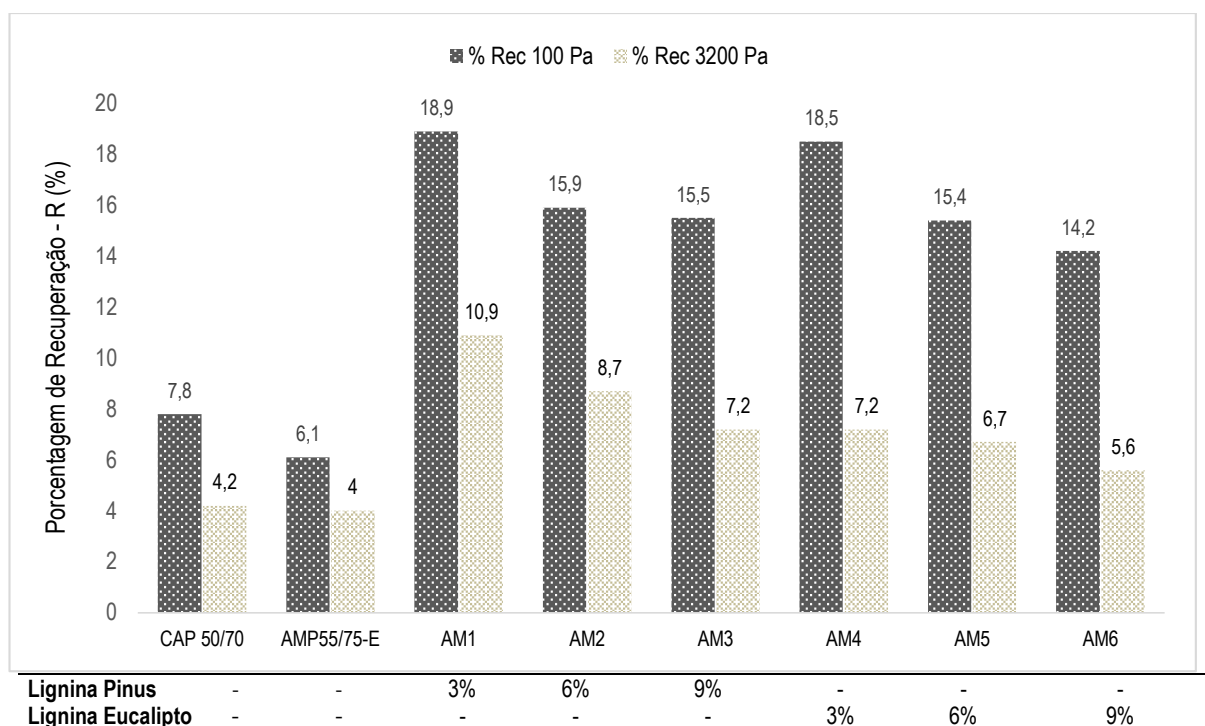
Observou-se que a adição de lignina ao ligante asfáltico contribuiu significativamente para melhoria dos valores de recuperação elástica em relação ao ligante puro, tanto em 100 Pa quanto em 3200 Pa, constatando-se que os ligantes modificados, apresentaram contribuição distintas, tanto em termos de redução do Jnr, como também a recuperação elástica foi superior às obtidas para o ligante puro e para o AMP 55/75-E.

A adição de lignina permitiu o aumento da porcentagem de recuperação elástica para todos os teores propostos neste estudo, destacando-se a AM1 (3% de lignina Pinus) e AM4 (3% lignina Eucalipto), demonstrando a influência positiva que a lignina exerceu na melhoria das propriedades elásticas do ligante.

Fazendo um comparativo entre os dois parâmetros, compliância não-recuperável e porcentagem de recuperação, autores como Singh *et al.* (2017), Domingos & Faxina (2015) apontam que é desejável um valor mais elevado de R% e um menor valor de Jnr para um melhor desempenho quanto à resistência à deformações permanentes.

Neste sentido, optou-se por avaliar esse parâmetro à temperatura de 64°C, a Figura 44 ilustra os valores de percentagem de recuperação para o teste nestas condições.

Figura 44: Percentagem de recuperação à 100 e 3200 Pa à temperatura de 64°C



Analisando os resultados obtidos, observou-se que a incorporação de lignina ao ligante promoveu o aumento da elasticidade, indicando que esse polímero natural interagiu quimicamente com o ligante asfáltico, verificando-se que a maior recuperação elástica foi obtida para o teor de 3% da lignina Pinus, com aumento superior a 100%.

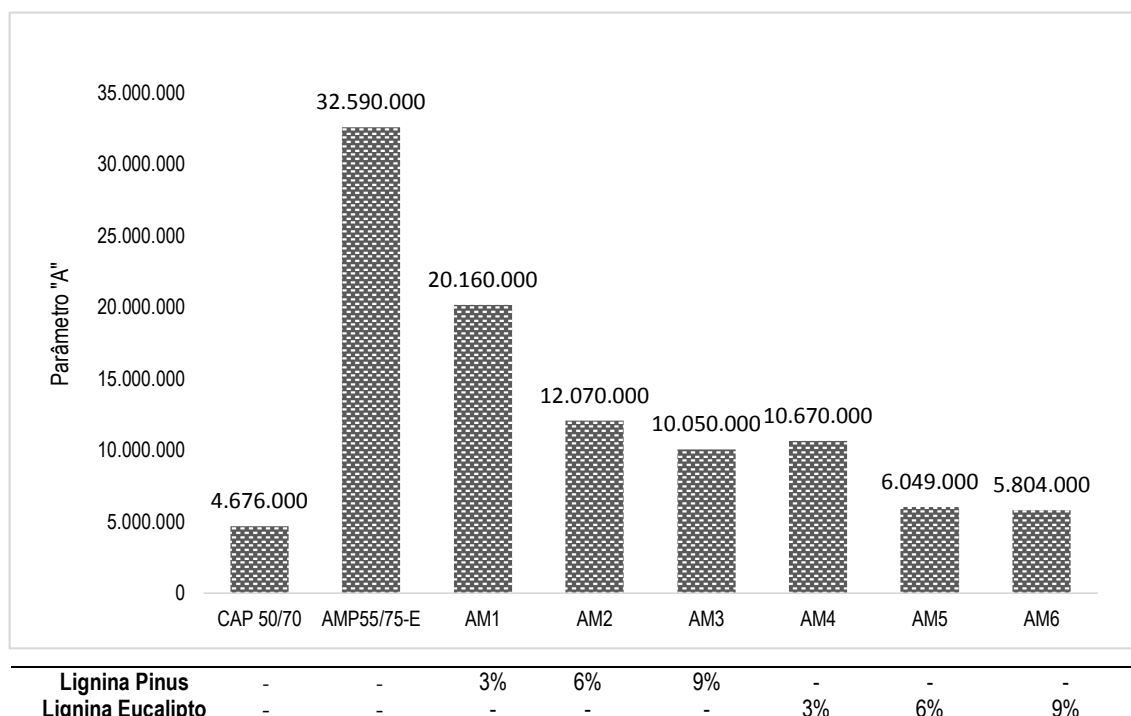
A percentagem de recuperação é o parâmetro utilizado para medir a recuperação elástica dos ligantes asfálticos, sendo essencial para diferenciar ligantes asfálticos virgens (sem adição) de materiais asfálticos modificados por adição de lignina, que se caracterizam por terem valores bastante superiores.

Conforme requisitos estabelecidos pela FHWA (2010), para as compliâncias não recuperáveis, há percentagens de recuperação média mínimas a serem obtidas com o objetivo de atingir os requisitos de bom desempenho preconizados pelo órgão. Para o CAP 50/70, observou-se que as compliâncias recuperáveis foram superiores a 2 kPa⁻¹, onde os ligantes possuem faixa não recuperável muito elevada, não existe classificação de % Rec. mínimo.

4.2.4.4 Varredura Linear de Amplitude de Deformação - LAS

Na Figura 45 estão apresentados os resultados obtidos para o parâmetro "A" para os ligantes em estudo.

Figura 45: Parâmetro "A" obtido no ensaio LAS



Analisando os resultados obtidos, observou-se que a adição da lignina contribuiu para manutenção da integridade do ligante, demonstrando que ocorreu interação química entre a lignina e o ligante, fazendo com que se obtenha resultados superiores ao alcançado para o ligante puro. Esse aumento é decorrente da reação química que ocorreu entre os componentes, que nesse contexto atuaram como catalisador, acelerando e potencializando os efeitos dessa reação.

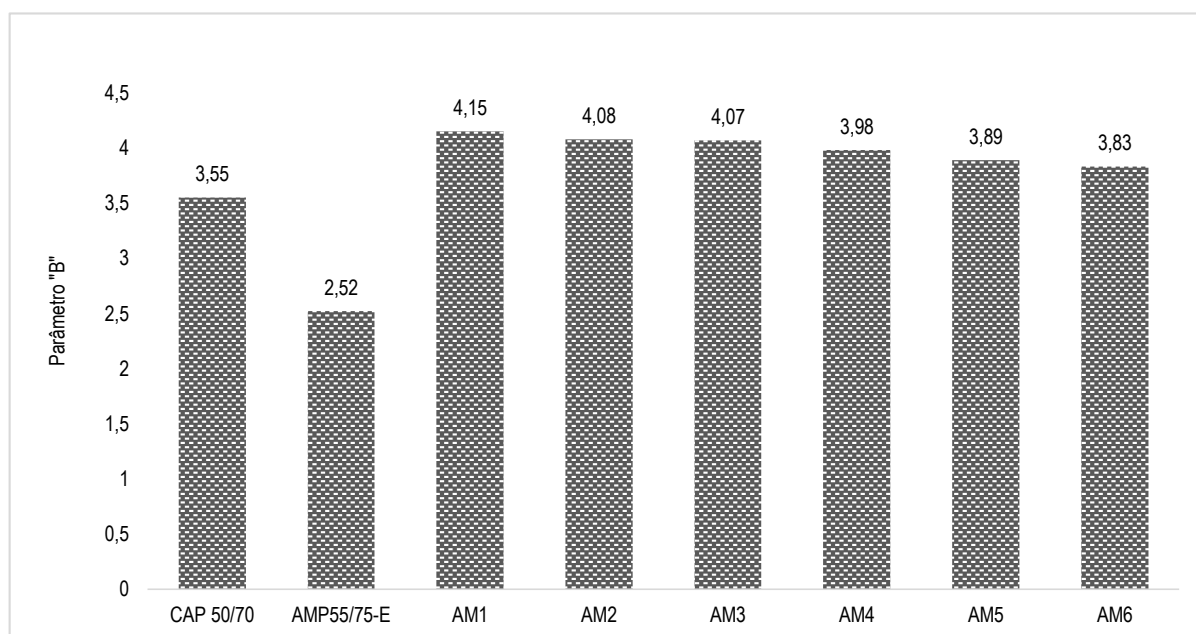
Considerando os resultados obtidos, pôde-se destacar que a adição de 3% de Lignina Pinus ao ligante puro contribuiu para obtenção da melhor integridade dentre os teores propostos, configurando um aumento em torno de 330%.

Fazendo um comparativo dos valores obtidos para esse parâmetro, verifica-se que os resultados obtidos para a modificação com a lignina Pinus foram superiores aos alcançados para a lignina Eucalipto.

Verificando para os teores de adição de 6% e 9% de lignina Pinus, respectivamente aumentos em torno de 158% e 115%.

Segundo Pamplona *et al.* (2014), o parâmetro A está relacionado a variação da integridade do material em função do dano acumulado (variação de G^* sen δ com o dano acumulado) e do módulo dinâmico inicial do ligante asfáltico sem sofrer danos, onde deseja-se que o material preserve essa integridade e, se isto ocorrer, o valor do parâmetro A será elevado. Na Figura 46 estão ilustrados os resultados referentes ao parâmetro "B" obtidos para o ligante puro, AMP 55/75-E e para o ligante modificado por lignina nos teores Pinus e Eucalipto nos teores propostos.

Figura 46: Parâmetro "B" obtido no ensaio LAS

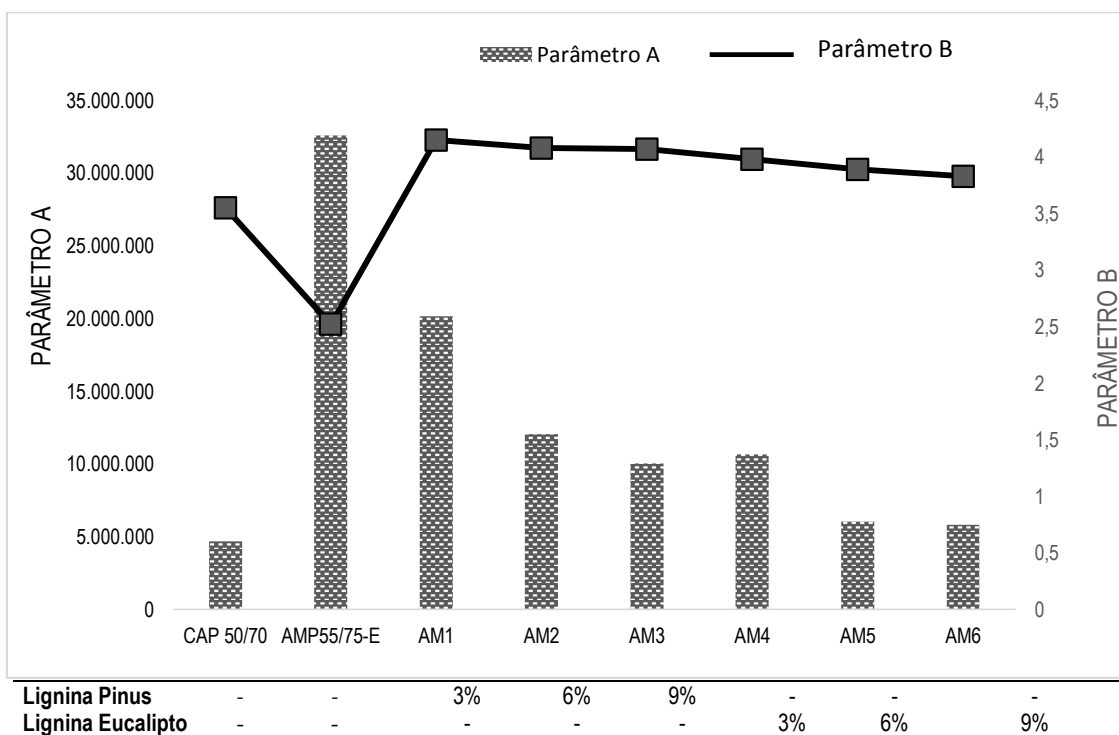


Lignina Pinus	-	-	3%	6%	9%	-	-	-
Lignina Eucalipto	-	-	-	-	-	3%	6%	9%

O parâmetro B depende unicamente do valor de α , que é determinado com base na inclinação do gráfico do módulo de armazenamento ($G^* \cdot \cos \delta$) versus a frequência, obtido na etapa do ensaio de varredura de frequência, onde a redução deste parâmetro reflete na diminuição da susceptibilidade ao tempo/temperatura dos ligantes asfálticos.

A adição de lignina ocasionou a elevação dos valores de "B", indicando aumento da sensibilidade à variação do nível de deformações no ligante asfáltico, vale salientar que os valores obtidos para o ligante com adição de lignina também foram superiores aos resultados alcançadas para AMP 55/75-E. O ligante com adição de lignina Pinus nos teores em estudo, apresentaram em geral, valores mais elevados de "B" do que as amostras com lignina Eucalipto. A Figura 47 ilustra o resultado obtidos para a correlação entre a variabilidade dos parâmetros "A" e "B" objetivando analisar a influência simultânea desses parâmetros.

Figura 47: Correlação entre os valores dos parâmetros "A" e "B"



Analisando os resultados, verificou-se que, com o aumento do teor de lignina, tanto o parâmetro “A” como “B” se elevou quando comparado ao ligante puro, com destaque para a alta variação entre os valores Pinus e Eucalipto. Deste modo, pode-se inferir que a adição de lignina contribuiu positivamente para melhoria da integridade do ligante diante do acúmulo de danos, todavia influencia negativamente na melhoria da sensibilidade do ligante ao aumento da amplitude de deformações.

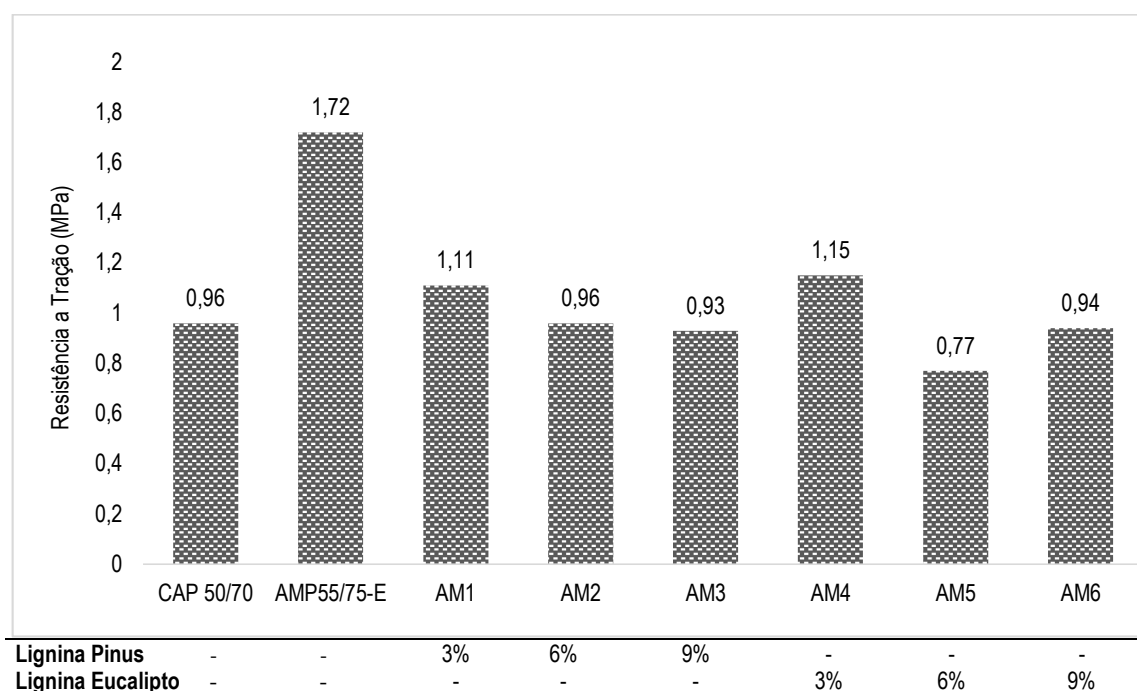
De acordo com Kodrat *et al.* (2007), maiores valores absolutos de “B” indicam que a vida de fadiga do material decresce a uma taxa maior quando a amplitude de deformação aumenta, e, menores valores absolutos de “B” indicam que a vida de fadiga do ligante decresce a uma taxa menor quando a amplitude de deformação aumenta.

4.3 Caracterização das Misturas Asfálticas

4.3.1 Resistência Tração

O ensaio de Resistência a Tração por compressão diametral (RT) foi realizado conforme os procedimentos estabelecidos pelo DNIT – ME 138/94. Os valores obtidos, consistem na média de três corpos de prova. A Figura 48 ilustra os resultados alcançados para o ligante puro, AMP 55/75-E e para o ligante modificado por adição de lignina Pinus e Eucalipto nos teores de 3,6 e 9%.

Figura 48: Ensaio de resistência a tração por compressão diametral (RT)



De acordo com os resultados apresentados na Figura 48, observou-se que não houve alteração significativa nos valores obtidos para a resistência a tração por compressão diametral. Verificou-se que os resultados mais evidentes foram obtidos para os menores teores de adição de lignina, tanto para a Lignina Pinus como para Eucalipto. Esse comportamento pode estar relacionado a um melhor envolvimento do ligante modificado aos demais componentes da mistura asfáltica. Com isso, os resultados indicam que a adição de lignina ao ligante asfáltico praticamente não interferiu nas propriedades de resistência a tração da mistura asfáltica.

Vale ressaltar, que não houve variação significativa a depender do tipo de lignina utilizada, podendo na prática ser positivo pois indica que não há necessidade de seleção deste tipo de resíduo, podendo utilizar aquele com maior disponibilidade.

Para as misturas asfálticas produzidas com ligante modificado por adição de lignina apenas as amostras AM1 (3% de lignina Pinus) e AM4 (3% de lignina Eucalipto) exibiram valores superiores aos obtidos para a mistura produzida com o ligante puro, apresentando respectivamente aumentos de 13,5% e 16,5%. Comparando os resultados obtidos para as misturas produzidas com o ligante modificado por adição de lignina a misturas produzidas com AMP 55/75-E, observa-se que para todas os valores obtidos foram inferiores. Vale salientar que a modificação do ligante por adição de lignina Eucalipto no teor de 6% (AM5) apresentou maior redução da resistência, na ordem de 20%. Este fato pode ser explicado

devido ao efeito do modificador ao ligante ter comprometido a coesão dos componentes da mistura, originando a redução obtida.

A resistência à tração é uma propriedade da mistura asfáltica que é diretamente proporcional à viscosidade dos ligantes asfálticos empregados, neste estudo, observa-se que os resultados obtidos para a resistência a tração estão em consonância com os valores alcançados para a viscosidade do ligante utilizado, corroborando os estudos realizados por Batista (2017) e Martinez (2017).

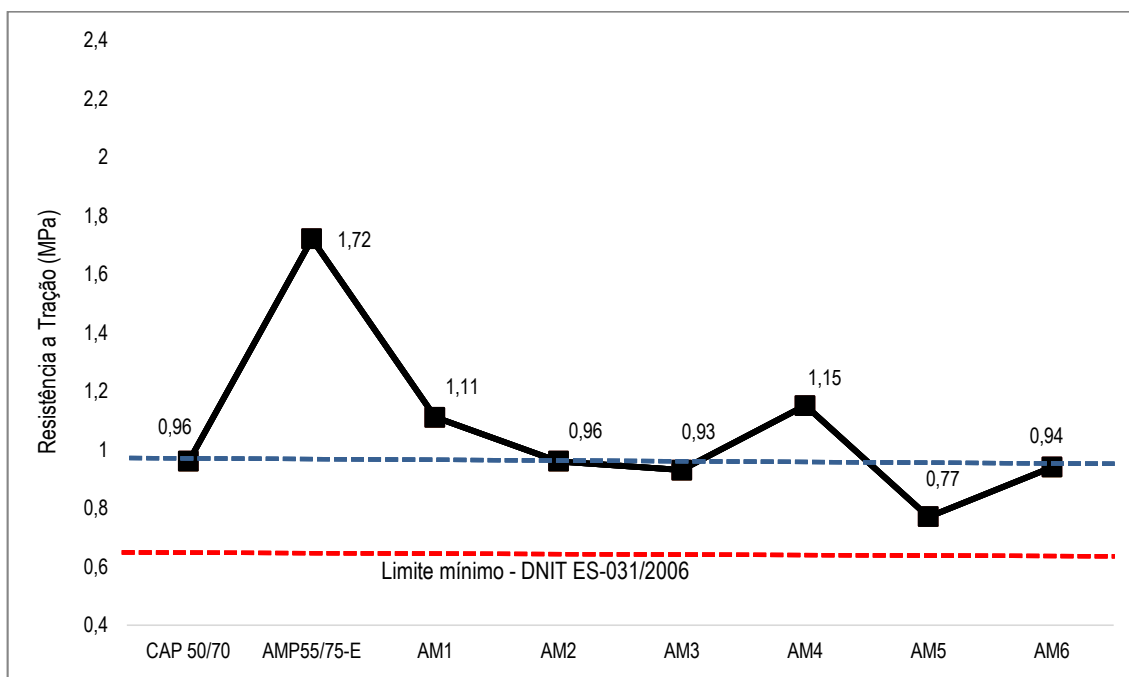
Para misturas asfálticas destinadas a camadas de rolamento, o limite mínimo preconizado pela Norma do DNIT ES031/2006 a 25°C quando destinados a camada de rolamento deve ser de no mínimo 0,65MPa (a 25°C). Deste modo, observa-se conforme resultados obtidos, que apesar da modificação do ligante ter contribuído para elevação da resistência a tração apenas para o teor de 3% de adição, todos os valores alcançados atendem aos parâmetros recomendados pela da Norma do DNIT.

Estudos realizados por Batista (2017), indicaram que a adição de lignina ao ligante asfáltico nos teores de 1,4 e 6% não ofereceu alteração nos valores encontrados para a resistência a tração, indicando que a adição de lignina praticamente não interferiu nas propriedades de resistência da mistura asfáltica.

Analisando a influência da viscosidade na resistência a tração das misturas asfálticas em estudo, pôde-se observar que o aumento da consistência (viscosidade) do ligante obtido com as adições de lignina nos teores propostos não apresentou total equivalência com os resultados obtidos para resistência a tração, especialmente para os teores de lignina Eucalipto. O aumento no estado de rigidez das misturas asfálticas no campo está associado ao aumento adicional de viscosidade provocado pelos efeitos de endurecimento/envelhecimento do material em serviço.

A Figura 49 ilustra a variação da RT apresentado pelas misturas asfálticas em estudo.

Figura 49: Variação da resistência a tração das misturas asfálticas em estudo



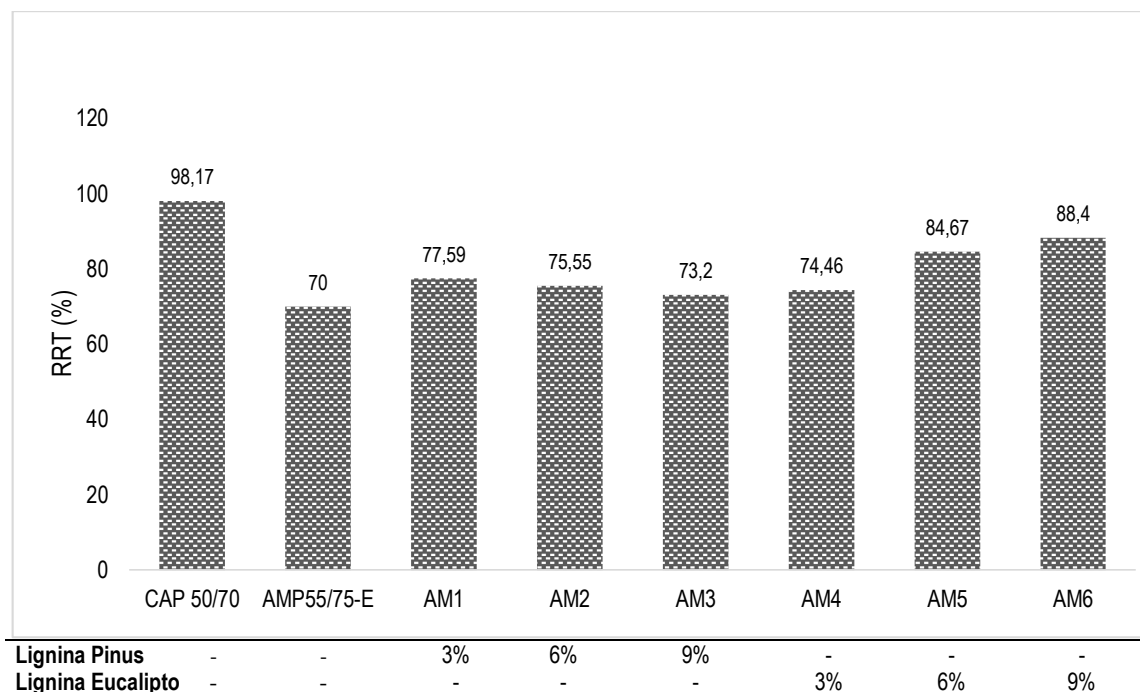
Analisando os resultados apresentados na Figura 49, verificou-se que os valores obtidos para a RT atendem à tensão mínima de 0,65 MPa a 25°C estabelecida na norma DNIT-ES 385/1999. As misturas com adição de 3% de lignina, independentemente da espécie vegetal em estudo, apresentaram os maiores valores de RT, evidenciando o aumento da resistência da mistura asfáltica em comparação a obtida para o ligante puro. Este comportamento pode estar relacionado a um melhor envolvimento do ligante modificado aos demais componentes da mistura asfáltica. Para a adição de 6% de Lignina Eucalipto (AM5), o efeito modificador no ligante pode ter comprometido a coesão dos componentes da mistura, originando a redução obtida.

Neste estudo, vale destacar que a adição da lignina Pinus resultou na obtenção de valores de resistência a tração mais satisfatórias, uma vez que os valores obtidos para a lignina Eucalipto, mesmo satisfazendo os limites mínimos estabelecidos pelo DNIT, não apresentaram uma linearidade de resultados, bem como foram inferiores aos obtidos para o ligante puro, exceto a AM4 (3% de lignina Eucalipto).

4.3.2 Resistência ao dano por umidade induzida - Lottman Modificado

O efeito deletério da água nas misturas asfálticas foi avaliado por meio do ensaio de dano por umidade induzida. Os resultados médios obtidos para os ligantes em estudo estão ilustrados na Figura 50.

Figura 50: Resistência ao dano induzido dos ligantes em estudo



Os resultados da relação de resistência à tração RRT é definida como o percentual entre a resistência à tração das amostras condicionadas e as não condicionadas para as misturas asfálticas. Assim, valores mais elevados de RRT indicam menor susceptibilidade das características mecânicas das misturas à ação da umidade induzida.

O critério de aceitação para misturas não suscetíveis às variações de umidade de acordo com a (AASHTO, 1989) é $RRT \geq 70\%$. Enquanto, a versão (AASHTO, 2007) compatibilizada para a metodologia SUPERPAVE adota $RRT \geq 80\%$.

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que a adição de lignina ao ligante asfáltico contribuiu para obtenção de valores de resistência ao dano das misturas asfálticas inferiores ao obtido para a mistura produzida com ligante sem modificação, no entanto os resultados obtidos satisfazem aos

critérios normativos. Para o AMP 55/75-E observou-se que apresentou resultados que atendem a MP 8-01 da AASHTO, que estabelece o limite mínimo para RRT (70%).

As misturas produzidas com o ligante modificado apresentaram resultados superior ao mínimo exigido para um bom desempenho da camada de revestimento. Vale salientar que os melhores resultados foram obtidos para as misturas asfálticas produzidas com ligante modificado por lignina Eucalipto, destacando a AM5 (6% de lignina Eucalipto) e AM6 (9% de lignina Eucalipto), apresentando respectivamente 84,7% e 88,4% de resistência.

Observou-se para a adição de lignina Eucalipto que o ganho de resistência foi diretamente proporcional ao aumento dos teores adicionados, o que pode-se inferir que adições de teores de lignina dessa espécie vegetal ao ligante asfáltico, contribui pra melhoria da resistência ao dano por umidade, contribuindo para a redução de problemas como desagregação dos agregados nos pavimentos.

Agências americanas segundo MS-2 Asphalt Mix Design Methods (2014), empregam o parâmetro de 70% mínimo baseado em experiências, indicando que RRT inferior a 60% são inaceitáveis, pois indicam alta sensibilidade ao dano por umidade.

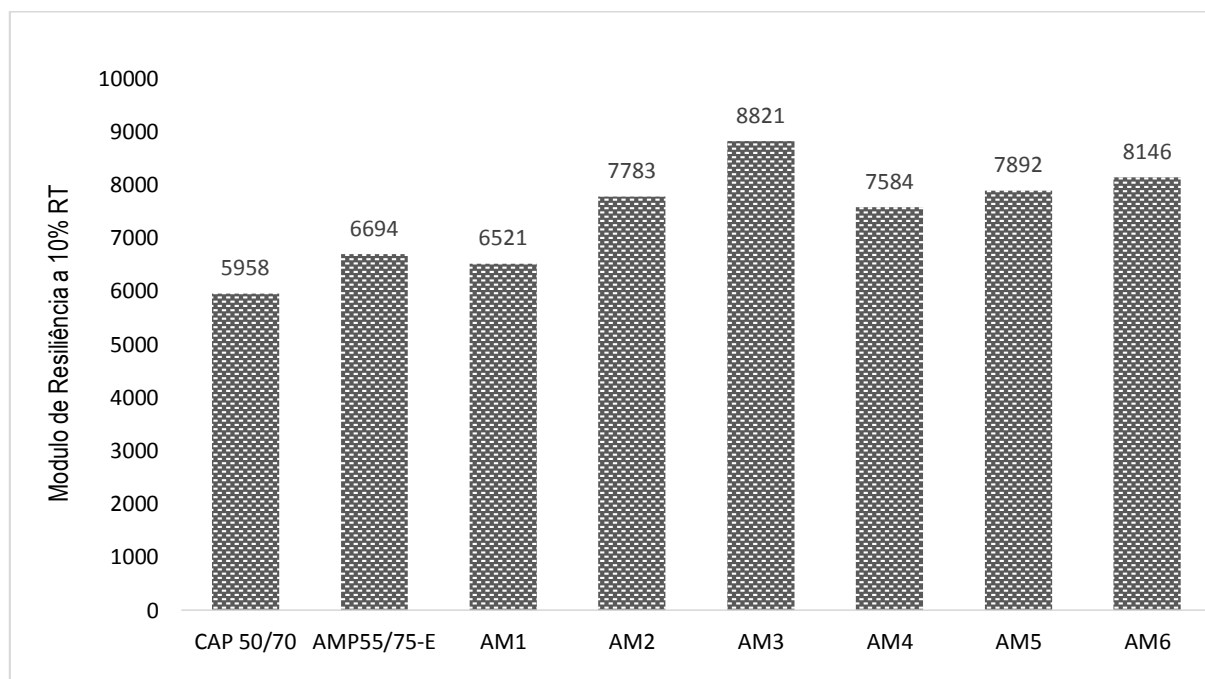
Considerando os critérios estabelecidos pela AASHTO (1989), pôde-se observar que todas as misturas asfálticas produzidas com o ligante modificado por adição de lignina Pinus e Eucalipto atenderam as especificações $RRT \geq 70\%$. No entanto, se considerarmos os parâmetros preconizados pela AASHTO (2007) que adota $RRT \geq 80\%$, apenas AM5 e AM6 apresentam resultados que se enquadram dentro das especificações.

Segundo estudos realizados por Arabani & Tahami (2017), os modificadores de ligantes contribuem para uma maior adesão entre agregados e ligante asfáltico, e, indicam que a razão para o aumento dessa adesão em mistura asfáltica modificada, é que a adição de compostos com estrutura porosa, como a lignina, possuem uma forte tendência em adsorver ligante asfáltico, podendo tornar o ligante asfáltico mais espesso com conseqüente diminuição do teor de ligante asfáltico livre. Isso aumenta a força adesiva entre o ligante asfáltico e agregados melhorando a capacidade geral da mistura asfáltica em suportar cargas. Fato que não ocorreu neste estudo, onde a adição de lignina ocasionou a redução deste parâmetros quando comparado ao CAP 50/70.

4.3.3 Módulo de Resiliência

A Figura 51 ilustra os resultados obtidos para o módulo de resiliência do ligante puro, AMP 55/75-E e para o ligante modificado por adição de lignina de Pinus e Eucalipto.

Figura 51: Módulo de Resiliência dos ligantes em estudo



Conforme resultados obtidos, verifica-se que a modificação do ligante asfáltico por adição de lignina contribuiu para obtenção de resultados de módulo de resiliência superiores ao alcançado para a mistura asfáltica convencional, destacando-se os teores de 9% de lignina Pinus (AM3) e Eucalipto (AM6), respectivamente com aumentos de 32,4% e 26,8%.

Analisando os resultados pode-se inferir que o aumento dos teores de adição de lignina provocou o aumento gradual do módulo de resiliência do ligante asfáltico, podendo destacar ainda resultados superiores ao alcançado para o AMP 55/75-E.

Em seus estudos, Batista (2017) verificou que todas as amostras de mistura asfáltica modificada com lignina apresentaram maiores valores no ensaio do módulo de resiliência em relação à amostra de mistura asfáltica convencional. E, destacou que os aumentos foram de 8% para as amostras de mistura asfáltica modificadas com teor de 1% e 4% de lignina e que a amostra de mistura asfáltica modificada com teor de 6% de lignina apresentou um aumento de 45% no módulo de resiliência em relação à mistura asfáltica com ligante não modificado. Destaca ainda que, o módulo de resiliência traduz a capacidade da

mistura asfáltica de propagar a carga e também controlar o nível de tráfego. O tráfego cria uma tensão de deformação na parte inferior das camadas da mistura asfáltica que possuem tendência em apresentar trincas por fadiga, juntamente com a tensão de compressão que contribuiu para a deformação permanente.

Para Pourtahmasb *et al.* (2015), a representação das condições de mistura asfáltica submetidas ao tráfego em pavimentos asfálticos pode ser analisada a partir do teste de módulo de resiliência que permite comparar o comportamento da mistura asfáltica em várias condições e estados de tensão.

De acordo com Bernucci *et al.* (2008), valores típicos de módulos de resiliência de misturas asfálticas ensaiadas a 25°C estão situados na faixa de 2.000 a 8.000 MPa. Para os resultados alcançados neste estudo, observou-se que praticamente todas as amostras analisadas se enquadram dentro dos limites citados pelo autor, exceto a AM3 e AM6. Avaliando essa condição pode-se inferir que os resultados que melhor atendem aos requisitos são aqueles obtidos para os teores de adição de 6% de lignina Pinus (AM2) e Eucalipto (AM5), cujos valores alcançados são superiores aos obtidos para o ligante convencional na ordem de 2,3% e 24,5% respectivamente, e atendem aos limites típicos estabelecidos.

Conforme relatos expostos por Karami *et al.* (2017), misturas asfálticas que apresentam maior módulo de resiliência distribuem as cargas em uma área mais ampla, e enfatiza ainda que as misturas de asfalto modificadas com lignina devem apresentar maior resistência à deformação à trincas, especialmente para teores de adição mais elevados.

Fayzrakhmanova *et al.* (2015), analisaram a força de adesão do ligante asfáltico modificado com lignina versus o teor de lignina (considerando os teores compreendidos entre 0 e 100%). Para realização da análise foram utilizadas placas de mármore coladas com uma fina camada de ligante modificado com lignina. Os resultados obtidos indicaram que a força de adesão se elevou até atingir um valor de 10% em teor de lignina, sequencialmente a esse valor a força de adesão diminuiu. Segundo os autores, com o aumento do teor de lignina, até certo ponto, os grupos funcionais melhoram a força de adesão na superfície das micelas do asfalto. No entanto, quando o teor de lignina atinge 10 % ocorre saturação da superfície das micelas do asfalto e a adesividade máxima é alcançada.

4.3.3.1 Relação entre Módulo de Resiliência e Resistência Tração – MR/RT

Com base nos resultados obtidos para os ensaios de Resistência à Tração e Módulo de Resiliência, foi elaborada a Tabela 15 que apresenta a relação entre esses dois parâmetros, chamada de Relação MR/RT, permitindo avaliar o comportamento das misturas asfálticas com relação ao trincamento. Indicando que quanto menor o valor de MR/RT maior será a tendência de melhoria no comportamento mecânico da mistura, uma vez que une flexibilidade a uma boa resistência a tração. Assim, uma redução no valor da relação MR/RT pode ocasionar até a utilização de espessuras menores da camada de revestimento para a mesma vida de fadiga.

Tabela 15: Relação entre MR/RT

Amostra	Módulo de Resiliência (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Relação MR/RT
CAP 50/70	5958	0,96	6206
AMP55/75-E	6694	1,72	3891
AM1	6521	1,11	5874
AM2	7783	0,96	8107
AM3	8821	0,93	9484
AM4	7584	1,15	6594
AM5	7892	0,77	1024
AM6	8146	0,94	8665

De acordo com os valores obtidos, verifica-se que a razão entre esses dois parâmetros tem sido utilizada como um indicativo da vida de fadiga das misturas asfálticas, sendo mais desejável um valor reduzido da razão, dado que, com frequência, busca-se uma baixa rigidez para evitar a elevada absorção de tensões que resultem no trincamento prematuro do revestimento e uma alta resistência à tração, uma vez que a mistura promoverá uma resistência maior aos esforços de tração.

É importante ainda ressaltar que os resultados obtidos para o MR corroboram os resultados físicos e reológicos obtidos neste estudo, onde os valores alcançados mostram que a adição de lignina ao ligante asfáltico puro elevou os valores de $G^*/\sin(\delta)$ e, conseqüentemente, aumentou a rigidez do ligante asfáltico, promovendo a maior resistência à deformações plásticas. Para o ensaio do módulo de resiliência, observou-se que a adição da lignina também aumentou a resistência à deformação permanente, isto é, além do aumento da rigidez do ligante asfáltico ocorreu o aumento da resistência a deformação permanente permitindo que o revestimento absorva tensões mais elevadas, uma vez que se

torna menos deformável, possivelmente graças à maior força de adesão entre o ligante e os agregados que a lignina provoca.

A Tabela 16 apresenta o comparativo entre os resultados alcançados para a Relação MR/RT com modelos do DNIT PRO 269/94, usando como parâmetro para estimativa indireta do MR os resultados da Resistência à Tração por Compressão Diametral da compactação SUPERPAVE.

Tabela 16: Comparação entre MR/RT com Modelos de previsão

TIPO	Relação MR/RT da pesquisa	Modelo do DNIT (1994)	Módulo de Resiliência da pesquisa (MPa)
		MR = 5000 RT	
CAP 50-70	6206	31,03	5958
AMP 55/75-E	3891	19,45	6694
AM1	5874	29,37	6521
AM2	8107	40,53	7783
AM3	9484	47,42	8821
AM4	6594	32,97	7584
AM5	1024	51,20	7892
AM6	8665	43,32	8146

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que a Relação MR/RT do presente estudo apresentou a maioria dos valores superiores aos obtidos para o modelo proposto pelo DNIT, indicando que a modificação de ligante proporcionou resultados benéficos a mistura asfáltica produzida.

De acordo com Brown *et al.* (2010), o módulo de resiliência de misturas asfálticas faz referência ao módulo de elasticidade deste material, ou seja, quanto mais rígido for o material, maior será o módulo de resiliência. Desse modo, ligantes muito rígidos e que não têm elasticidade, podem ocasionar ao pavimento uma vida de fadiga menor.

Estudos realizados por Batista (2017) indicaram que o módulo de resiliência de misturas asfálticas modificadas com 6% de lignina apresentaram resultado superiores aos obtidos para a mistura asfáltica convencional em aproximadamente 50%, indicando que a mistura modificada com lignina apresentou melhor resposta elástica ao tráfego, conseguindo absorver melhor o impacto do tráfego voltando ao seu estado original, diminuindo assim as deformações no pavimento apresentando

"flexibilidade" suficiente para suportar as demandas de tráfego e boa resistência à tração para evitar rupturas prematuras.

4.3.4 Módulo Dinâmico

Com base nos resultados obtidos nas temperaturas de 4,4°C; 21,1°C e 37,8°C foram traçadas as curvas mestras do módulo dinâmico em função do tempo, conforme o método presente no documento 'E*, Dynamic Modulus: Test Protocol – Problems na Solutions" do Departamento de Transportes dos EUA. As Figuras 52, 53 e 54 ilustram os resultados obtidos para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por Lignina Pinus nos teores em estudo.

Figura 52: Módulo dinâmico obtido a 4,4°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por Lignina Pinus nos teores em estudo

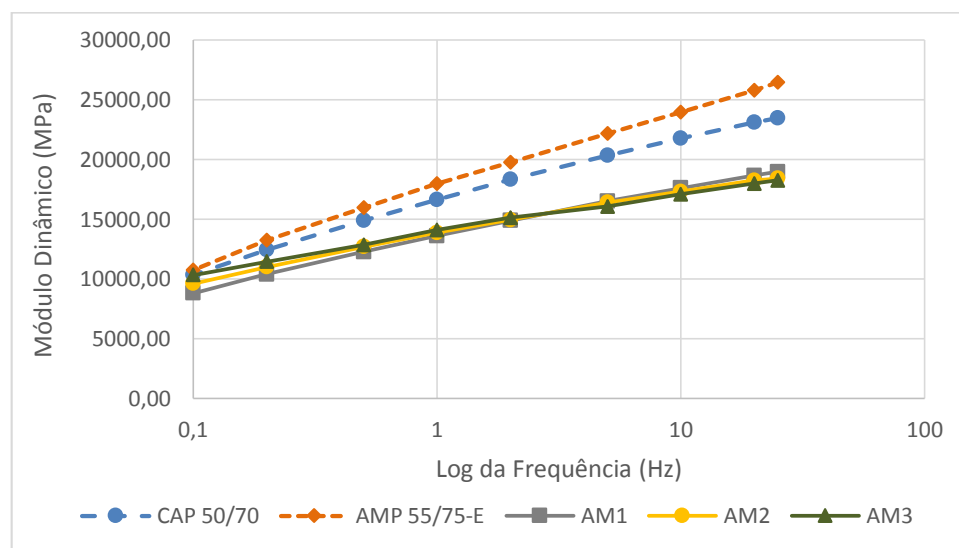


Figura 53: Módulo dinâmico obtido a 21,1°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por Lignina Pinus nos teores em estudo

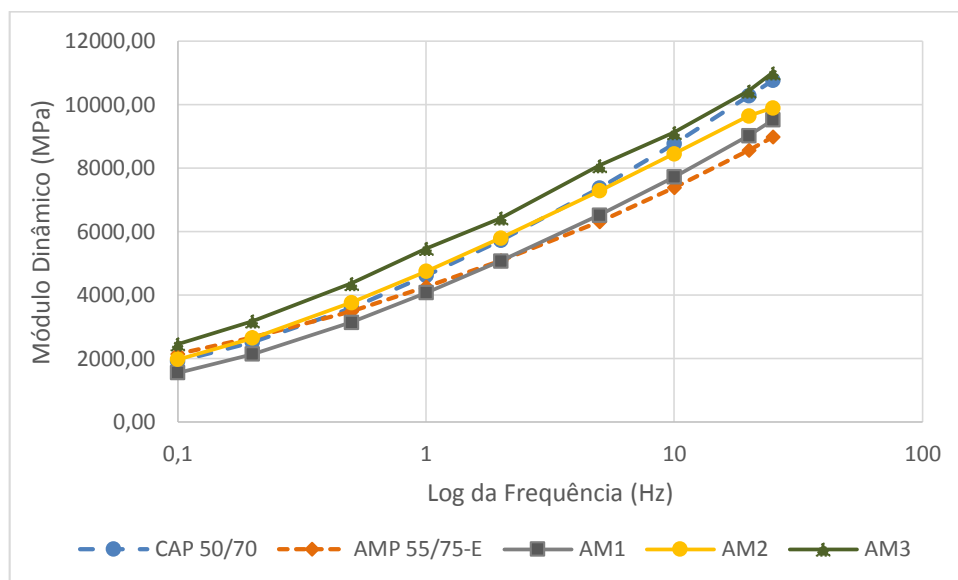
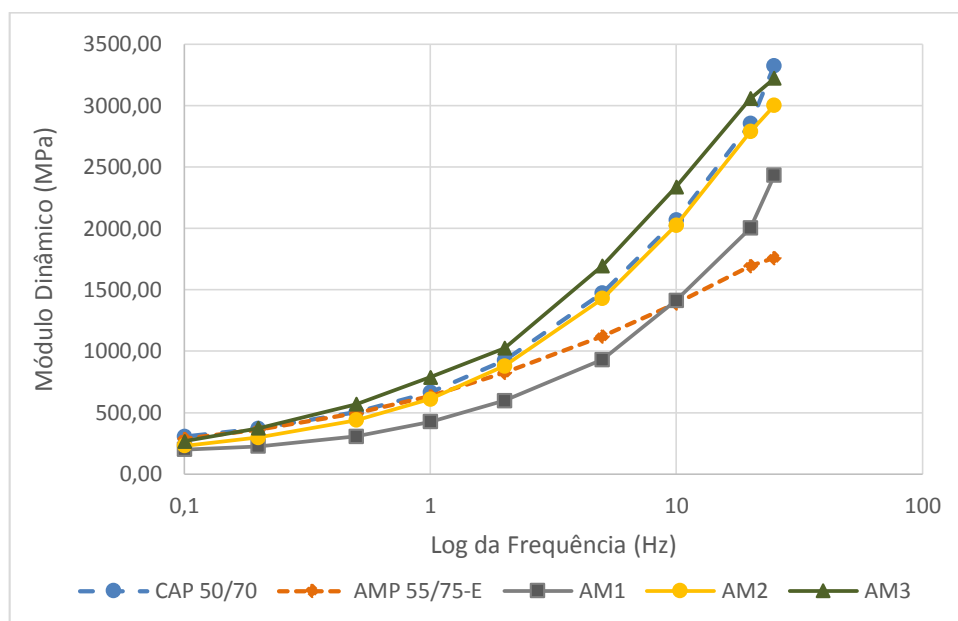


Figura 54: Módulo dinâmico obtido a 37,8°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por Lignina Pinus nos teores em estudo



Conforme resultados obtidos, pôde-se observar que para a temperatura de 4,4°C, os resultados alcançados para o módulo dinâmico das amostras contendo ligante modificado por adição de lignina pinus nos teores de 3%,6% e 9%, foram inferiores aos obtidos para o CAP 50/70 e para o AMP 55/75-E. Neste sentido, verificou-se que o módulo dinâmico é diretamente proporcional ao aumento da frequência

de aplicação de carga e à diminuição da temperatura, sendo que as amostras (AM2- 6% de Lignina Pinus), (AM3 – 9% de Lignina Pinus) foram as que obtiveram maiores valores de módulo dinâmico nas temperaturas mais elevadas (21,1°C e 37,8°C).

Sabe-se que o módulo dinâmico e o ângulo de fase compõem as propriedades viscoelásticas lineares fundamentais, contabilizando os efeitos de diferentes temperaturas e frequências de carregamento neste comportamento.

A propriedade viscoelástica do material é determinada pelo ângulo de fase (diferença entre o pulso de tensão e o pulso de deformação) assim, quanto maior for este ângulo maior será a viscosidade e menor a elasticidade. A partir do ensaio de módulo dinâmico foram obtidos os ângulos de fase às frequências de ensaio para cada temperatura.

As Figuras 55, 56 e 57 apresentaram os resultados em relação aos ângulos de fase relativos às frequências das misturas asfálticas obtidas com o ligante asfáltico modificado por Lignina Pinus nos teores em estudo.

Figura 55: Ângulo de fase obtido a 4,4°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina pinus nos teores em estudo

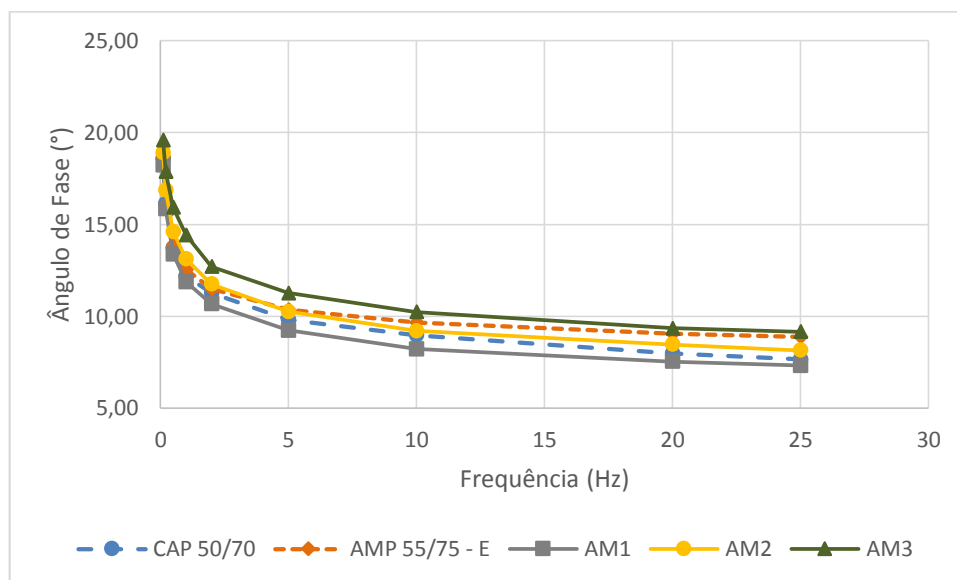


Figura 56: Ângulo de fase obtido a 21,1°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina pinus nos teores em estudo

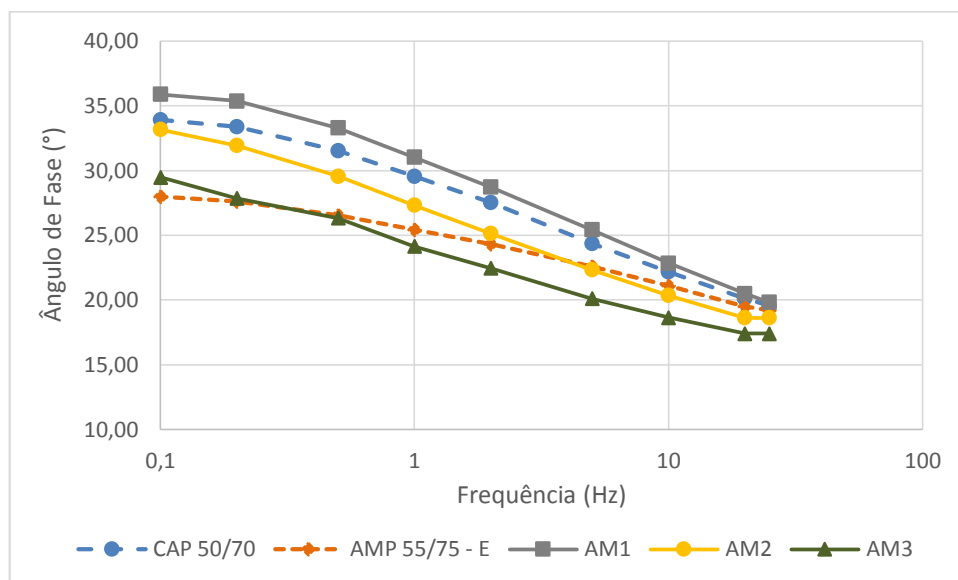
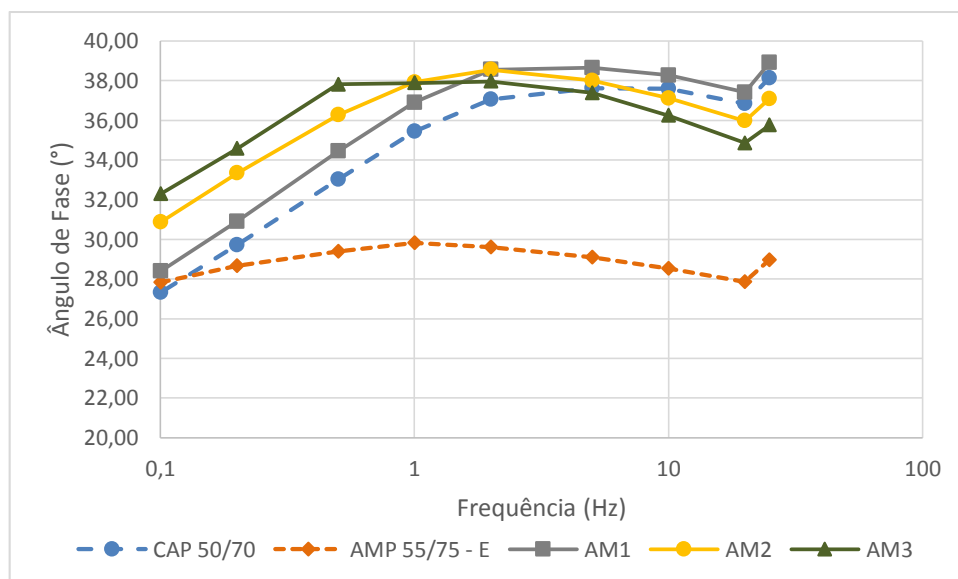


Figura 57: Ângulo de fase obtido a 37,8°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina pinus nos teores em estudo

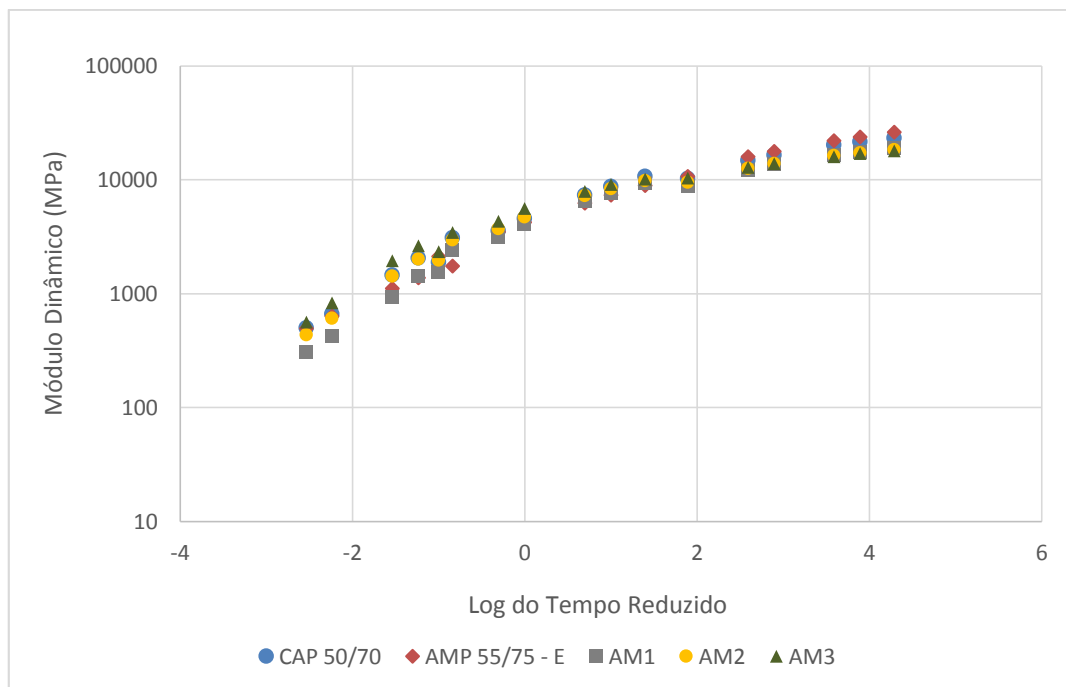


Conforme resultados obtidos, verificou-se que ocorreu um acréscimo no ângulo de fase à medida que a temperatura aumenta e uma redução com o aumento da frequência. Para a temperatura de 37,8°C, observou-se que para baixas frequências o ângulo de fase diminui, o contrário foi observado para frequências maiores, onde percebeu-se um aumento no ângulo de fase.

Assim, pode-se inferir que, em menor temperatura o ângulo de fase aumenta sendo a maior parte da energia dissipada no comportamento viscoelástico da mistura, indicando que a relação entre o ângulo de fase em baixa temperatura e baixa frequência é atribuída ao ligante. O ângulo de fase a alta temperatura e baixa frequência é afetado pelo agregado e a maior parte da energia é atribuída à interação ligante-agregado que tende a diminuir o ângulo de fase. Essa característica reflete na resposta do material aos carregamentos impostos, sendo que quanto menor o ângulo de fase, mais predominante é a componente elástica do módulo complexo.

Por intermédio das curvas mestras do módulo dinâmico é possível realizar a caracterização geral da rigidez da mistura asfáltica em relação a frequência de aplicação de carga e temperatura de ensaio. As curvas são obtidas por meio do procedimento de superposição tempo-temperatura, sendo a temperatura de referência 21°C. A Figura 58 ilustra os resultados obtidos para curva mestra do CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina pinus nos teores em estudo

Figura 58: Curva mestra obtida para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina pinus nos teores em estudo



Conforme os resultados ilustrados na Figura 58 é possível observar que as misturas asfálticas com e sem adição de Lignina Pinus apresentaram comportamentos semelhantes para as baixas temperaturas mantendo as mesmas características de módulo dinâmico. Porém como já é esperado, as

misturas modificadas por adição de Lignina Pinus possuem maior sensibilidade a variação de temperaturas, diminuindo sua rigidez para altas temperaturas, fato esse comprovado na Figura 57, onde as amostras modificadas com adição de Lignina Pinus ensaiadas a 37,8°C apresentaram visivelmente valores menores que a amostra de referência.

As Figuras 59, 60 e 61 ilustram os resultados obtidos para o módulo dinâmico do CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina eucalipto nos teores em estudo.

Figura 59: Módulo dinâmico obtido a 4,4°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina eucalipto nos teores em estudo

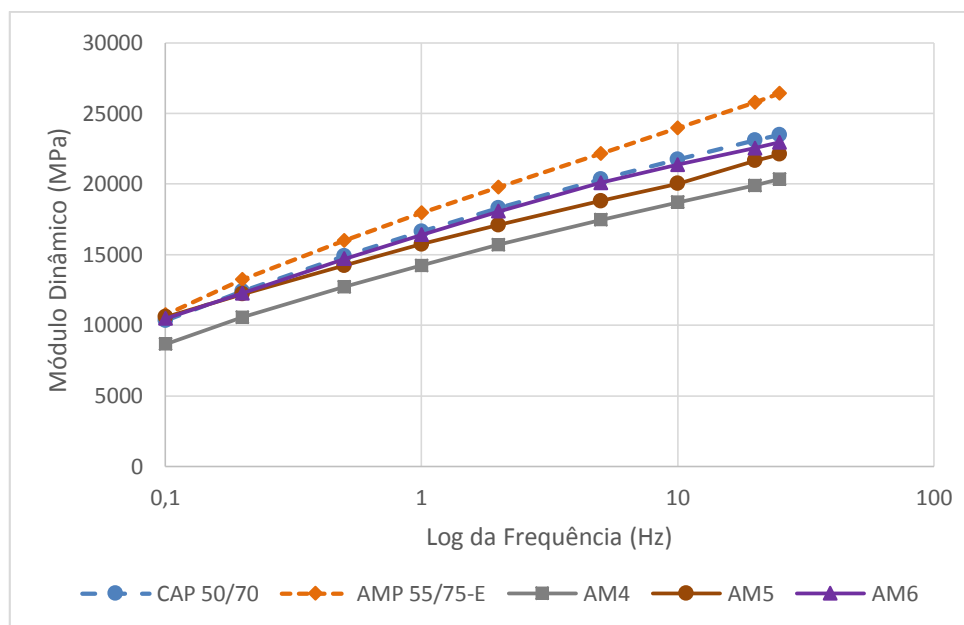


Figura 60: Módulo dinâmico obtido a 21,1°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina eucalipto nos teores em estudo

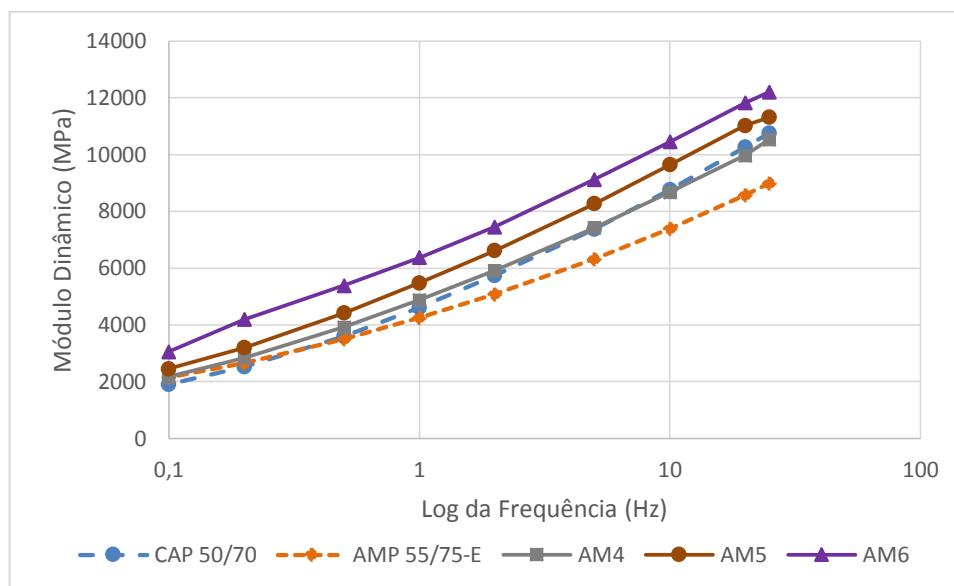
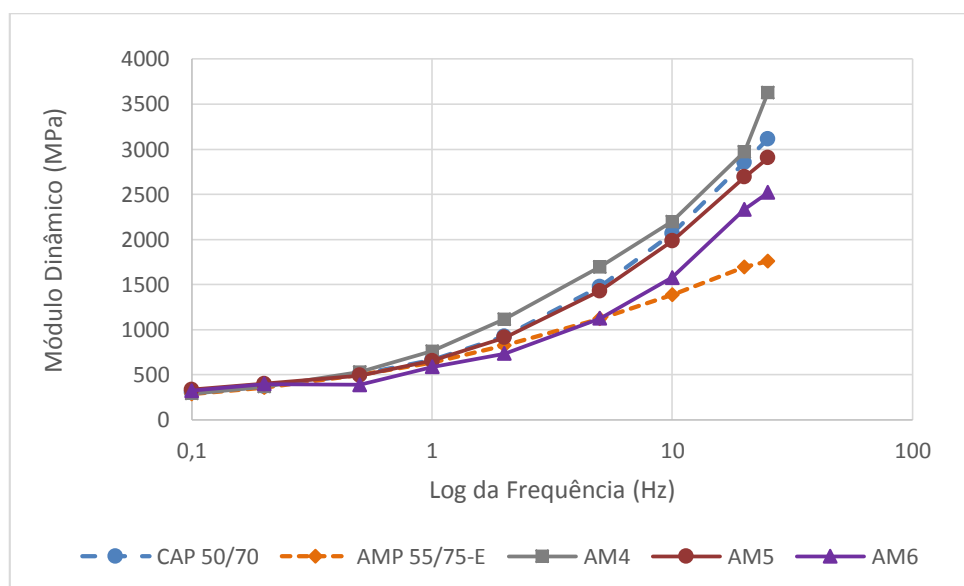


Figura 61: Módulo dinâmico obtido a 37,8°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina eucalipto nos teores em estudo



O módulo dinâmico exibe uma medida da rigidez do material, e, quanto maior o seu valor, maior a rigidez das misturas, tendendo a uma menor deformação do material quando submetido a uma determinada aplicação de carga. Assim, conforme resultados obtidos, pôde-se verificar que o módulo

dinâmico alcançado para as misturas em estudo tendeu a um comportamento semelhante, evidenciando que para temperaturas baixas as misturas asfálticas produzidas com ligante modificado por adição de Lignina Eucalipto nos teores em estudo obtiveram resultados inferiores aos obtido para as misturas asfálticas produzidas com o ligante convencional (CAP 50/70) e com o asfalto modificado por polímero (AMP 55/75- E). Para temperaturas mais elevadas (21,1°C e 37,8°C), verificou-se que a modificação do ligante por adição de Lignina Eucalipto (AM4, AM5 e AM6) promoveu a obtenção de resultados de módulo dinâmico mais elevados.

Alguns autores buscam correlacionar o comportamento mecânico de misturas asfálticas com os resultados de módulo dinâmico. Estudos realizados por Safiuddim *et al.* (2013) indicaram a possibilidade de haver uma boa relação entre a vida de fadiga e o módulo dinâmico de misturas asfálticas. Análise semelhante foi realizada por Ali *et al.* (2015) que analisaram a sensibilidade do módulo dinâmico de misturas asfálticas em relação à vida de fadiga.

Em seus estudos Hasan *et al.* (2017) verificaram que o módulo dinâmico obtido para temperaturas e frequências intermediárias têm uma boa correlação com a vida de fadiga de misturas encontradas em laboratório.

Há ainda outros estudos que buscam relacionar a deformação permanente de misturas asfálticas com os resultados de módulo dinâmico, tais como Witczack *et al.* (2002), Nascimento (2008), Apeagiey (2011), Zhang *et al.* (2013), entre outros. Esses estudos foram desenvolvidos com o intuito de correlacionar os parâmetros viscoelásticos e rigidez das misturas com a tendência à deformação permanente do pavimento.

A determinação do módulo dinâmico permite verificar o comportamento viscoelástico da mistura por meio da definição do módulo complexo (E^*) e do ângulo de fase (δ). O ângulo de fase corresponde a defasagem da resposta elástica do material em relação à aplicação de carga. Assim, quanto maior o ângulo de fase, menos elástico é o material e vice-versa. As Figuras 62,63 e 64 ilustram os resultados obtidos para o ângulo de fase do CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina eucalipto nos teores em estudo.

Figura 62: Ângulo de fase obtido a 4,4°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina eucalipto nos teores em estudo

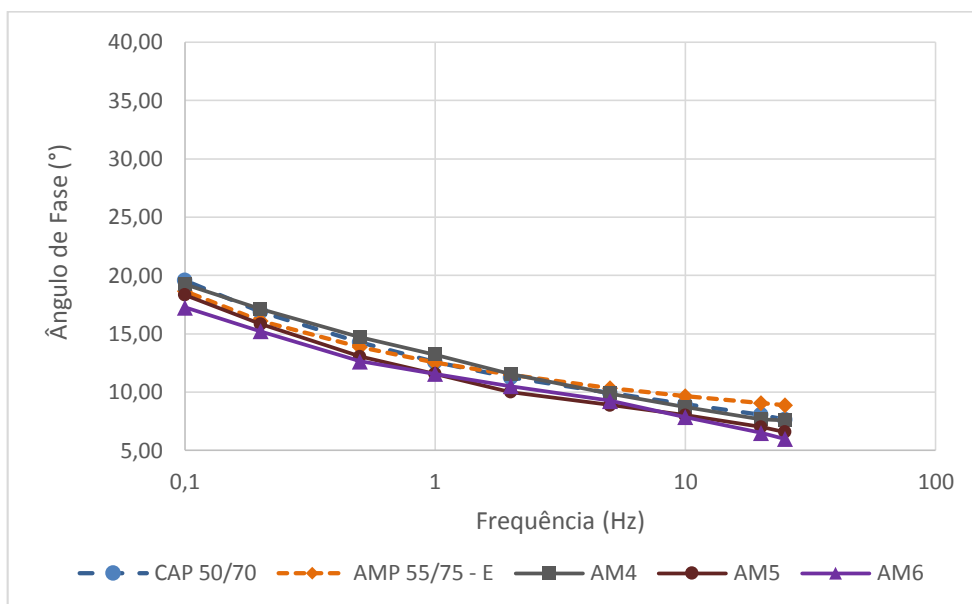


Figura 63: Ângulo de fase obtido a 21,1°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina eucalipto nos teores em estudo

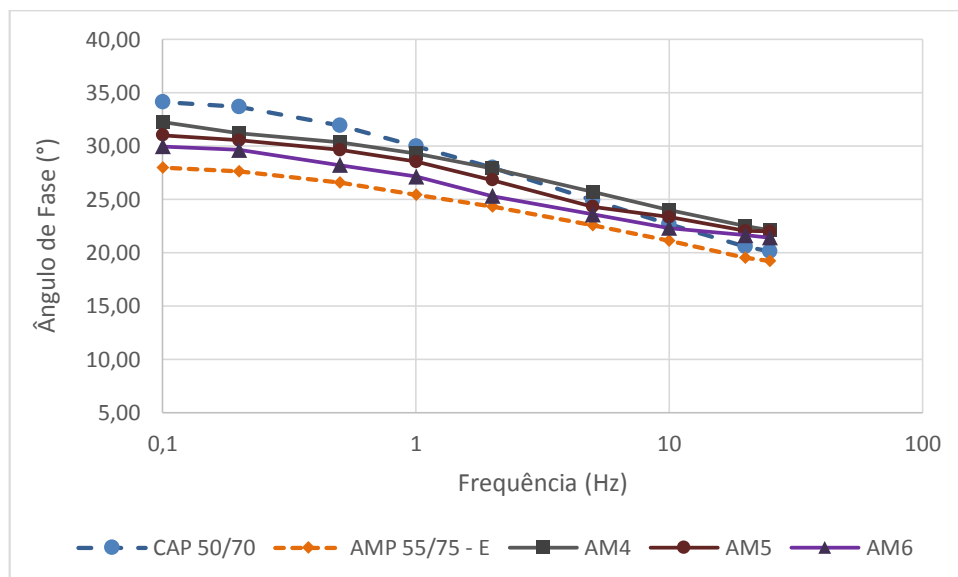
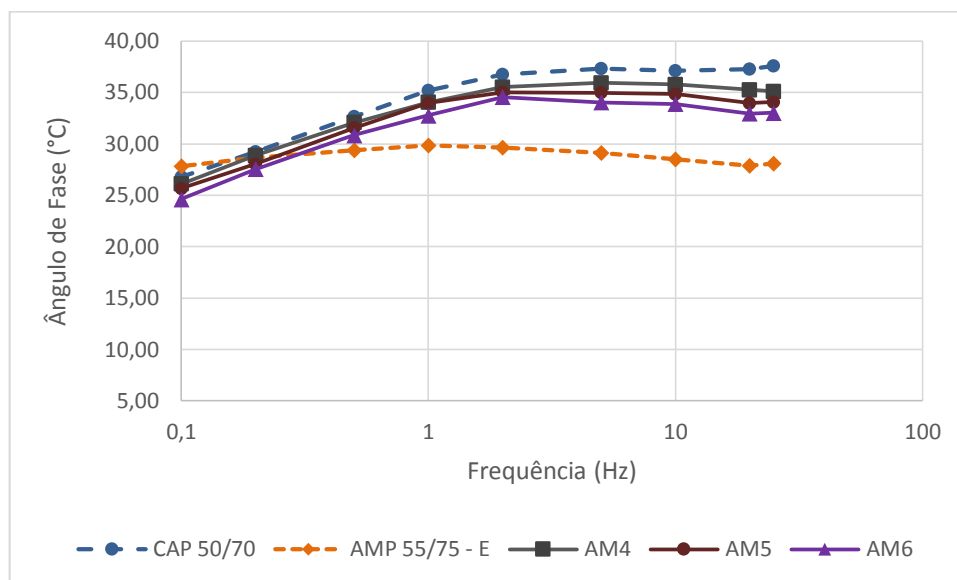


Figura 64: Ângulo de fase obtido a 37,8°C para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina eucalipto nos teores em estudo



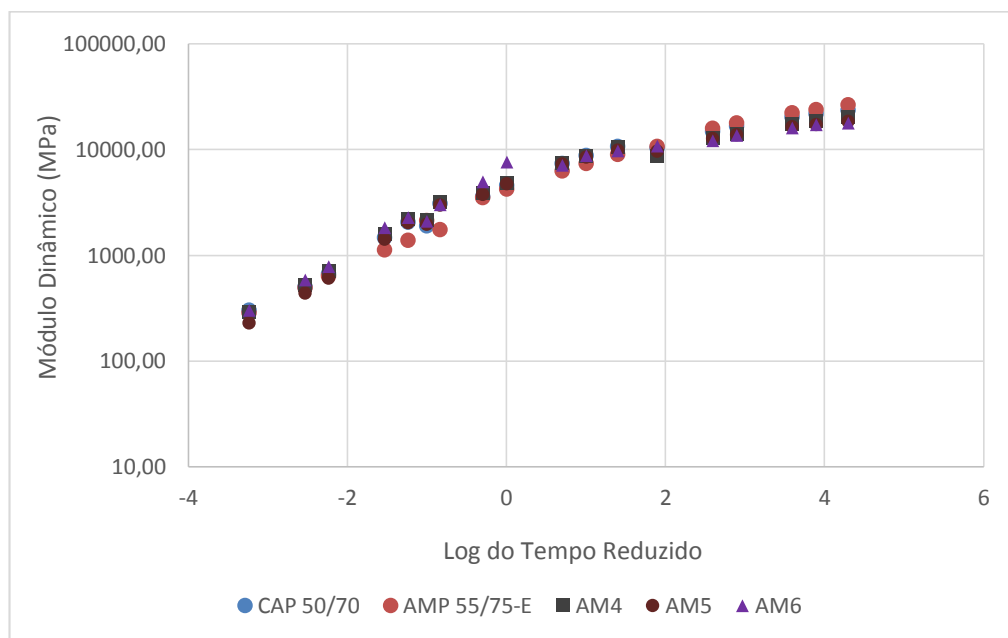
De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que as misturas asfálticas em estudo apresentam um comportamento típico onde o módulo dinâmico exibiu um crescimento com o aumento da frequência.

A partir dos resultados alcançados é possível verificar que dentre as misturas asfálticas produzidas com ligante modificado por adição de lignina eucalipto, a amostra (AM5) foi a que apresentou os maiores ângulos de fase à frequência mais baixa de 0,1 Hz, havendo inversão de comportamento à medida em que aumentam as frequências, retornando à rigidez esperada. Além disso, em frequências mais baixas ou temperaturas mais elevadas, o ligante não possui capacidade elástica, onde o pico de comportamento da mistura recebe forte influência do esqueleto mineral.

O aumento de rigidez, em frequências elevadas, correspondendo a temperaturas muito baixas, pode induzir concentração de tensões e gerar trincamentos, quando isto não é considerado no projeto estrutural (SPECHT *et al*, 2017). Este fato não representa uma problemática para o Brasil, visto que não se tem problemas relacionados a temperaturas negativas.

A Figura 65 ilustra os resultados obtidos para curva mestra do CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina eucalipto nos teores em estudo

Figura 65: Curva mestra obtida para o CAP 50/70, AMP 55/75-E e para o CAP modificado por lignina eucalipto nos teores em estudo



A utilização de curvas mestra tem por objetivo descrever e representar as características viscoelásticas de ligantes e misturas asfálticas em uma ampla faixa de temperatura e frequência (DI BENEDETTO *et al*, 2004; COUTINHO *et al*, 2011; BASUENY *et al*, 2015; OTTO, 2009; SPECHT *et al*, 2017; YUSOFF *et al*, 2011).

De acordo com os resultados ilustrados na Figura 65, é possível verificar que o módulo dinâmico cresce em função da frequência, e que este crescimento se deve ao fato de que, quando a frequência é aumentada, há um menor tempo em carga, ou seja, não há tempo para a ocorrência de manifestações de deformações viscoelásticas. Vale ressaltar ainda que, quando a frequência é muito alta, os valores do módulo dinâmico alcançam o seu maior pico, isto é, praticamente, só ocorre deformações elásticas no material, sem relaxação. Assim, em baixas frequências, o tempo de carregamento é maior, deste modo, as deformações viscoelásticas podem ser exibidas em sua totalidade, o que provoca um módulo dinâmico menor.

Fazendo um comparativo entre os resultados alcançados para as misturas asfálticas produzidas com o ligante convencional (CAP 50/70), o AMP 55/75 – E e as misturas produzidas com o ligante o ligante modificado por adição de lignina eucalipto (AM4, AM5 e AM6), pôde-se verificar que não ocorreu variação considerável de comportamento, indicando a obtenção de resultados ligeiramente semelhantes.

Vale destacar ainda que os menores valores obtidos para o módulo dinâmico são encontrados nas frequências mais baixas, o que explica o formato da curva mestra.

Com base nos resultados dos ensaios físicos, reológicos e mecânicos foi realizada a escolha do melhor teor de modificador, foram efetuados cálculos de diferença percentual entre os resultados dos ensaios das amostras modificadas com os aditivos propostos e os resultados obtidos para o ligante puro 50/70 com o intuito de analisar e comparar as melhorias geradas ao ligante asfáltico e a partir de então, verificar a amostra a qual apresentou os melhores resultados a fim de indicá-la como “teor ótimo”.

Quadro 3: Comparação dos resultados de parâmetros físicos obtidos para o ligante modificado com os resultados alcançados para o ligante de base utilizado (50/70)

		Comparação dos parâmetros físicos com o ligante de base utilizado (50/70)								
		AM1			AM2			AM3		
Ensaio (ou parâmetro)	Valor especificado/Norma	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não
Penetração (mm)	45 - 70 ANP 32-2010	49,2	9,9	✓	48,3	11,54	✓	46,2	15,39	✓
Penetração retida (%)	60% (mín) ANP 32-2010	48,7	-0,41	X	48,6	-0,20	X	48,9	0,82	X
Ponto de amolecimento (°C)	46°C (mín) ANP 32-2010	51,2	5,13	✓	52,3	7,39	✓	53,6	10,06	✓
Varição do P.A. (°C)	(-5) a (+7) ANP 32-2010	1,8	71,42	✓	1,5	76,19	✓	1,1	82,53	✓
IST	DNIT 095/2006 - -1,5 a 0,7	-0,93	41,13	✓	-0,71	44,93	✓	-0,51	67,72	✓

Quadro 4: Comparação dos resultados de parâmetros físicos obtidos para o ligante modificado com os resultados alcançados para o ligante de base utilizado (50/70)

		Comparação dos parâmetros físicos com o ligante de base utilizado (50/70)								
		AM4			AM5			AM6		
Ensaio (ou parâmetro)	Valor especificado/ Norma	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não
Penetração (mm)	45 - 70/ ANP 32-2010	45,2	17,22	✓	44,8	17,95	X	43,6	20,15	X
Penetração retida (%)	60% (mín)/ ANP 32-2010	49,7	2,47	X	49,7	2,47	X	50,0	3,09	X
Ponto de amolecimento (°C)	46°C (mín)/ ANP 32-2010	50,03	2,73	✓	49,8	2,25	✓	49,5	1,64	✓
Varição do P.A. (°C)	(-5) a (+7) ANP 32-2010	4,37	30,63	✓	3,4	46,03	✓	2,9	53,96	✓
IST	DNIT 095/2006 -1,5 a 0,7	-1,4	11,39	✓	-1,4	11,39	✓	-1,6	1,26	✓

Quadro 5: Comparação dos resultados de parâmetros reológicos obtidos para o ligante modificado com os resultados alcançados para o ligante de base utilizado (50/70)

		Comparação dos ensaios e parâmetros reológicos fundamentais com o ligante de base utilizado (50/70)								
		AM1			AM2			AM3		
Ensaio (ou parâmetro)	Valor especificado/Norma	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não
Viscosidade rotacional a 135°C (cP)	3000 cP/ANP 32-2010	651,1	56,51%	✓	602,2	44,71%	✓	580,9	39,42%	✓
Viscosidade rotacional a 150°C (cP)	2000 cP/ANP 32-2010	340,6	62,05%	✓	351,6	67,38%	✓	402,2	91,70%	✓
Viscosidade rotacional a 177°C (cP)	1000 cP/ANP 32-2010	110,6	35,53%	✓	110,2	35,04%	✓	96,4	18,13%	✓
Perda de massa após RTFO (%)	1% (máx)/ANP 32-2010	0,11	21,42%	✓	0,12	14,28%	✓	0,12	14,28%	✓
PG (°C)	-	70	9,37%	-	70	9,37%	-	70	9,37%	-
PG contínuo (°C)	-	75,4	12,82%	-	72,2	8,40%	-	74,0	29,42%	-
R% em 0,1kPa (MSCR) (%)	-	2,4	22,58%	-	2,1	32,25%	-	2,0	35,48%	-
R% em 3,2 kPa (MSCR) (%)	-	3,0	14,28%	-	2,9	17,14%	-	2,4	31,42%	-
Dif. percentual (R%) (%)	-	36,7	30,22%	-	36,1	31,36%	-	25,3	51,90%	-
Jnr em 0,1 kPa (MSCR)	-	15,7	101%	-	12,7	62,82%	-	10,4	33,33%	-
Jnr em 3,2 kPa (MSCR)	-	12,6	200%	-	9,3	121%	-	8,2	95,23%	-
Dif. percentual (Jnr) (%)	75%/AASHTO MP19	42,7	18,82%	✓	37,5	28,70%	✓	34,2	34,98%	✓
Parâmetro "A" (LAS)	-	320.160	128%	-	12.070	29,36%	-	10.050	24,12%	-
Parâmetro "B" (LAS)	-	4,15	16,90%	-	4,08	14,92%	-	4,07	14,64%	-

Quadro 6: Comparação dos resultados de parâmetros reológicos obtidos para o ligante modificado com os resultados alcançados para o ligante de base utilizado (50/70)

Comparação dos ensaios e parâmetros reológicos fundamentais com o ligante de base utilizado (50/70)										
		AM4			AM5			AM6		
Ensaio (ou parâmetro)	Valor especificado/Norma	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não
Viscosidade rotacional a 135°C (cP)	3000 cP/ANP 32-2010	732,4	75,96%	✓	746,3	79,32%	✓	868,2	108,70%	✓
Viscosidade rotacional a 150°C (cP)	2000 cP/ANP 32-2010	309,5	47,28%	✓	288,3	37,41%	✓	274,1	30,64%	✓
Viscosidade rotacional a 177°C (cP)	1000 cP/ANP 32-2010	107,2	31,12%	✓	113,4	39,09%	✓	115,8	41,91%	✓
Perda de massa após RTFO (%)	1% (máx)/ANP 32-2010	0,10	28,57%	✓	0,09	35,71%	✓	0,09	35,71%	✓
PG (°C)	-	70	9,37%	-	70	9,37%	-	70	9,37%	-
PG contínuo (°C)	-	72,3	8,55%	-	71,6	7,50%	-	72	8,10%	-
R% em 0,1kPa (MSCR) (%)	-	2,9	6,45%	-	2,6	16,12%	-	2,4	22,58%	-
R% em 3,2 kPa (MSCR) (%)	-	3,4	2,85%	-	3,1	11,42%	-	3,0	14,28%	-
Dif. percentual (R%) (%)	-	30,4	42,20%	-	27,9	46,95%	-	27,3	48,09%	-
Jnr em 0,1 kPa (MSCR)	-	13,8	76,92%	-	11	41,02%	-	9,8	25,64%	-
Jnr em 3,2 kPa (MSCR)	-	9,5	126%	-	8,3	97,61%	-	7,4	76,19%	-
Dif. percentual (Jnr) (%)	75%/AASHTO MP19	43,5	17,30%	✓	3,8	27,75%	✓	29,1	44,67%	✓
Parâmetro "A" (LAS)	-	10.670	31,54%	-	6.049	158%	-	5.804	114%	-
Parâmetro "B" (LAS)	-	3,98	12,11%	-	3,89	9,57%	-	3,83	7,88%	-

Quadro 7: Comparação dos resultados de parâmetros mecânicos obtidos para as misturas asfálticas produzidas com o ligante modificado com os resultados alcançados para as misturas produzidas com o ligante de base utilizado (50/70)

		Comparação de ensaios mecânicos de misturas asfálticas								
		AM1			AM2			AM3		
Ensaio (ou parâmetro)	Valor especificado/ Norma	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não
Resistência à Tração (MPa)	0,65 MPa DNIT-065 385/1999	1,11	15,62%	✓	0,96	0,0%	✓	0,93	4,16%	✓
Lottman Modificado	AASHTO ≥70% SUPERPAVE ≥80%	77,59	20,96%	✓	75,55	23,04%	✓	73,20	25,43%	✓
Módulo de Resiliência	2.000 à 8.000 MPa	6.521	9,44%	✓	7.783	30,63%	✓	8,821	48,05%	✓

Quadro 8: Comparação dos resultados de parâmetros mecânicos obtidos para as misturas asfálticas produzidas com o ligante modificado com os resultados alcançados para as misturas produzidas com o ligante de base utilizado (50/70)

		Comparação de ensaios mecânicos de misturas asfálticas								
		AM4			AM5			AM6		
Ensaio (ou parâmetro)	Valor especificado/ Norma	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não	Valor	Diferença percentual	Atende ou não
Resistência à Tração (MPa)	0,65 MPa DNIT-065 385/1999	1,15	19,79%	✓	0,77	-19,79	✓	0,94	2,08	✓
Lottman Modificado	AASHTO ≥70% SUPERPAVE ≥80%	74,46	24,15%	✓	84,67	13,75%	✓	88,40	9,95%	✓
Módulo de Resiliência	2.000 à 8.000 MPa	7.584	27,29%	✓	7.892	32,46%	✓	8.146	36,72%	✓

Capítulo V

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

5.1 Considerações Finais

Analisando-se os resultados de caracterização física, química, o comportamento reológico dos ligantes asfálticos modificados por adição de lignina e o desempenho mecânico das misturas asfálticas produzidas, pode-se concluir que:

O ligante modificado por adição de lignina submetido ao envelhecimento ao curto prazo - RTFO apresentou menor perda de massa, indicando que esta incorporação reduziu a volatilidade de componentes do ligante, justificado pelo comportamento físico-químico da lignina utilizada e do caráter insolúvel, inibindo fisicamente a oxidação.

- *Caraterização física, química e reológica do ligante asfáltico*

Os ligantes asfálticos modificados por adição de lignina apresentaram redução do valor de penetração, tendo maior dureza e menor ponto de fusão, indicando que a modificação do ligante ocasionou o aumento da consistência, fazendo-o suportar maiores temperaturas em campo e aumento da resistência a deformação e ao envelhecimento à curto prazo;

Ocorreu um aumento gradual nas temperaturas de ponto de amolecimento à medida que foram acrescidos os teores de lignina, tornando-o menos sensível a temperaturas elevadas, decorrente do aumento de rigidez sofrido pelo ligante asfáltico. Contudo, o ligante modificado por Lignina Pinus demonstrou ter maior influência no aumento da rigidez, esse aumento é benéfico por proporcionar maior resistência à deformações permanentes a altas temperaturas típicas de regiões de clima tropical.

Obeve-se menor susceptibilidade ao envelhecimento a curto prazo verificado pelas menores variações obtidas antes e após o procedimento de envelhecimento, dado que a lignina atuou como antioxidante. Verificando-se também uma menor sensibilidade a variação de temperatura confirmado pelos resultados do IST;

Os parâmetros físicos analisados antes e após envelhecimento a curto prazo-RTFO mostraram que a adição de lignina contribuiu significativamente para retardar o envelhecimento e aumentar a vida útil do ligante asfáltico.

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, impedido a formação de asfaltenos, que poderiam elevar excessivamente a rigidez do ligante tornando-o frágil.

A adição da lignina contribuiu para o aumento da viscosidade do ligante, devido a maior consistência obtida para as propriedades de penetração e ponto de amolecimento. Este fato pode ser justificado devido ao aumento do teor de lignina ter ocasionado o aumento de asfaltenos e redução de resinas no ligante asfáltico, visto que, os asfaltenos são responsáveis pelas propriedades reológicas dos ligantes, o que comprova o aumento da viscosidade obtida para o ligante com teores mais elevados de lignina. O conhecimento da viscosidade do ligante permite estabelecer parâmetros de custos de execução e gastos energéticos para obtenção das temperaturas de usinagem e compactação. Valores elevados de viscosidade, podem ocasionar um revestimento não uniforme do agregado durante a construção de revestimentos asfálticos.

O ligante asfáltico modificado por adição de lignina aumentou a temperatura de PG em relação ao ligante puro, indicando que o ligante modificado tornou-se mais resistente à deformação devido às características antioxidantes da lignina, comportamento observado também no MSCR onde a adição de

lignina possibilitou a obtenção de resultados de Jnr inferiores aos obtidos para o ligante puro, indicando uma maior resistência a deformação permanente verificando-se que quanto maior o teor de adição, mais evidente foi a redução, tanto para o ligante virgem como envelhecido. Apesar da baixa redução pode-se considerar um indicador positivo para a modificação com adição de lignina. Considerando ainda a classificação do volume de tráfego, pôde verificar que a maioria dos ligantes modificados se enquadraram no tráfego padrão. Na análise da varredura linear de amplitude de deformação – LAS, a adição da lignina contribuiu para manutenção da integridade do ligante devido a interação química entre a lignina e o ligante, fazendo com que se obtenha resultados superiores aos obtidos para o ligante puro.

Considerando a análise dos parâmetros físicos, químicos e reológicos, a adição de lignina ao ligante asfáltico proporcionou a obtenção benefícios como redução do valor de penetração, menor susceptibilidade ao envelhecimento a curto prazo, redução da deformação permanente, aumento da vida de fadiga e menor susceptibilidade ao envelhecimento precoce a curto prazo, desse modo, pôde-se considerar que o teor de 3% de lignina Pinus promoveu a obtenção de resultados mais favoráveis.

- Desempenho das misturas asfálticas produzidas com ligante modificado por adição de lignina

Para a resistência a Tração das misturas asfálticas analisadas não houve alteração significativa nos valores obtidos indicando que a adição de lignina ao ligante, praticamente não interferiu. Contudo, pôde-se observar que as amostras AM1 (3% de lignina Pinus) e AM4 (3% de lignina Eucalipto) exibiram valores superiores aos obtidos para a mistura produzida com o ligante puro, na ordem de 13,5% e 16,5%, respectivamente.

Para a resistência ao dano induzido, a adição de lignina não proporcionou melhorias, no entanto os resultados obtidos satisfazem aos critérios normativos por apresentaram resultados superior ao mínimo exigido para um bom desempenho da camada de revestimento. Contudo, os resultados mais satisfatórios foram obtidos para AM1 (3% lignina Pinus), AM5 (6% de lignina Eucalipto) e AM6 (9% de lignina Eucalipto).

A modificação do ligante asfáltico contribuiu para obtenção do módulo de resiliência superior a alcançado para a mistura asfáltica convencional, destacando-se os teores de 9% de lignina Pinus (AM3) e Eucalipto (AM6), respectivamente com aumentos de 32,41% e 26,86%, podendo-se inferir que o aumento dos teores de adição de lignina provocou o aumento gradual do módulo de resiliência do ligante asfáltico, podendo destacar ainda que obteve-se resultados superiores ao alcançado para o AMP 55/75-E.

Para as misturas asfálticas analisadas, pôde observar que a modificação do ligante por adição de lignina pinus e eucalipto não promoveu alterações significativas no módulo dinâmico e no ângulo de fase que constituem as propriedades viscoelásticas lineares fundamentais, analisadas a partir de diferentes temperaturas e frequências de carregamento.

- Espécie de lignina que oferece melhor desempenho a mistura asfáltica, bem como determinar o teor ideal a ser utilizado;

Fundamentado nas análises físicas, químicas e reológicas realizadas, a modificação do ligante asfáltico por adição de lignina indica-se como uma alternativa viável devido às variações significativas nos valores encontrados, pois atribuiu a este uma maior vida útil e propriedades reológicas superiores ao ligante puro, demonstrando maior resistência à deformação permanente, a fadiga e manutenção da integridade do ligante, além de oferecer benefícios às propriedades mecânicas, auxiliando na melhoria da resistência mecânica, redução da susceptibilidade ao dano induzido e diminuição de trincas por fadiga e deformação permanente para os teores propostos, sendo, portanto adequado para o emprego em campo. Contudo, vale ressaltar que a adição de lignina do tipo Pinus, no teor de 3%, é o meio mais eficaz de incorporação desse aditivo ao ligante asfáltico.

5.2 Sugestões para Pesquisas Futuras

De acordo com os resultados obtidos nesse estudo e, com a finalidade de aprofundamento desta pesquisa, são indicadas as seguintes sugestões para pesquisas futuras:

- Avaliar as propriedades mecânicas de misturas asfálticas produzidas com ligante modificado por teores diferentes dos utilizados neste estudo;
- Analisar a microestrutura de misturas asfálticas em que se utilizam ligantes modificados por lignina;
- Analisar o efeito da adição de lignina a um ligante asfáltico diferente do estudado nesta pesquisa e avaliar as propriedades das misturas asfálticas produzidas;
- Realizar uma análise de custo da incorporação da lignina a diferentes ligantes asfálticos ou diretamente às misturas asfálticas.

Capítulo VI

REFERÊNCIAS

ADORJÁNYI, K. & FULEKI, P. (2011). Performance evaluation of bitumens at high temperature with multiple stress creep recovery test. *Hungarian journal of industrial chemistry* vezsrém, 39(2): 195–199.

ALENCAR, A. E. V. ***Avaliação do Uso do Polímero EVA, Resíduo da Indústria de Calçados (EVAR) e Aditivos no Desempenho Reológico de Ligante Asfáltico de Petróleo***. Tese de Doutorado em Química Inorgânica, Programa de Pós-graduação em Química, 158 fls, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2009.

ALENCAR, A.E., BRINGEL, R.M., SOARES, J.B. & SOARES, S.A., ***Efeito da presença de aditivos nas propriedades reológicas do ligante asfáltico modificado por EVA***. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás IBP 18 Encontro do Asfalto, 2006.

ALI, Y., IRFAN, M. AHMED, S., AHAMED, S. (2017). Permanent deformation prediction of asphalt concrete mixtures –A synthesis to explore a rational approach. ***Construction and Building Materials***, 153, 588- 597.

ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ, E; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M. J. Pretreatment Technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. ***Bioresource Technology***, v. 101, n.13, p. 4851 – 4861, 2010.

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS - AASHTO M320: Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder. Washington, D. C., 2016.

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS – **AASHTO MP19**: Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder Using Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test. Washington, D. C., 2010.

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS, **AASHTO T 283** *Resistance of Compacted Hot Mix Asphalt (HMA) to Moisture Induced Damage*. Washington, D. C, 2007.

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS, **AASHTO T 62**: Determining modulus of hot mix asphalt (HMA). Estados Unidos, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2041: Standard Test Method for Theoretical Maximum Specific Gravity and Density of Bituminous Paving Mixtures. Estados Unidos, 2011.

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS, **AASHTO TP 101**: Standard method of test for estimating fatigue resistance of asphalt binders using the linear amplitude sweep. Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, DC, 2012.

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS, **T209/1999**: Standard Method of Test for Theoretical Maximum Specific Gravity (Gmm) and Density of Hot Mix Asphalt (HMA), 2019.

ANP Nº 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.

ANP Nº 32. Regulamento Técnico para Realização dos Investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento e Elaboração do Relatório Demonstrativo. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2010.

APEAGYEI, A. K. (2011). Rutting as a Function of Dynamic Modulus and Gradation. *Journal Of Materials In Civil Engineering*, 23 (9), 1302-1310.

ARABANI, M., TAHAMI, A. S., 2017. Assessment of mechanical properties of rice husk ash modified asphalt mixture. *Construction and Building Materials*, 149 350–358.

ARAÚJO, M. F. A. S., *Efeito da radiação solar no envelhecimento de ligantes asfálticos modificados*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15184** Materiais Betuminosos – Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando viscosímetro rotacional. São Paulo – SP, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9935**: Agregados – Determinação da granulometria dos agregados, Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12891**: Dosagem de misturas betuminosas pelo método Marshall – Procedimento, Rio de Janeiro, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ME 084**: Massa específica real dos agregados miúdos, Rio de Janeiro, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.615**: Misturas asfálticas — Determinação do dano por umidade induzida, Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16018**: Misturas asfálticas – Determinação da rigidez por compressão diametral sob carga repetida, Rio de Janeiro, 2011.

ASTM D 2041-00: **Standard Test Method for Theoretical Maximum Specific Gravity and Density of Bituminous Paving Mixtures**. II USA, 2000.

ASTM D 3479- 96. **Standard Test Method for Tension-Tension Fatigue of Polymer Matrix Composite Materials**, 1996.

ASTM D 4123-82. **Standard Test Method for Indirect Tension Test for Resilient Modulus of Bituminous Mixtures**. American Society for Testing and Materials, 1995.

ASTM D6925 - 2009 **Standard Test Method for Preparation and Determination of the Relative Density of Hot Mix Asphalt (HMA) Specimens by Means of the Superpave Gyrotory Compactor**.2008.

ASTM D 6925- 2008 **Standard Test Method for Preparation and Determination of the Relative Density of Hot Mix Asphalt (HMA) Specimens by Means of the Superpave Gyrotory Compactor**, 2009.

ASTM D6373: **Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder**. West Conshohocken, PA, 2015.

AZADFAR, M., Structural characterization of lignin: A potential source of antioxidants guaiacol and 4-vinylguaiacol.International, *Journal of Biological Macromolecules* 58–66, 2015.

AZARHOOSH, A. R., NEJAD, F. M., & KHODAI, 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., Anderson, D.A., Strategic Highway Research Program Binder Rheological Parameters: Background and Comparison with Conventional Properties. In *Transportation Research Record* 1488, TRB, National Research Council, Washington, D.C., 32–39, 1995.

BAHIA, H.U., HANSON, D.I., ZENG, M., ZHAIN, H., KHATRI, M.A. & ANDERSON, M.R. NCHRP Report 459, **Characterization of modified asphalt binders in superpave mix design**. Prepared for the National Cooperative Highway Research Program., 2010.

BASTOS, J. B. S.; BORGES, R. L.; SOARES, J. B.; KLINSKY, L. M. G. Avaliação em laboratório e em campo da deformação permanente de pavimentos asfálticos do Ceará e de São Paulo. 2015. *Transportes*, v. 23, n. 3, p. 44-55, 2015.

BASUENY, A., CARTER, A., PERRATON, D., et al., "Laboratory Evaluation of Complex Modulus and Fatigue Resistance of Asphalt Mixtures with RAP", In: **8th RILEM International Symposium on Testing and Characterization of Sustainable and Innovative Bituminous Materials**. v. 11, 2015.

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., MOTTA, L. M. G., CERATTI J. A. P., SOARES J. B. **Pavimentação Asfáltica: formação básica para engenheiros**. 1ed. Rio de Janeiro: ABEDA, 2007. 501p.

BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M. G.; CERATTI, J. A. P. & SOARES, J. B., **Pavimentação Asfáltica – Formação Básica para Engenheiros**. Ed. ABEDA, 1^a. Edição, Rio de Janeiro, RJ, 504 p., 2008.

BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M. G.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B. **Pavimentação Asfáltica: Formação Básica para Engenheiros**. Rio de Janeiro: PETROBRAS: ABEDA, 2010.

BES, K.; SEMÕES, J. S.; SILVA, C. F. L.; SILVA, S. D. A. Extraction and characterization of lignin from the pre-treatment of biomass for 2nd generation ethanol production. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 24 n. 1, p 55-60, Rio de Janeiro, 2019.

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.

BOWERS, B. F., HUANG, B., SHU, X., MILLER, B. C. "Investigation of Reclaimed Asphalt Pavement blending efficiency through GPC and FTIR", *Construction and Building Materials*, v. 50, pp. 517–523, 2014.

BRINGEL, R. M.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B. Análise da susceptibilidade térmica de ligantes asfálticos através da energia de ativação de fluxo. **Transportes**, v. 17, n. 1, p. 46-52, 2009.

BROWN, E. R., KANDHAL, P. S., ROBERTS, F. L., KIM, Y. R., LEE, D., KENNDY, T. W. **Hot mix asphalt materials, mixture desing, and construction**. 3 ed. NAPA Reserch and Education Foundation. Lanham, Maryland, 2010. 720 p.

BUDNY, J. **Avaliação do comportamento mecânico de misturas asfálticas mornas**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

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

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. C. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artliber editora., São Paulo, 2004, 448p.

CANILHA, L. ; CARVALHO, W. ; FELIPE, M.G.A. ; ALMEIDA e SILVA, J.B. ; GIULIETTI, M. . Ethanol production from sugarcane bagasse hydrolysate using *Pichia stipitis*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 161, p. 84-92, 2010.

CAO, W-D; S-T Liu e H-L Mao. Experimental Study on Polyphosphoric Acid (PPA) Modified Asphalt Binders. **Advanced Materials Research**, v. 152-153, p. 288-294. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.152-153.288, 2011.

CAVALCANTE, F. P., **Efeito da adição dos óleos de ricinus communis e linus asitatissimom nas propriedades reológicas do cimento asfáltico de petróleo puro e modificado**. Tese de doutorado – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2016.

CAVALCANTI, L. S. **Efeito de alguns modificadores de ligantes na vida de fadiga e deformação permanente de misturas asfálticas**. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. COPPE-Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

CHEN, H.; XU, Q.; CHEN, S.; ZHANG, Z. Evaluation and design of fiber- reinforced asphalt mixtures. **Journal of Materials and Design**. Vol. 30, pp. 2595-2603, 2010.

CHEN, M., LENG, B., WU, S., SANG, Y. "Physical, chemical and rheological properties of waste edible vegetable oil rejuvenated asphalt binders". **Construction and Building Materials**, v. 66, pp. 286–298, 2014.

CHOI, Y. T and KIM, Y. R. "Development of characterisation models for incremental permanent deformation model for asphalt concrete in confined compression", **Road Materials**. Pavement Des., vol14, pp 266–288, 2013.

CHOWDHURY, A.; BUTTON, J.W., A Review of Warm Mix Asphalt, Texas A&M University System, EUA, 2008, **Construction and Building Materials** < <https://www.journals.elsevier.com/construction-and-building-materials>> acessado em maio de 2018.

CNT. (2016). Pesquisa CNT de rodovias - **Relatório gerencial**. Confederação Nacional de Transportes, Brasília, DF, 396 p., 2016.

COLODETTE, J. L; GOMES, F. J. B. **Branqueamento de polpa celulósica - Da produção da polpa marrom ao produto acabado**. 1. ed. Viçosa: Editora UFV, 816p., 2015.

COMINSKY, R. J. ; KILLINGSWORTH, B. M ; ANDERSON, R. M. ; ANDERSON, D. A ; CROCKFORD, W. W. **Quality control and acceptance of SUPERPAVE – designed hot mix asphalt**. National Cooperative Highway Research Program, report 409, p. 1-26. 1998.

COUTINHO, R. P., FREIRE, R. A., CASTELO BRANCO, V. T. F., et al., Identificação do comportamento viscoelástico não-linear e do dano em misturas asfálticas utilizando testes de varredura de tensão. **Revista Transportes**, v. 19, n. 3, pp. 35-41, 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'ANGELO, J. **Multi-Stress Creep and Recovery Test Method a New Specification**. Association of Modified Asphalt Producers Annual Conference. Austin, EUA, 2008.

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.

DANTAS NETO, S. A.; FARIAS, M. M.; PAIS, J. C. **Comportamento mecânico de misturas asfálticas de graduação descontínua (Gap Graded)**. In: REUNIÃO DE PAVIMENTAÇÃO URBANA. 13., 2006, Maceió. Anais... Maceió, 2006.

DANTAS, L. N., **Estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos**. Tese de Doutorado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2018 fls, 2015.

DAVID, D. **Misturas asfálticas recicladas a frio: estudo em laboratório utilizando emulsão e agente de reciclagem emulsinado**, Dissertação – Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2006.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRA-ESTRUTURA E TRANSPORTE DNIT - **ME 084/95** – Agregado miúdo - determinação da densidade real. Rio de Janeiro, 1995.

_____DNIT - ME 138/94 - **Misturas betuminosas - determinação da resistência à tração por compressão diametral**. Rio de Janeiro, 1994.

_____DNIT – Departamento Nacional de Infraestrutura e Transportes, ME 081/98. **Agregados – Determinação da absorção e da densidade de agregado graúdo**. Rio de Janeiro, 1998.

_____DNIT – Departamento Nacional de Infraestrutura e Transportes, ME 083/98. **Agregados – Análise Granulométrica**. Rio de Janeiro, 1998.

_____DNIT – Departamento Nacional de Infraestrutura e Transportes, ME 131/2010. **Determinação do Ponto de Amolecimento- método Anel e Bola**. Rio de Janeiro, 1998.

_____DNIT – Departamento Nacional de Infraestrutura e Transportes, ME 135/2010. **Determinação do Módulo de Resiliência**. Rio de Janeiro, 1998.

_____DNIT – Departamento Nacional de Infraestrutura e Transportes, ME 138/94. **Misturas betuminosas – Determinação da resistência à tração por compressão diametral**. Rio de Janeiro, 1994.

_____DNIT – Departamento Nacional de Infraestrutura e Transportes, ME 155/2010. **Determinação da Penetração**. Rio de Janeiro, 1998.

_____DNIT – Departamento Nacional de Infraestrutura e Transportes, ME 095/2006. **Cimentos asfálticos de petróleo - Especificação de material**, Rio de Janeiro, 2006.

____DNIT – Departamento Nacional de Infraestrutura e Transportes, ES 385/1999. **Pavimentação - concreto asfáltico com asfalto polímero**, Rio de Janeiro, 1999.

____DNIT – Departamento Nacional de Infraestrutura e Transportes, ES 031/2006. **Pavimentos flexíveis - Concreto asfáltico - Especificação de serviço**, Rio de Janeiro, 2006.

____DNIT – Departamento Nacional de Infraestrutura e Transportes, ES 385/1999. Pavimentação - concreto asfáltico com asfalto polímero, Rio de Janeiro, 1999.

____DNIT – Departamento Nacional de Infraestrutura e Transportes, EM 095/2006. Cimentos Asfálticos de Petróleo – Especificação de material, Rio de Janeiro, 2006.

DI BENEDETTO, H., OLARD, F., SAUZÉAT, C., et al., Linear Viscoelastic Behaviour of Bituminous Materials: from binders to mixes. **Road Materials and Pavements Design**. Departement Génie Civil et Bâtiment, Ecole Nationale des TPE (ENTPE), 41p, 2004.

DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p.259-276, 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. **Transportes**, v. 20, n. 2, p. 15–22, 2012.

EAPA - European Asphalt Pavement Association. EAPA position paper - **Arguments to Stimulate the Government to Promote Asphalt Reuse and Recycling**. Bruxelas, Bélgica, 2008.

EL BEZE, L. (2008). **Recyclage à chaud des agregats d'enrobés bitumineux: Identification de traceurs d'homogénéité du mélange entre bitume vieilli et bitume neuf d'apport**. Tese de Doutorado, COPPE, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, Marselha, França, 2008.

EL BEZE, L. RECYCLAGE À CHAUD DES AGREGATS D'ENROBES BITUMINEUX: Identification de Traceurs D'Homogénéité du Mélange 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.

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

FAYZRAKHMANOVA, G. M., ZABELKIN, S. A., GRACHEV, A. N., AND BASHKIROV, V. N., Study of the Properties of a Composite Asphalt Binder Using Liquid Products of Wood Fast Pyrolysis. **Polymer Science**, Series D, Vol. 9, No. 2, pp. 181–184, 2015.

FERNANDES, D. M. **Estudo da Estabilidade Térmica de Blendas de Poli (Álcool Vinílico) /Lignina Modificada**. Tese - Universidade Estadual de Maringá - Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, 2005.

FERNÁNDEZ-GÓMEZ WD, RONDÓN QUINTANA H, REYES LIZCANO F., A review of asphalt and asphalt mixture aging., **Ingeniería e Investigación**, v. 33, p. 5-12, 2013.

FU, Z., DANG, Y., GUO, B., HUANG, T., Laboratory investigation on the properties of asphalt mixtures modified with double-adding admixtures and sensitivity analysis. **Journal of traffic and transportation engineering** (english edition); 3 (5):412 e 42, 2016.

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.

GAMA, D. A.; ROSA, J. M.; DE MELO, T. J. A.; RODRIGUES, J. K. G. Rheological studies of asphalt modified with elastomeric polymer. **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 290–295, 2016.

GAMBARATO, B. C. **Isolamento e caracterização de ligninas de palha de cana-de-açúcar**, Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial , Universidade de São Paulo), 111 fls, 2014.

GENNESSEAU, M. M. L. **Avaliação da Durabilidade de Misturas Asfálticas a Quente e Mornas Contendo Material Asfáltico Fresado**. Tese de Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2015.

GOLALIPOUR, A. **Modification of Multiple Stress Creep and Recovery Test Procedure and Usage in Specification**. Thesis of master o science, Uniwversity of Wisconsin, Madison, 106 p., 2011.

GUERN, M. L., CHAILLEUX, E., FARCAS, F., DREESSEN, S., MABILLE, I., "Physico-chemical analysis of 5 bitumens: Identification of chemical species and molecular organization before after aging", *Fuel*, v. 89, pp. 3330-3339, 2010.

HANZ, A. J.; Faheem, A.; Mahmoud, E.; Bahia, H. U. Measuring effects of warmmix additives use of newly developed asphalt binder lubricity test for the dynamic shear rheometer. In: Transportation Research Record: *Journal of the Transportation Research Board*, N°. 2180, Transportation Research Board of the National Academies, Washington, D.C, 2010.

HASAN, M. M., BAIRGI, B. K., FAISAL, H. M., RAHMAN, A. S. M, TAREFDER, R. (2017). Evaluation of fatigue life of asphalt concrete from dynamic modulus test. Proceedings of the ASME 2017.

HASSANI, A.; FAKHIM, B.; GHODDOUSI, P. The Influence of Graphene Oxide on Mechanical Properties and Durability Increase of Concrete Pavement. *International Journal of Transportation Engineering*, vol 2, 2014.

HENRIKSSON, G. Wood Chemistry and Wood Bototechnology. Stockholm: De Gruyter, v1, p. 102-120, 2009

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.

JASSO, M.; HAMPL, R.; VACIN, O.; BAKOS, D.; STASTNA, J.; ZANZOTTO, L. Rheology of conventional asphalt modified with SBS, Elyaloy and polyphosphoric acid. *Fuel Processing Technology*, 2015.

JAVID, M.A. Effect of polymer modification on rheological properties of asphalt. *Journal of Civil Engineering Research*, v. 6, n. 3, p. 55-60. 2016.

JOFFRES, B.; LORENTZ, C.; VIDALIE, M.; LAURENTI, D.; QUOINEAUD, A. A.; CHARON, N.; DAUDIN, A.; QUIGNARD, A.; GEANTET, C. Catalytic hydroconversion of wheat straw soda lignin: Characterization of the products and the lignin residue. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 145, p. 167-176, 2014.

JÚNIOR, LONGUE, 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.

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

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

KARAMI, M., NIKRAZ, H., SEBAYANG, S., IRIANTI, L., Laboratory experiment on resilient modulus of BRA modified asphalt mixtures. ***International Journal of Pavement Research and Technology***, 2017.

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.

KLENZENDORF, J. B., CHARBENEAU, R., ECK, B. e BARRETT, M. Measurement and Modeling of Hydraulic Characteristics of Permeable Friction Course (PFC). ***American Society of Civil Engineers***, p.1-11, 2011.

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.

KRUTOV, S. M. Lignin wastes: past, present and future. ***Russian Journal of General Chemistry***, v. 84, n.13, p. 2632-2642,2014.

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.

LAVASANI, M.; NAMIN, M. L.; FARTASH, H. Experimental investigation on mineral and organic fibers effect on resilient modulus and dynamic creep of stone matrix asphalt and continuous graded mixtures in three temperature levels. ***Construction and Building Materials***, v. 95, p. 232-242, 2015.

LEAL, Cláudio Luiz Dias. ***Aproveitamento do bagaço de cana de açúcar em misturas asfálticas***. 2013. 219f. Tese de Doutorado em Tecnologia da Construção, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2013.

LEITE, L. F. M. FILHO, L. R. S.; ASSUMPÇÃO, D. F.; NASCIMENTO, L. A. H.; MARTINS, A. T.; CRAVO, M. C. C. ***Composição e processo de preparação de ligante asfáltico modificado por cera de origem natural***. Brasil. PI0901484-5 A2, 2011.

LEITE, L. F.M., BITTENCOURT, C. P., NASCIMENTO, L. A. H. Efeito do ácido polifosfórico no desempenho dos ligantes rodoviários. In: **XVIII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes**. Florianópolis, 2004.

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**, v. 145, n. 1, p. 42-82, 2009.

LI JINGJING. **Isolation of Lignin from Wood, Saimaa University of Applied Sciences**, Imatra; Unit of Technology, Degree Programme in Paper Technology; Bachelor's Thesis, 2011

LI, X., & GIBSON, N. **Comparison of asphalt mixture performance tester fatigue characteristics with full scale pavement cracking for recycled and warm mix asphalts**. Washington, DC: Transportation Research Board Compendium. 2016

LI, X., SHAN, L., TAN, Y., Analysis of different indices for high- and low temperature properties of asphalt binder, **Construction and Building Materials**, v. 83, p. 70-76, 2015.

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

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, M.C. **Degradação Físico-Química e Mineralógica de Maciços junto às Boçorocas**. Tese de Doutorado em Geotecnia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, FT, UnB, Brasília, DF, 346 p., 2003.

LINO, A. G. **Composição química estrutural da lignina e lipídios do bagaço e palha de cana-de-açúcar**, Tese de Doutorado em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, 108 fls, Minas Gerais, 2015.

LU, X., ISACSSON, U., Artificial aging of polymer modified bitumens, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76(12), p. 1811–1824, 2000.

LUCENA, L. C. F. L.; SILVEIRA, I. V.; COSTA, D. B. Avaliação de ligantes asfálticos modificados com óleo da Moringa Oleífera Lam para uso em misturas mornas. *Revista Matéria*, Brasil, v. 21, n. 01, p. 72-82, 2016.

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.

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

MAGALHÃES, SIDCLEI TEIXEIRA. **Misturas asfálticas de módulo elevado para pavimentos de alto desempenho**. 2004. 188f. Trabalho de conclusão de curso (Dissertação) – Mestrado em Ciências em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MALX, WUSP e HUANG J. F. Investigation of chemical properties by NMR during the laboratory aging of asphalt, In: *Journal of Wuhan University of Technology*, v. 32, pp. 43-46, 2010

MARQUES, Geraldo Luciano de Oliveira. **Utilização do módulo de resiliência como critério de dosagem de mistura asfáltica; efeito da compactação por impacto e giratória**. 2004. 461f, (Tese) – Doutorado em Ciências em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MARTINEZ, JUAN GABRIEL BASTIDAS. **Asfaltos e Misturas Modificadas com Materiais Alternativos**, Tese de Doutorado em Geotecnia - Universidade de Brasília, fls 217, 2017.

MARTINS, CLÁUDIA ROCHA; LOPES, WILSON ARAÚJO; ANDRADE, JAILSON BITTENCOURT DE. Solubilidade das Substâncias Orgânica, *Química Nova*, Vol. 36, No. 8, 1248-1255, 2013.

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.

MEDINA, J.; MOTTA, L. M. G. **Mecânica dos Pavimentos**, Rio de Janeiro. Editora Interciência, 2015.

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.

MICHALICA, P., KAZATCHKOV, I. B., STASTNA, J., ZANZOTOO, L., "Relationship between chemical and rheological properties of two asphalts of different origins", *Fuel*, v. 87, pp. 3247-3253, 2008.

MILÉO, P. C. ***Aplicações da celulose de palha de cana-de-açúcar: obtenção de derivados partindo de celulose branqueada e de biocompósitos com poliuretana a partir de óleo de mamona (Ricinus communis L.)***. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola de Engenharia de Lorena – USP, Lorena, 2011.

MOLINA, D. V., URIBE, U. N., MURGICH, J. "Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils", *Fuel*, v. 89, pp. 185–192, 2010.

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.

MORALES, M. G; PORTAL, P.; NAVARRO, J.; BOZA, M. F.; GONZÁLEZ, N.; GONZÁLEZ, O.; MUÑOZ, M. E., Viscous Properties and Microstructure of Recycled EVA Modified Bitumen, *Fuel*, v.83, p.31,38, 2004.

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.

MOTTA, R. S. ***Estudo de misturas asfálticas mornas em revestimentos de pavimentos para redução de emissões de poluentes e de consumo energético***. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, Brasil, 2011.

MOURA, E., ***Estudo de Deformação Permanente em Trilha de Roda de Misturas Asfálticas em Pista e em Laboratório***, Tese (Doutorado em Engenharia de Transportes), Universidade de São Paulo, 299 fls, São Paulo, 2010.

MUNERA, J.C.; OSSA, E.A. Polymer modified bitumen: Optimization and selection. **Materials and Design**, v. 62, p. 91-97. 2014.

NAHAR, S. N., DILLINGH, B., ERKENS, S., SCHMETS, A. J. M., FISCHER, H. R., SCARPAS, A., SCHITTER, G., "Is Atomic Force Microscopy suited as Tool for fast Screening of Bituminous Materials An Inter-laboratory Comparison Study", **92nd Annual Meeting of the Transportation of Research Board**, Washington, D. C., USA, 13-17 January 2013

NASCIMENTO, R. A. A. **Caracterização da lignina de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor: Identificação dos compostos de degradação e reações envolvidas**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências). Escola de Engenharia de Lorena - USP. Lorena. 2007.

NASCIMENTO, L.A.H. **Nova Abordagem da Dosagem de Misturas Asfálticas Densas com Uso do Compactador Giratório e Foco na Deformação Permanente**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

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.

NASCIMENTO, THALITA CRISTINA BRITO; FAXINA, ADALBERTO LEANDRO. Avaliação dos efeitos da radiação ultravioleta sobre propriedades reológicas de ligantes asfálticos modificados com PPA e copolímeros SBS e SBR. **Transportes**, v. 25, p. 73, Rio de Janeiro, 2017.

NAVARRO, F. J.; PARTAL, P.; GARCÍA-MORALES, M. MARTÍNEZ-BOZA, F.; GALLEGOS, C. Bitumen modification with a low-molecular-weight reactive isocyanate-terminated. **Fuel**, v. 86, p. 2291 – 2299, 2007.

NAVARRO, F.J.; PARTAL, P.; GARCÍA-MORALES, M.; MARTÍN-ALFONSO, M.J.; MARTÍNEZ-BOZA, F.; GALLEGOS, C.; BORDADO, J.C.M.; DIOGO, A.C. Bitumen modification with reactive and non-reactive (virgin and recycled) polymers: A comparative analysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, p. 458-464. 2009.

NEVES FILHO, Cláudio Luiz Dubeux. **Avaliação laboratorial de misturas asfálticas SMA produzidas com ligante asfalto-borracha**. 2004. 80 f., Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

NEWCOMB, D. *An introduction to warm-mix asphalt*. Lanham: National Asphalt Pavement Association, 2006

NICÁCIO, C. C.; AMORIM, E. F. *Análise da incorporação de resíduos de pneus em um cimento asfáltico de petróleo (CAP 50-70) através de ensaios de caracterização tecnológica*. Instituto Federal de Mato Grosso – IFMT, Cuiabá, 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.

OLIVEIRA, F. C.; GONÇALVES, A. R. Oxidized sugarcane bagasse and coffee husk lignin as compatibilizing agent for natural fiber reinforced thermoplastic composites. In: EUROPEAN BIOMASS CONFERENCE AND EXHIBITION (EU BC&E 2013), 21, *Proceedings*, p. 1570-1577, 2013.

ORANGE, G.; DUPUIS, D.; MARTIN, J. V. Chemical Modification of Bitumen Through Polyphosphoric Acid: properties-microstructure Relationship. In: *3rd Eurasphalt & Eurobitume Congress*, Viena, p. 733-745, 2004.

OTTO, G. G., *Misturas Asfálticas Mornas – Verificação da Fadiga e do Módulo Complexo*, Dissertação M.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

PAMPLONA, T.; NUÑEZ, Y. M. J. FAXINA, L. A. Desenvolvimentos recentes em ensaios de fadiga em ligantes asfálticos. *Revista Transportes*, v. 22, n. 2237–1346, p. 12–25, 2014.

PÉREZ, Y. A. G. *Avaliação do desempenho mecânico e reológico de misturas asfálticas mornas*. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, 326 fls, Florianópolis, SC, Brasil, 2013.

PESSOA, FRANCISCO HÉLIO CAITANO. *Avaliações funcional e estrutural de trechos de rodovias no distrito federal construídos com diferentes materiais*. 2012, 210 fls, Tese (Doutorado em Geotecnia), Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2012.

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.

PIZZORNO, B. S., DOURADO, E.R., LEITE, L.M., SIMÃO, R.A. "Solvent Effect on the Morphology of the Bee - Structure Observed by Atomic Force Microscopy on Bitumen Sample" **Materials Research**. v. 17, pp. 1157-1161, 2014.

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**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Campina Grande, PB, Brasil, 2016

POULIKAKOS, L. D., SANTOS, S., BUENO, M. KUENTZEL, S., HUGENER, M., PARTL, M. N., "Influence of short and long term aging on chemical, microstructural and macro-mechanical properties of recycled asphalt mixtures", **Construction and Building Materials**, v.51, pp. 414-423, 2014.

POURTAHMASB M.S., KARIM,M.R., SHAMSHIRBAND, S., Resilient modulus prediction of asphalt mixtures containing Recycled Concrete Aggregate using an adaptive neurofuzzy methodology, **Construction Building Materials**,82 257-263, 2015.

PYE, E. K. **Industrial lignin production and applications**. In: KAMM, B GRUBER, P. R.; KAMM, M. (Ed.). Biorefineries: Industrial processes and products. Weinheim: WILEY-VCH, 2008.

QIN, Q., SHABRON, J. F., BOYSEN, R. B., FARRAAR, M. J., "Field aging effect on chemistry and rheology of asphalt binders and rheological predictions for field aging", **Fuel**, v. 121, pp. 86-94, 2014.

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

RONDÓN, H.A.Q. & REYES, F.A.L. **Pavimentos, materiales, construcción y diseño**. ECOE EDICIONES, Bogota, Colombia, 1 vol., 608 p., 2015.

SAFIDDIUN, M., TIGHÉ, S. L. ISLAM, R. (2013). Evaluation of stiffness to predict fatigue life of hot mix Asphalt – A Canadian case study. **3rd specialty conference on material engineering & applied mechanics**. Montreal, Québec.

SANCHEZ-MINERO, F., ANCHEYTA, J., SILVA-OLIVER, G., FLORES-VALLE, S. "Predicting SARA composition of crude oil by means of NMR". **Fuel**, v. 110, pp. 318–321, 2013

SANTOS, K.P.; LUCENA, A.E.F.L.; LUCENA, L.C.F.L.; SILVA, J.A.A.; COSTA, S.C.F.E. Estudo da incorporação de argilas montmorilonitas em cimentos asfálticos de petróleo. **Matéria** (UFRJ), vol. 20, p. 501-513, 2015.

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.

SHELL, **The Shell bitumen handbook**, 5th edition, Cambridge, England, 2003.

SHULGA, O; MALDONADO, R.; LEWANDOWS, L.; ROMAGOSA, L. Application of Polyphosphoric Acid for HMA Modification. Us and European Experience. **5th Eurasphalt & Eurobitume Congress**, Istanbul, June 13 – 15th, 2012.

SIERRA, R.; SMITH, A.; GRANDA, C.; HOLTZAPPLE, M.T. Producing fuels and chemicals from lignocellulosic biomass. **Chemical Engineering Progress**, v. 104, p. S10–S18, 2008.

SILVA, J. A. A. **Utilização do Politereftalato de etileno (PET) em misturas asfálticas**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2015.

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.

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

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

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.

SMOLARSKY, N. High-Value Opportunities For Lignin: Unlocking Its Potential. Paris, Frost & Sullivan, 2012. 15 p. SOUSA-AGUIAR, E.; APPEL, L.; ZONETTI, P. ET AL. Some important catalytic challenges in the bioethanol integrated biorefinery. **Catalysis Today**, v. 234, p. 13-23, 2014.

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.

SOUSA-AGUIAR, E.F.; APPEL, L.G.; ZONETTI, P.C.; FRAGA, A.C. Some important catalytic challenges in the bioethanol integrated biorefinery. **Catalysis Today**, v. 234, p. 13-23. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.cattod.2014.02.016>., 2014

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.

SPECHT, L. P., BABADOPULOS, L. F. A. L., DI BENEDETTO, H., et al., "Application of the theory of viscoelasticity to evaluate the resilient modulus test in asphalt mixes", **Construction and Building Materials**, v. 149, pp.648-658, 2017.

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.

THODESEN, C.; SHATANAWI, K.; AMIRKHANIAN, S., Effect of crumb rubber characteristics on crumb rubber modified (CRM) binder viscosity. **Construction and Building Materials**, 2008.

VANDERGHM, C. Impact of formic/acetic acid and ammonia pre-treatments on chemical structure and physico-chemical properties on Miscanthus giganteus lignin. **Polymer Degradation and Stability**, v.96, 2011.

VILLACORTA, F. L., VILLEGAS, R. E. V., MOYA, J. P. A., DELGADO, J. S., SALAZAR, L. G. L., "Effect of aging on rheological, chemical and thermodynamic properties of asphalt components", **93rd Annual Meeting of the Transportation of Research Board**, Washington, D. C., USA, 12-16 January 2014.

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

WILDA, P.J., HUIJGENA, W.J.J.; HEERESB H. J., Pyrolysis of wheat straw-derived organosolv lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 93 95–103, 2012.

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

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

WILLIAMS, R., **Using lignin as an asphalt antioxidant**. Center for Transportation Research and Education, 2008.

WITCZACK, M. W., KALOUSH, K., PELLINEN, T., EL-BASYOUNY, M., VON QUINTUS, H. (2002). Simple Performance Test For Superpave Mix Design. (Report No. 465). Washington, DC: National Cooperative Highway Research Program.

XIAO, F.; AMIRKHANIAN, S.; WANG, H.; HAO, P. Rheological property investigations for polymer and polyphosphoric acid modified asphalt binders at high temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 64, p. 316–323, 2014.

XINJUN, L.; TIMOTHY, C.; GERALD, H.; JOHNSON, E. N.; GIBSON, N.; KUTAI, M. E. Laboratory Evaluation of Asphalt Binders and Mixtures Containing Polyphosphoric Acid. **Asphalt Materials and Mixtures**, vol. 4, p.47-56, 2011.

XU, G., WANG, H., ZHU, H., Rheological properties and anti-aging performance of asphalt binder modified with wood lignin. **Construction Building Materials**, 151, 801-808, 2017.

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.
- YAO JI, H.; Z. SUO; Z. YOU; H. LI; S. XU; L. SUN. Effectiveness of Vegetable Oils as Rejuvenators for Aged Asphalt Binders. **Journal of Materials in Civil Engineering**, D4016003, 2016.
- YILDIRIM, Y. Polymer modified asphalt binders. **Construction and Building Materials**, 2007.
- YU, J., ZENG, X., WU, S., et al. "Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts, Elsevier", **Materials Science and Engineering**, v.447, n. 1-2, pp. 233-238, 2006.
- YUSOFF, N. I., CHAILLEUX, E., AIREY, G. D., "A Comparative Study of the Influence on shift Factor Equations on Master Curve Construction", **International Journal of Pavement Research and Technology**, v. 4, n. 6. Nov., 2011.
- ZAKZESKI, J., BRUIJNINCX, P. C. A.; JONGERIUS, A.; WECKHUYSEN, B.M.. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3552-3599, 2010.
- ZARGAR, M.; AHMADINIA, E.; ASLI, H.; KARIM, M. R. Investigation of the possibility of using waste cooking oil as a rejuvenating agent for aged bitumen. **Journal of Hazardous Materials**. Malaysia. p. 254-258, 2015.
- ZEGARA, J.R.E. **Avaliação de misturas produzidas com ligantes asfálticos peruanos convencional pen 60/70 e modificados por polímero SBS I 60/60 e PG 76-22**. Dissertação de Mestrado, USP, São Carlos, SP, 264 p., 2007.
- ZHANG, H. L., YU, J. Y., FENG, Z. G., XUE, L. H, WU, S. P., "Effect of aging on the morphology of bitumen by atomic force microscopy", **Journal of Microscopy**, v. 246, pp. 11-19, 2012.
- ZHANG, J.; ALVAREZ, A. E.; LEE, S. I.; TORRES, A.; WALUBITA, L. Comparison of flow number, dynamic modulus, and repeated load tests for evaluation of HMA permanent deformation. **Construction and Building Materials**, v. 44, p.391-398, 2013.
- 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.

ZHAO, S., HUANG, B., SHU, X., JIA, X., & WOODS, M. Laboratory performance evaluation of warm-mix asphalt containing high percentages of reclaimed asphalt pavement. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2294, 98–105. 2012.

ZHU, J., BIRGISSON, B., KRINGOS, N. Polymer Modification of Bitumen: Advances and Challenges, *European Polymer Journal*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.00>, 2014.

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