

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Rafael Antônio de Lima Neto

**UTILIZAÇÃO DA LIGNINA COMO ADITIVO ANTIENVELHECIMENTO EM
LIGANTES ASFÁLTICOS**

Belo Horizonte

2022

Rafael Antônio de Lima Neto

**UTILIZAÇÃO DA LIGNINA COMO ADITIVO ANTIENVELHECIMENTO EM
LIGANTES ASFÁLTICOS**

Versão Final

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Engenharia de Corrosão e Engenharia de Superfícies

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins

Coorientador: Prof. Dr. Getúlio Francisco Manoel

Belo Horizonte

2022

L732u

Lima Neto, Rafael Antônio de.

Utilização da lignina como aditivo antienvhecimento em ligantes asfálticos [recurso eletrônico] / Rafael Antônio de Lima Neto. - 2022. 1 recurso online (77 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.

Coorientador: Getúlio Francisco Manoel.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 70-77.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Lignina - Teses.
3. Asfalto - Envelhecimento - Teses. I. Lins, Vanessa de Freitas Cunha.
II. Manoel, Getúlio Francisco. III. Universidade Federal de Minas Gerais.
Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"UTILIZAÇÃO DA LIGNINA COMO ADITIVO ANTIENVELHECIMENTO EM LIGANTES ASFÁLTICOS"

Rafael Antônio de Lima Neto

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

291ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 25 DE FEVEREIRO DE 2022 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 25/02/2022, às 18:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Cardoso, Professor do Magistério Superior**, em 25/02/2022, às 18:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria de Fátima Amazonas de Sá Araújo, Usuário Externo**, em 25/02/2022, às 19:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Getúlio Francisco Manoel, Usuário Externo**, em 04/03/2022, às 20:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1242910** e o código CRC **67C79D82**.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, aos meus pais, que me apoiaram de todas as formas possíveis durante essa jornada e foram extremamente compreensíveis durante todo o tempo.

À minha orientadora, prof.^a Vanessa, não só pela orientação e o direcionamento, mas por toda a paciência, cuidado, incentivo e por acreditar em mim.

Ao meu coorientador, prof. Getúlio, um dos maiores responsáveis para que esse trabalho fosse possível, e que dedicou tanto do seu tempo e sua atenção, mesmo em momentos difíceis de pandemia.

À Fátima, que sempre com muito conhecimento e boa vontade, agregou em diversas maneiras para o trabalho.

Às empresas Solocap, Suzano e Emam pelo auxílio com as matérias-primas para a execução do trabalho.

À Invepar/Via 040, que disponibilizou tempo e recursos fundamentais para esse projeto.

À Larisse e ao laboratório de Biotecnologia da UFRRJ por toda a ajuda com matérias-primas e conhecimento.

Aos colegas do Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudo concedida.

Aos meus dois irmãos, aos meus amigos.

E ao Bruno.

Resumo

Um dos grandes problemas de infraestrutura do Brasil trata-se da qualidade da pavimentação asfáltica. O país é extremamente dependente do transporte rodoviário e é um dos maiores do mundo em extensão territorial, possuindo, portanto, uma das mais extensas malhas rodoviárias. Um estudo de grande interesse para a economia do país e para a segurança e conforto da população é baseado na pesquisa de novos aditivos que possam aprimorar as propriedades do asfalto, reduzindo o seu envelhecimento e tornando-o mais resistente frente o tráfego intenso e as intempéries. A lignina é um subproduto da indústria de papel e celulose que, além de abundante, ainda é bastante subutilizada e vem sendo testada como um modificador dos ligantes asfálticos em trabalhos ao redor de todo o mundo, em função de suas propriedades antioxidantes. A oxidação, juntamente com a exposição à radiação ultravioleta solar, é um dos fatores que mais contribui para o envelhecimento e degradação do pavimento. Este trabalho busca avaliar os efeitos da adição de lignina em diferentes concentrações na consistência e nas propriedades físicas do ligante asfáltico, por meio de ensaios de caracterização, de viscosidade e de recuperação elástica. As amostras produzidas ainda foram submetidas ao envelhecimento em RTFOT, que simula o processo de usinagem, e em câmara de intemperismo, que simula o envelhecimento do pavimento em vida útil, quando submetido à radiação UV, umidade e variações de temperatura. Foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análises reológicas em reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) para buscar compreender os efeitos da lignina na estrutura molecular e nas propriedades elásticas do ligante após os ensaios de envelhecimento. Os ensaios sugeriram um possível efeito benéfico da lignina no processo de oxidação do asfalto e um aumento na elasticidade do material e na resistência às deformações plásticas.

Palavras-chave: Ligantes asfálticos. Lignina Kraft. Envelhecimento. Propriedades Físicas. Reologia.

Abstract

One of the major infrastructure problems in Brazil is related to the quality of the asphaltic pavements. The country is extremely reliant on road transport and since it is one of the largest countries in the world, in relation to territorial extension, it has one of the longest road networks worldwide. A study that is of great interest to the country's economy and for the safety and comfort of the population is based on the research for new additives that can improve the general properties of the asphalt, reducing its ageing and making it a more resistant material in the face of heavy traffic and inclement weather. The lignin is a byproduct of paper and pulp industry that is, in addition to being abundant, still very underused and is has been widely tested as a modifier for asphaltic binders, due to its antioxidant properties. The oxidation, alongside with the exposure to ultraviolet radiation from the sun, is one of the factors that impact the most on the ageing and degradation of the pavement. This work aims to evaluate the effects of lignin addition in different concentrations on the consistency and on the physical properties of the asphaltic binder through characterization, viscosity and elastic recovery tests. The samples produced were submitted to ageing on RTFOT, which simulates the ageing on mixing process, and on weathering chamber, which simulates the ageing during the pavement service life, when exposed to UV radiation, moisture, and temperature variations. After, it was performed analysis with Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and rheological analysis with a dynamic shear rheometer (DSR) to comprehend the effects of lignin in the molecular structure and in the elastic behavior of the binder after the ageing processes. The tests suggested a beneficial effect of the addition of Kraft lignin against asphalt oxidation and it also increased the elasticity of the material and its resistance to plastic deformations.

Keywords: Asphaltic binders. Kraft lignin. Ageing. Physical properties. Rheology.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação do petróleo quanto ao grau API.....	10
Tabela 2: Composição em massa de petróleos ao redor do mundo.....	11
Tabela 3: Análise elementar das quatro frações de um determinado asfalto.....	15
Tabela 4: Forças de interação no CAP pelo modelo da SHRP.....	16
Tabela 5: Mecanismos de envelhecimento do asfalto.....	18
Tabela 6: Principais bandas identificadas no FTIR.....	41
Tabela 7: Caracterização do CAP 50/70.....	44
Tabela 8: Propriedades da Lignina 1 (UFRRJ).....	45
Tabela 9: Propriedades da Lignina 2 (Suzano).....	45
Tabela 10: Valores de solubilidade obtidos para a lignina em cada solvente.....	53
Tabela 11: Índice de Susceptibilidade Térmica das amostras de CAP.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de seção transversal do pavimento.....	7
Figura 2 – Representação esquemática da destilação do petróleo bruto.....	8
Figura 3 – Temperatura de corte na destilação em função do grau API.....	11
Figura 4 – Esquema do método de cromatografia dos SARA.....	12
Figura 5 – Estruturas de hidrocarbonetos saturados do CAP.....	13
Figura 6 – Estruturas aromáticas presentes no CAP.....	13
Figura 7 – Exemplo de estrutura da fração resina.....	14
Figura 8 – Representação esquemática de uma molécula de asfaleno.....	14
Figura 9 – Modelo de estrutura coloidal do CAP, segundo Yen.....	16
Figura 10 – Envelhecimento do ligante durante as fases de sua utilização.....	21
Figura 11 – Representação esquemática da parede celular vegetal e seus três principais constituintes; celulose, hemicelulose e lignina.....	24
Figura 12 – Unidades básicas da lignina.....	25
Figura 13 – Base estrutural da lignina hardwood e suas respectivas unidades básicas.....	26
Figura 14 – Fluxograma com os principais processos de obtenção da lignina.....	28
Figura 15 – Visão simplificada do processo Kraft.....	29
Figura 16 – Estufa de RTFOT e representação esquemática do process.....	34
Figura 17 – Equipamento de penetração.....	35
Figura 18 – Equipamento de teste de ponto de amolecimento.....	36
Figura 19 – Viscosímetro rotacional e representação esquemática do equipamento.....	37
Figura 20 – Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR).....	38
Figura 21 – Esquema de aplicação de tensões na amostra de material.....	38
Figura 22 – Componentes do módulo complexo e relação com o ângulo de fase....	39
Figura 23 – Defasagem entre tensão aplicada e deformação resultante.....	41
Figura 24 – Equipamento de FTIR utilizado para as análises.....	42
Figura 25 – Fluxograma da primeira série de experimentos (a).....	43
Figura 26 – Fluxograma da primeira série de experimentos (b), com adição de um aditivo.....	43
Figura 27 – Fluxograma da segunda série de experimentos, com etapa de fracionamento por solvente.....	44

Figura 28 – Imagens do agregado de lignina no fundo do béquer e grudado em um bastão de vidro.....	52
Figura 29 – Penetração dos ligantes para cada concentração de lignina (1ª série)..	54
Figura 30 – Ponto de amolecimento dos ligantes para cada concentração de lignina (1ª série).....	54
Figura 31 – Penetração nos ligantes para cada concentração de lignina (2ª série)..	54
Figura 32 – Ponto de amolecimento dos ligantes para cada concentração de lignina (2ª série).....	55
Figura 33 – Viscosidade Brookfield dos ligantes com adição de NPA (1ª série).....	57
Figura 34 – Viscosidade Brookfield dos ligantes (2ª série).....	57
Figura 35 – Recuperação elástica dos ligantes (1ª série sem NPA).....	58
Figura 36 – Variação de massa após RTFOT para as amostras de CAP (1ª série)..	60
Figura 37 – Variação de massa após RTFOT para as amostras de CAP (2ª série)..	60
Figura 38 – Ângulo de fase em função da temperatura antes do RTFOT.....	61
Figura 39 – Ângulo de fase em função da temperatura após o RTFOT.....	61
Figura 40 – Módulo complexo ($G^*/\sin \delta$) em função da temperatura antes do RTFOT.....	62
Figura 41 – Módulo complexo ($G^*/\sin \delta$) em função da temperatura após o RTFOT.....	63
Figura 42 – Compilado dos espectros obtidos por FTIR para as amostras envelhecidas.....	64
Figura 43 – Índice de carbonila (áreas relativas) para as amostras de CAP.....	64
Figura 44 – Imagem aproximada do espectro compilado para todas as amostras....	65
Figura 45 – Índice de sulfóxido (áreas relativas) para as amostras de CAP.....	65

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADP	Asfalto Diluído de Petróleo
AMP	Asfalto Modificado por Polímero
ANP	Agência Nacional do Petróleo
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CNT	Confederação Nacional do Transporte
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
DSR	Reômetro de Cisalhamento Dinâmico
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
LAS	Linear Amplitude Sweep
MSCR	Multiple Stress Creep Recovery
NBR	Norma Brasileira
PAV	Pressure Ageing Vessel
RET	Termopolímero Elastomérico Reativo
RTFOT	Rolling Thin Film Oven Test
SBS	Estireno-butadieno-estireno
SHRP	Strategics Highway Research Program
SUPERPAVE	Superior Performance Asphalt Pavement
UV	Ultraviolet

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	17
2.1. OBJETIVO GERAL	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA	18
3.2. CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP)	19
3.2.1. Classificação do CAP	21
3.2.2. Composição do CAP	22
3.2.3. Envelhecimento do CAP	29
3.3. ADITIVOS NO CAP	33
3.3.1. Lignina	36
3.4. ENSAIOS DE ENVELHECIMENTO	45
3.5. ENSAIOS FÍSICOS, QUÍMICOS E REOLÓGICOS	46
4. EXPERIMENTAL	55
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	56
4.2. PREPARO DAS AMOSTRAS	57
4.2.1. Mistura direta	57
4.2.2. Fracionamento por solvente	58
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES	59
4.3.1. Ensaio de Penetração	59
4.3.2. Ponto de Amolecimento	59
4.3.3. Índice de Susceptibilidade Térmica	60
4.3.4. Viscosidade Brookfield	60
4.3.4. Recuperação Elástica	61
4.4. ENVELHECIMENTO DOS LIGANTES	61
4.4.1. RTFOT – Rolling Thin Film Oven Test	61
4.5. ANÁLISE REOLÓGICA DOS LIGANTES	62
4.5.1. Reologia Complexa	62
4.6. ANÁLISE ESTRUTURAL DOS LIGANTES	63
4.6.1. FTIR	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1. PREPARO DAS AMOSTRAS	64
5.2. CARACTERIZAÇÃO	65
5.2.1. Penetração e Ponto de Amolecimento	65
5.2.2. Viscosidade Brookfield	68
5.2.3. Recuperação Elástica	70
5.3. ENVELHECIMENTO	71
5.3.1. RTFOT – Rolling Thin Film Oven Test	71
5.4. ENSAIOS REOLÓGICOS COMPLEXOS	73
5.5. ANÁLISE POR FTIR	75
6. CONCLUSÕES	79
7. REFERÊNCIAS	82

1. INTRODUÇÃO

A qualidade da pavimentação asfáltica é um dos maiores problemas de infraestrutura do Brasil. Ao longo da extensão das rodovias intermunicipais do estado de Minas Gerais (e outras regiões), é possível se observar todos os tipos de defeitos do pavimento: fissuras, trincas, afundamentos, ondulações, escorregamentos, desgastes e buracos (ou panelas). De acordo com a Confederação Nacional do Transporte (CNT), em uma pesquisa de 2019 que avalia toda a malha pavimentada federal e os principais trechos estaduais, 59% das rodovias brasileiras foram avaliadas como regulares, ruins ou péssimas, no estado geral. Em relação ao pavimento, 52,4% foram avaliadas da mesma maneira; 48,1% apresenta deficiência na sinalização e 76,3% possui problemas com a geometria da via (CNT, 2019). Uma rodovia em condições precárias aumenta o custo operacional do transporte, reduz o conforto e a segurança dos passageiros e das cargas, além de poder causar prejuízos ambientais (CNT, 2019).

O transporte rodoviário desempenha um papel muito importante na sociedade e na economia brasileira, uma vez que trata-se da principal alternativa para a movimentação de cargas e pessoas em todo o país (CNT, 2019). Aproximadamente 90% dos passageiros e mais de 60% das cargas circulam no Brasil pela malha rodoviária, que possui uma extensão pavimentada de 213.452,8 km, o que corresponde à 12,4% do total de 1.720.700 quilômetros de extensão (CNT, 2019).

No Brasil, cerca de 95% das estradas pavimentadas são de revestimento asfáltico, que consiste em um conjunto de agregados de origem mineral (pedregulhos, areia, brita, dentre outros) aglutinados por um material ligante. No revestimento asfáltico, principal o ligante é denominado cimento asfáltico de petróleo (CAP), um subproduto da destilação do petróleo e composto basicamente por hidrocarbonetos de fórmulas variadas e que tem a propriedade de ser um adesivo termoviscoplastico, impermeável à água e pouco reativo. A baixa reatividade química a muitos agentes, no entanto, não evita que esse material possa sofrer envelhecimento por oxidação pelo contato com o ar e a água e por outros processos que causam a sua deterioração (Bernucci, et al., 2008).

Neste trabalho, o termo designado como “asfalto” ou “CAP” – Cimento Asfáltico de Petróleo, é o componente oriundo do petróleo destinado a produção de misturas asfálticas para pavimentação. O termo “ligante asfáltico” é referente a uma

variação do CAP para um serviço específico na pavimentação, e pode se tratar de asfalto puro, asfalto modificado por polímero (AMP), asfalto diluído de petróleo (ADP), ou emulsão asfáltica. O termo “pavimento” refere-se à estrutura composta de diversas camadas construída pela engenharia destinada a receber o tráfego, enquanto a parte superior do pavimento, onde há o contato direto com os veículos, é denominada “pista de rolamento”, “capa de rolagem” ou, simplesmente, “revestimento” do pavimento.

A pavimentação asfáltica pode ser comprometida por diversos fatores, e uma grande parte deles está associada à má construção ou aplicação do revestimento, erros de dosagem e mistura, e emprego de materiais de má qualidade (CNT, 2019). Existem ainda fatores ambientais, como incidência da radiação solar, variações de temperatura, umidade e ocorrência de chuvas. Tudo isso, aliado ao excesso de carga (ou à frequência acima do projetado) aplicada ao revestimento pelo tráfego contínuo de veículos e à uma ineficiente manutenção das vias, provocam a deterioração do pavimento. Um dos fatores onde é possível atuarmos a fim de se reduzir o desgaste do asfalto está associado ao envelhecimento do ligante asfáltico. Há muitos mecanismos envolvidos no processo de envelhecimento, porém, existem dois mais relevantes: a perda de componentes voláteis do CAP (compostos saturados e aromáticos) e a reação química do asfalto com o oxigênio do ar (Bernucci et al., 2008).

O asfalto, assim como diversos compostos orgânicos, é afetado pela presença de oxigênio, radiação ultravioleta e variações de temperatura. Esses fatores externos aceleram o seu processo de envelhecimento, causando o seu endurecimento (Hunter et al., 2015). O endurecimento do asfalto pode ser visto como um fator benéfico para as camadas de rolamento do pavimento, por promover o aumento da rigidez do material e sua capacidade de distribuição das cargas aplicadas. Por outro lado, é responsável por causar desgaste e fraturas em sua superfície que, contendo trincas provenientes da redução de sua elasticidade, permitem a penetração de água das chuvas, o que compromete ainda mais a estabilidade do material granular. Em geral, o enrijecimento não projetado do ligante asfáltico acaba por reduzir a vida útil do pavimento.

Nas últimas décadas, têm se intensificado de forma bastante significativa as pesquisas de possíveis aditivos a serem utilizados nas misturas asfálticas, capazes de aprimorar as propriedades do ligante e reduzir o seu envelhecimento. Diversos

materiais vêm sendo testados e apresentando resultados promissores, dentre eles, copolímeros, estireno-butadieno-estireno (SBS), a borracha triturada reciclada de pneu (*crumb rubber*) e o termopolímero elastomérico reativo (RET), que visam reduzir o envelhecimento do ligante agindo sobre o seu comportamento elástico (Manoel, 2015). Alguns compostos inorgânicos também têm sido amplamente utilizados, como o ácido polifosfórico e a cal hidratada, um material já conhecido por suas propriedades *anti-stripping* e outros benefícios ao ligante, como promover um aumento de sua tenacidade e sua resistência à propagação de trincas em baixas temperaturas e à formação de trilhas de roda (Araújo, 2012). Um outro polímero que tem sido estudado mais recentemente e apresentado bons resultados como um aditivo antienvelhecimento por suas propriedades como um antioxidante é a lignina.

A lignina é um dos polímeros orgânicos mais abundantes da Terra, e um dos motivos pelo qual tem sido testada para essa finalidade está no fato de que, em geral, polímeros de origem vegetal possuem estruturas moleculares similares ao betume de petróleo, tornando-se materiais alternativos com potencial para serem aditivos ou modificadores renováveis do asfalto (Wu et al., 2020). Além disso, a lignina é reconhecida como um antioxidante natural em produtos agrícolas, o que torna seu uso ainda mais interessante na pavimentação, uma vez que a oxidação é o maior processo responsável pelo envelhecimento do asfalto (Cravo, 2016). A lignina é um componente da madeira, e subproduto da indústria de papel e celulose, compondo cerca de 20 a 35% da biomassa lignocelulósica, sendo somente menos abundante do que a própria celulose (Azadfar et al., 2014). A indústria de papel e celulose vem buscando cada vez mais alternativas para a comercialização da lignina, que possui um volume de produção acima de 50 milhões toneladas por ano mundialmente, e é ainda altamente subutilizada. Um percentual mínimo é utilizado para beneficiamento de novos produtos, e a grande maioria é queimada como combustível de baixo valor energético (Upton & Kasko, 2015).

O processo de envelhecimento do asfalto se dá em várias fases de sua utilização, incluindo a manipulação no seu processo de mistura, armazenamento, usinagem e aplicação. Suas características físicas, químicas e reológicas sofrem alterações, provocando um aumento na sua consistência. A SUPERPAVE (Superior Performance Asphalt Pavement) é uma especificação americana atribuída pelo Programa de Pesquisa de Rodovias Estratégicas criado pelo Congresso Americano (SHRP – Strategic Highways Research Program) para a construção de pavimentos,

e permite especificar os materiais apropriados para as camadas, e projetar e analisar o desempenho das misturas asfálticas de acordo com as condições do tráfego e temperatura do pavimento. Dentro dessa especificação, dois testes são realizados para se prever e compreender o envelhecimento do ligante asfáltico: o RTFOT (Rolling Thin-Film Oven Test) e o PAV (Pressure Ageing Vessel). O RTFOT consiste, basicamente, de forma simples, em um forno contendo um sistema de injeção de oxigênio, que simularia o envelhecimento de curto prazo que ocorre durante o processo de usinagem, enquanto o PAV trata-se de uma estufa de pressão que reproduz o endurecimento oxidativo ao longo da vida útil do pavimento (Hunter et al., 2015). Ambos os testes, aliados a ensaios de caracterização, reologia e simulações de agentes climáticos (presença de umidade ou água, radiação UV e variações de temperatura), podem fornecer resultados extremamente úteis em relação à durabilidade e ao comportamento da pavimentação asfáltica modificada por aditivos durante a sua aplicação e uso.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo desse trabalho é avaliar os efeitos da adição de lignina Kraft, em diferentes teores, nos ligantes asfálticos em relação às suas propriedades físicas, reológicas e no processo de envelhecimento oxidativo.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a solubilidade da lignina no CAP e em solventes orgânicos selecionados.
- Determinar uma faixa de concentração mais apropriada para adição de lignina no ligante.
- Compreender o efeito da adição de lignina nas características físicas dos ligantes por técnicas de caracterização do CAP.
- Estudar o envelhecimento dos ligantes em situações similares às de usinagem por meio dos ensaios de RTFOT.
- Compreender o efeito da adição de lignina no envelhecimento dos ligantes pela análise do comportamento reológico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA

De acordo com a CNT, o pavimento é definido como uma estrutura composta por camadas sobrepostas, de diferentes materiais, que atendam estrutural e operacionalmente ao tráfego, de forma durável e ao mínimo custo possível, devendo-se considerar diferentes horizontes de tempo para execução de serviços de manutenção preventiva, corretiva e de reabilitação. Trata-se de uma estrutura construída sobre a terraplenagem, com a função de resistir e distribuir os esforços verticais e horizontais provenientes do tráfego, tornando a superfície de rolamento mais durável, além de melhorar as condições de rolamento em termos de segurança e conforto (CNT, 2017).

De modo geral, o pavimento asfáltico é composto por quatro camadas: o revestimento asfáltico, a base, a sub-base e o reforço do subleito; além do próprio subleito, que pode apresentar ainda uma camada de regularização. O subleito é a superfície de terra já existente, sobre a qual será construído o pavimento. O reforço do subleito é constituído de solos ou uma mistura de solos de qualidade superior ao subleito, com a função de resistir e distribuir esforços verticais, sendo executado no caso de estruturas mais espessas. A base e a sub-base (que possui função estrutural), também possuem função de resistir e distribuir os esforços oriundos do tráfego, mas ainda executam o papel de drenar infiltrações e controlar a ascensão capilar da água, podendo ser constituídas de solos, areia, brita, pedregulho, concreto, entre outros (Bernucci et al., 2008; CNT, 2017).

O revestimento é a camada superior, que tem a função de resistir diretamente à ação do tráfego e transmiti-la de forma atenuada às camadas inferiores, impermeabilizar e reforçar o pavimento contra a deterioração pelas intempéries e produtos químicos, e melhorar as condições de rolamento dos veículos, através de uma superfície lisa e resistente à derrapagem. O revestimento asfáltico é constituído por uma associação de agregados e de um ligantes asfáltico. O termo agregado é definido como material sem forma ou volume definido, geralmente inerte, de dimensões e propriedades adequadas para a produção de argamassas e de concreto, de acordo com a norma ABNT NBR 9935/2005. Consiste, em geral, em uma mistura de pedregulho, areia, pedra britada, escória e outros materiais de

origem mineral, somando mais de 90% da estrutura do pavimento. O restante, consiste no ligante, ou Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) (CNT, 2019).

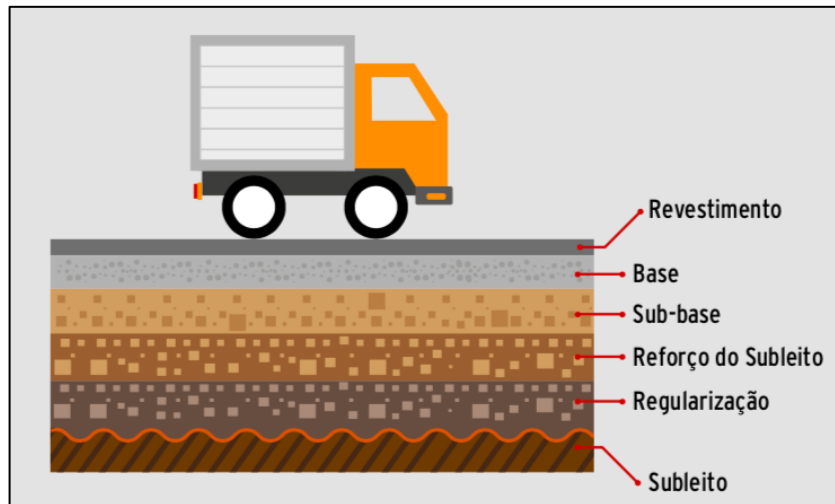


Figura 1 - Esquema de seção transversal do pavimento
Fonte: CNT (2017)

3.2. CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP)

O asfalto é definido como uma mistura de hidrocarbonetos derivados do petróleo ou xisto de forma natural ou por meio da destilação. Em geral, no continente europeu, utiliza-se o termo “betume” (*bitumen*) para se referir ao mesmo material ligante, que é mais comumente conhecido como asfalto, no continente americano (Hunter et al., 2015).

A produção de asfalto se dá pela destilação do óleo bruto durante o refino do petróleo e deve ser realizada de maneira que o material atenda a uma variedade de especificações baseadas nas propriedades físicas desejadas para cada utilização específica. Possui características próprias de um material ligante, se tratando de um componente impermeável, termoplástico, durável, modificável e reciclável, o que o torna um importante produto para aplicação na engenharia de construção e de materiais (Asphalt Institute & Eurobitume, 2015).

O petróleo bruto é uma mistura bastante complexa de hidrocarbonetos com diferentes massa moleculares e, portanto, diferentes pontos de ebulição. A primeira etapa de seu refinamento é a destilação atmosférica fracionada, que ocorre em uma torre de destilação com diversas camadas ou pratos, que separa o óleo fisicamente

em correntes de subprodutos com diferentes pontos de ebulição. A mistura inicial entra na torre aquecida a uma temperatura entre 350 – 380°C, fazendo com que as frações mais leves, em forma de vapor, ascendam e se condensem nos pratos superiores. Quanto menor o ponto de ebulição, mais leves são as frações da mistura, que deixam a torre em níveis mais elevados. Alguns produtos extraídos desse processo são o gás combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP – uma mistura de propano e butano), nafta, querosene, gasóleo, e os líquidos mais pesados, conhecidos como o resíduo da destilação. O resíduo é uma complexa mistura de hidrocarbonetos de elevada massa molecular e é necessário passar por um processamento adicional antes que seja possível obter o que chamamos de asfalto. Trata-se de mais uma etapa de destilação a vácuo, que produz um novo resíduo pesado (*short residue*), usado diretamente na fabricação de mais de 20 tipos de asfalto (Hunter et al., 2015).

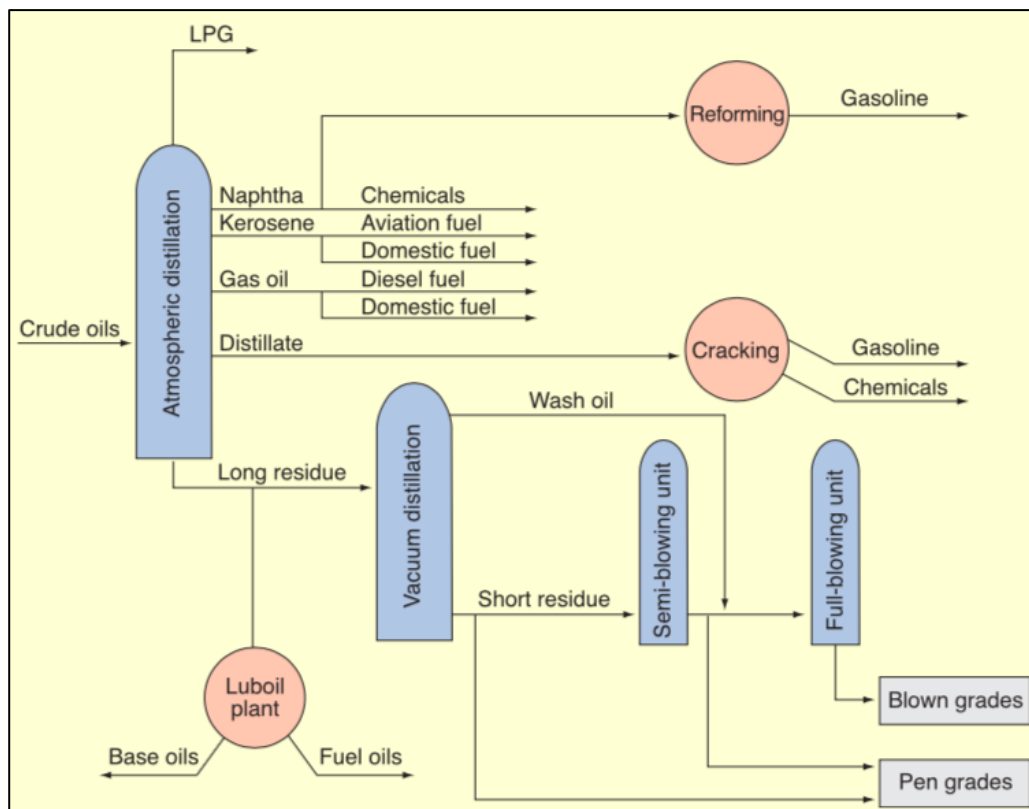


Figura 2 – Representação esquemática do processo de destilação do petróleo bruto
 Fonte: Whiteoak (2003)

No Brasil, utiliza-se a denominação cimento asfáltico de petróleo (CAP) para designar esse produto sólido a baixas temperaturas, viscoelástico à temperatura

ambiente e líquido em temperaturas mais elevadas, e que se enquadra em limites de consistência para determinadas temperaturas, estabelecidas de acordo com certas especificações (Bernucci et al., 2008).

Apenas 5%, aproximadamente, de uma mistura asfáltica é composta pelo ligante, e ainda assim, é o elemento considerado responsável por reger o comportamento da mistura, uma vez que trata-se de uma estrutura termoplástica e sofre alterações muito intensas de suas propriedades por menores que sejam as variações de temperatura ou umidade. Uma boa parte da resistência do revestimento asfáltico é devida à estrutura formada pela coesão ligante-agregado, uma interação que é responsável por propriedades relevantes do material como a resistência à compressão e flexibilidade do pavimento (Batista, 2017).

3.2.1. Classificação do CAP

De acordo com o Departamento Nacional de Infraestrutura de Transporte (DNIT), pela norma 095/2006, o CAP é classificado de acordo com sua consistência, medida pelo ensaio de penetração, sendo caracterizado pelos seguintes ensaios:

- Penetração – Método de ensaio ASTM D5
- Ponto de Amolecimento – Método de ensaio ASTM D36
- Viscosidade Saybolt Furol – Método de ensaio ASTM E102
- Viscosidade Brookfield a 135°C – Método de ensaio ASTM D4402
- Viscosidade Brookfield a 150°C – Método de ensaio ASTM D4402
- Viscosidade Brookfield a 177°C – Método de ensaio ASTM D4402
- Índice de susceptibilidade térmica
- Ponto de Fulgor – Método de ensaio ASTM D92
- Solubilidade no tricloroetileno – Método de ensaio ASTM D2042
- Ductilidade a 25°C – Método de ensaio ASTM D113
- RTFOT – Variação em massa – Método de ensaio ASTM D2872

De acordo com a norma ABNT NBR 6576, no Brasil, o CAP é classificado com base nos valores do ensaio de penetração, abrangendo quatro categorias: CAP 30/45, CAP 50/70, CAP 85/100 e CAP 150/200. Os números indicam os valores

mínimo e máximo de penetração da agulha do teste, em décimos de milímetros, ou seja, quanto menores esses valores, maior a consistência do CAP.

3.2.2. Composição do CAP

Existem, aproximadamente, 1500 tipos de petróleo explorados no mundo, contudo, somente uma pequena parcela é considerada apropriada para a produção de asfalto. Como o petróleo bruto possui composições diferentes dependendo de sua origem, os asfaltos resultantes também terão (Bernucci et al., 2008; Hunter et al., 2015). Os petróleos se distinguem pela quantidade de frações leves e pesadas em sua composição, caracterizado pela densidade API ou grau API, uma escala arbitrária que mede a densidade dos líquidos derivados do petróleo, criada pela American Petroleum Institute. Petróleos com grau API < 20 são considerados pesados. Quanto menor o grau API, maior o rendimento das frações pesadas que compõe o asfalto. A tabela 1 e a figura 3 expressam a variação do grau API e a classificação dos petróleos, bem como o rendimento das frações no processo de destilação fracionada de acordo com a temperatura de corte (Manoel, 2015).

Tabela 1 – Classificação do petróleo quanto ao grau API

Densidade	Classificação
API > 40	Extra Leve
40 < API < 33	Leve
33 < API < 27	Médio
27 < API < 19	Pesado
19 < API < 15	Extra Pesado
API < 15	Asfáltico

Fonte: Adaptado de Farah (2012)

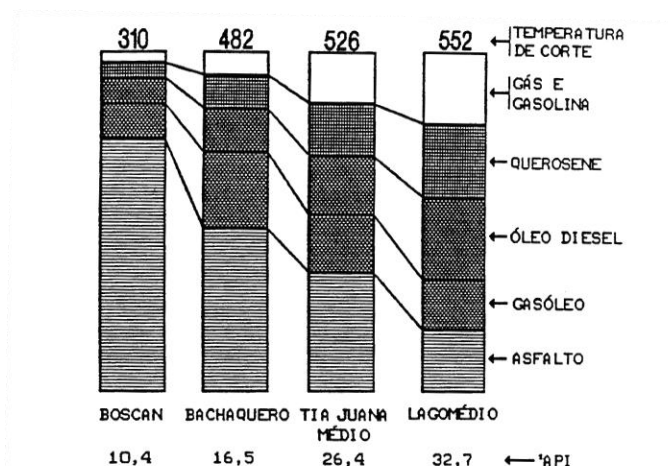


Figura 3 – Temperatura de corte na destilação em função do grau API
 Fonte: Goodrich (1986), Leite (1999), apud Manoel (2015)

A composição química do CAP pode ainda sofrer algumas variações, dependendo do processo de refino e fracionamento pelo qual ele é submetido, cujo teor das frações pode variar significativamente seu comportamento (Manoel, 2015). O asfalto é descrito uma mistura complexa de hidrocarbonetos contendo um grande número de diferentes compostos químicos com diversos grupos funcionais (Asphalt Institute & Eurobitume, 2015). São constituídos de 90 a 95% de hidrocarbonetos e de 5 a 10% de oxigênio, enxofre, nitrogênio, e alguns metais como vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio. Em uma análise complementar, pode-se dividir o CAP nas seguintes proporções: 82 – 88% de carbono, 8 – 11% de hidrogênio, 0 – 6 % de enxofre, 0 – 1,5% de oxigênio e 0 – 1% de nitrogênio (Leite, 1999). Na tabela 1 é possível se observar a composição média de alguns petróleos de provenientes de localizações diferentes.

Tabela 2 – Composição em massa de petróleos ao redor do mundo

Elemento	México	Boscan	Califórnia	Bacia de Campos (REGAP)	Bacia de Campos (REPLAN)	Árabe Leve
C (%)	83,8	82,9	86,8	86,5	85,4	83,9
H (%)	9,9	10,4	11,1	11,5	10,9	9,8
N (%)	0,3	0,8	1,1	0,9	0,9	0,5
S (%)	5,2	5,4	1,0	0,9	2,1	4,4
V (ppm)	180	1380	4	38	210	78
Ni (ppm)	22	109	6	32	66	24

Fonte: Batista (2017)

De acordo com Corbett (1978), o asfalto é dividido em dois grupos químicos bastante abrangentes, os asfaltenos e os maltenos. Os maltenos são ainda

subdivididos em compostos saturados, aromáticos e resinas (Corbett, 1978). Existem diferentes maneiras de se classificar e definir os componentes do CAP, mas as técnicas de cromatografia, fundamentadas na solubilidade, são as mais utilizadas atualmente, funcionando como base para a maior parte dos estudos acerca do asfalto. Esse método consiste em precipitar as moléculas de asfaltenos utilizando-se o n-heptano, seguida de uma separação cromatográfica das frações remanescentes (Hunter et al., 2015). A figura 3 apresenta um fluxograma simples desse método.

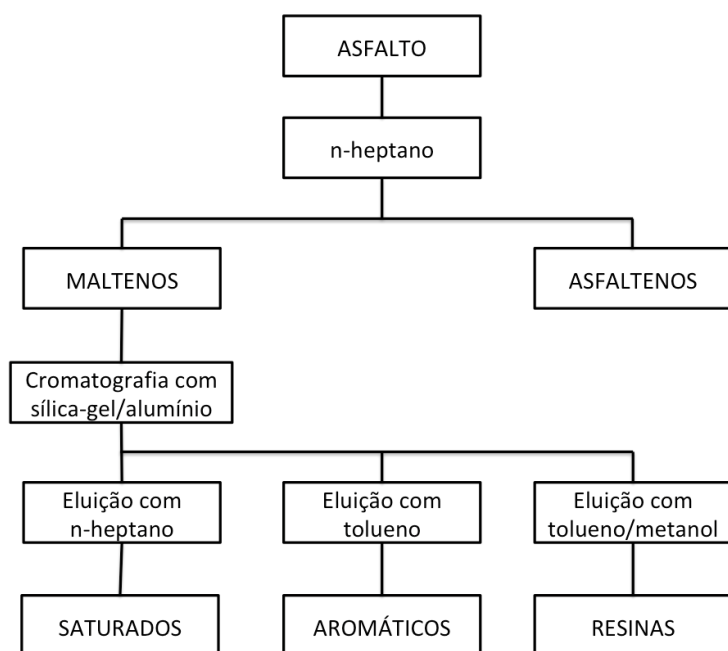


Figura 4 – Esquema do método de cromatografia dos SARA
Fonte: Adaptado de Hunter et al. (2015)

Os compostos saturados, representados na Figura 5, consistem em hidrocarbonetos alifáticos não polares e apenas com ligações simples (alcanos), com cadeias lineares ou ramificadas, além de cicloalcanos. Tratam-se de óleos viscosos levemente amarelados ou então incolores. Compõem entre 5 e 20% do asfalto, estando entre as frações mais leves desse material, com a massa molar variando entre 470 – 880 g/mol. Conferem fluidez ao CAP (Lesueur, 2009).

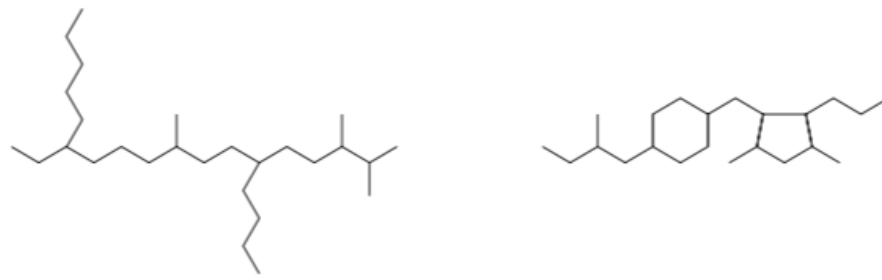


Figura 5 – Estruturas de hidrocarbonetos saturados do CAP
 Fonte: Hunter et al. (2015)

Os aromáticos, cujas estruturas estão representadas na Figura 6, são frações oleosas um pouco mais viscosas, de coloração vermelho-marrom, e representam a maior parte do asfalto, entre 40 e 65% do total. A maior parte possui cadeias alquílicas e de cicloalcanos, juntamente com anéis aromáticos. A massa molar é da mesma ordem de grandeza dos elementos saturados, entre 570 – 980 g/mol, e conferem elasticidade ao asfalto (Hunter et al., 2015).

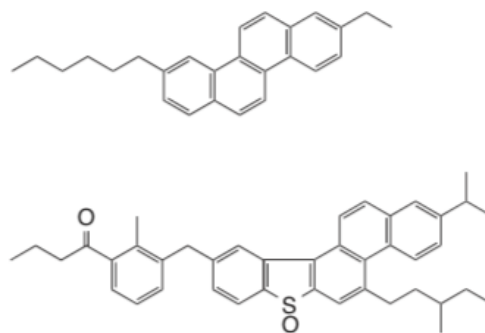


Figura 6 – Estruturas aromáticas presentes no CAP
 Fonte: Hunter et al. (2015)

As resinas são substâncias solúveis em n-heptano, compostas majoritariamente de hidrogênio e carbono, com menores quantidades de oxigênio, enxofre e nitrogênio, e estão representadas na Figura 7. Se saturados e aromáticos são óleos líquidos à temperatura ambiente, as resinas são sólidos de coloração preta. São compostos polares, com fortes propriedades adesivas, e contribuem de forma significativa para a ductilidade e para a estabilidade do CAP, pois atuam como estabilizantes para as moléculas de asfalto. Sua massa molar varia entre 780 – 1400 g/mol (Hunter et al., 2015).

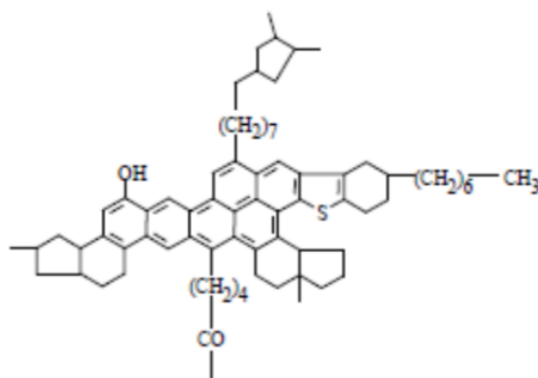


Figura 7 – Exemplo da estrutura da fração resina
 Fonte: Cravo (2016)

Os asfaltenos são os únicos componentes do CAP insolúveis em n-heptano (mas solúveis em tolueno), tratando-se de sólidos de cor preta/marrom à temperatura ambiente, contendo os mesmos heteroátomos das resinas e traços de metais como níquel, vanádio e ferro (Lesueur, 2009). São altamente polares e amorfos, e possuem um efeito muito significativo nas propriedades reológicas do asfalto, sendo responsáveis pela alta viscosidade e comportamento coloidal do mesmo (Tarefeder & Arisa, 2011). Constituem cerca de 5 – 25% do CAP, e sua massa molar pode variar bastante, entre 800 – 3500 g/mol. Segundo Yen (1991), a molécula hipotética de asfaleno é constituída de anéis aromáticos condensados e substituídos por heterociclos, grupos funcionais, metilas e alquilas. A Figura 8 expressa uma representação de estrutura dos asfaltenos, uma vez que sua composição é variável de acordo com o petróleo de origem.

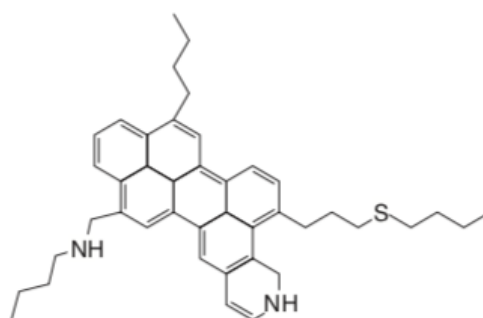


Figura 8 – Representação esquemática de uma molécula de asfaleno
 Fonte: Hunter et al. (2015)

A tabela 3 apresenta uma composição com valores genéricos das frações do asfalto, que pode variar de acordo com o petróleo de origem.

Tabela 3 – Análise elementar das quatro frações de um determinado asfalto

	Percentual no CAP (%w)	Carbono (%w)	Hidrogênio (%w)	Nitrogênio (%w)	Enxofre (%w)	Oxigênio (%w)	Proporção atômica H/C
Asfaltenos	5,7	82,0	7,3	1,0	7,8	0,8	1,1
Resinas	19,8	81,6	9,1	1,0	5,2	-	1,4
Aromáticos	62,4	83,3	10,4	0,1	5,6	-	1,5
Saturados	9,6	85,6	13,2	0,05	0,3	-	1,8

Fonte: Hunter et al. (2015)

Existe uma relação clara entre a constituição do asfalto em termos dessas quatro frações e a sua reologia (Hunter et al., 2015). Realizando-se misturas sistemáticas dos componentes de forma separada do CAP, ao se manter fixa a quantidade de asfaltenos e variando-se as demais, foi possível observar:

- O aumento da quantidade de aromáticos possui pouco efeito na reologia do material, reduzindo apenas de forma insignificante a susceptibilidade ao cisalhamento.
- O aumento de saturados provoca um amolecimento do asfalto.
- O aumento de resinas endurece o CAP, reduzindo o índice de penetração e susceptibilidade ao cisalhamento, mas aumenta a sua viscosidade.

Sabe-se que as propriedades reológicas são extremamente dependentes da quantidade de asfaltenos presentes no CAP, tendo sua viscosidade aumentada com maiores percentuais de asfaltenos.

O CAP é considerado pelo modelo de Yen (1991), proposto ainda na década de 60 e representado na Figura 9, uma dispersão coloidal de asfaltenos em compostos saturados e aromáticos, envolvidos pelas resinas, que são como micelas e agem como agentes peptizantes, adsorvendo as moléculas de asfaltenos e permitindo sua dispersão no meio oleoso. O ligante é definido, então, como uma mistura heterogênea em um meio coloidal complexo, onde aglomerados de asfalto constituem uma fase dispersa, distribuída em uma fase contínua, de maltenos.

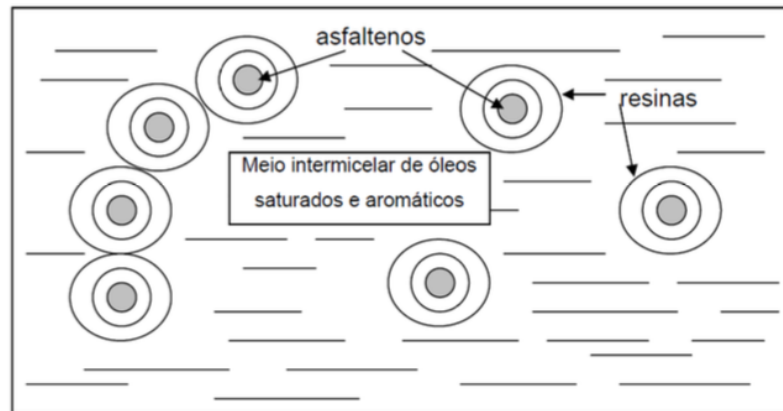


Figura 9 – Modelo de estrutura coloidal do CAP, segundo Yen
 Fonte: Silva (2005)

De acordo com as pesquisas realizadas pelo Programa Estratégico de Pesquisa Rodoviária (SHRP), o modelo de Yen não explica o comportamento reológico do ligante em relação a temperatura, ou mesmo o seu processo de envelhecimento e seu desempenho em serviço. O modelo estrutural da SHRP classifica os compostos constituintes do CAP em polares e apolares, propondo que forças intra e intermoleculares sejam responsáveis pela formação de redes tridimensionais que resultam em suas propriedades elásticas e viscosas. Caso haja aumento de temperatura ou ação de forças cisalhantes, haveria quebra dessas interações, o que provocaria redução da elasticidade do material e aumento de suas características viscosas (Bernucci et al., 2008; Araújo, 2012). Essas interações estão expressas na tabela 4.

Tabela 4 – Forças de interação no CAP pelo modelo da SHRP

Forças intra/intermoleculares	Compostos que se aglomeram
Van der Waals	Longas cadeias alifáticas
Ligações de Hidrogênio	Polares / heteroátomos
Atração $\pi - \pi$	Aromáticos

Fonte: Araújo (2012)

O aumento da viscosidade proveniente do aumento da quantidade de asfaltenos no CAP seria muito maior se eles fossem estruturas esféricas, não solvatadas, sugerindo que os asfaltenos interajam entre si e com o meio. O asfalto é considerado uma pilha de lâminas sobrepostas, formadas pelas estruturas de anéis aromáticos e naftênicos. Com o aumento de temperatura, as ligações de hidrogênio entre as lâminas são quebradas, resultando em uma alteração tanto da forma quanto do tamanho das cadeias. Aos poucos, a dissociação desses componentes

avança, até que obtenham-se lâminas unitárias de anéis aromáticos e naftênicos condensadas. Com isso, a viscosidade é reduzida com o aumento da temperatura. Entretanto, quando o asfalto quente começa a resfriar, começam a haver associações entre asfaltenos produzindo lâminas maiores, que começam a interagir com os outros compostos químicos presentes, como os aromáticos e as resinas, e, ao mesmo tempo, voltam a se empilhar para formar partículas destacadas de asfaltenos. O aumento do comportamento não-Newtoniano com o resfriamento do asfalto é uma consequência das atrações intra e intermoleculares entre os asfaltenos e as outras frações do asfalto (Hunter et al., 2015).

3.2.3. Envelhecimento do CAP

A durabilidade do asfalto pode ser definida pela sua capacidade de manter de forma satisfatória suas características reológicas, coesão e adesão a longo prazo, durante sua utilização (Whiteoak et al., 2003). O envelhecimento do CAP está relacionado às alterações em suas propriedades físicas conforme o tempo passa, o que se dá por consequência de alterações que ocorrem em sua composição química (Fernandéz-Gómez, et al., 2013). O termo “envelhecimento” é utilizado para descrever essas alterações, e trata-se de um processo presentes em todas as fases da utilização do asfalto: usinagem, estocagem, mistura, transporte, compactação e em serviço.

Em termos químicos, o envelhecimento leva a uma redução na fração de compostos aromáticos e subsequente aumento no percentual de resinas no CAP, juntamente com um teor mais elevado de asfaltenos. Normalmente, é aceito afirmar que os aromáticos geram resinas, que por sua vez geram mais asfaltenos. Os saturados se mantêm praticamente inalterados, o que pode ser explicado por sua baixa reatividade química. Por outro lado, a perda de frações voláteis durante o envelhecimento precoce no processo de usinagem reduz o teor de saturados, o que aumenta relativamente a concentração da fração pesada de asfaltenos. O envelhecimento, ainda, é responsável pela formação de outros compostos no CAP, como sulfóxidos e, em menores quantidades, cetonas, anidridos e ácidos carboxílicos. Os sulfóxidos são formados rapidamente, mas são termicamente

instáveis e acabam atingindo um estado estacionário que depende da quantidade de enxofre inicial no CAP e da difusão do oxigênio em sua estrutura (Lesueur, 2009).

O CAP, da mesma maneira que diversos compostos orgânicos, está susceptível à ação do oxigênio do ar, radiação ultravioleta e variações de temperatura. Essas são as variáveis extrínsecas mais comuns que provocam o seu endurecimento, o principal sinal de envelhecimento do asfalto. Há uma redução do índice de penetração e um aumento no ponto de amolecimento, dois ensaios básicos de caracterização e classificação do CAP. Comprovadamente, pelo menos 15 fatores influenciam no envelhecimento do ligante, que estão citados na tabela 4. Dentre esses, os mais relevantes são: oxidação, volatilização, fatores físicos ou estéricos, e exsudação de óleos (Whiteoak et al., 2003).

Dos principais mecanismos, a volatilização e a oxidação são irreversíveis, uma vez que são provocados por alterações físicas e químicas. Já o endurecimento estérico pode ser revertido por aquecimento ou trabalho mecânico, pois envolve apenas reorganização estrutural das moléculas, em decorrência de variações na temperatura (Fernández-Gómez, et al., 2013).

Tabela 5 – Mecanismos de envelhecimento do asfalto

Fatores que influenciam o envelhecimento do asfalto	Influenciado por					Ocorrente na	
	Tempo	Calor	Oxigênio	Luz Solar	Raios β e γ	Superfície	Mistura
Oxidação (escuro)	x	x	x			x	
Foto-oxidação (luz direta)	x	x	x	x		x	
Volatilização	x	x				x	X
Foto-oxidação(luz refletida)	x	x	x	x		x	
Fotoquímica (luz direta)	x	x		x		x	
Fotoquímica (luz refletida)	x	x		x		x	X
Polimerização	x	x				x	X
Estérico/físico	x					x	X
Exsudação de óleos	x	x				x	
Mudanças por energia nuclear	x	x			x	x	X
Ação da água	x	x	x	x		x	
Absorção por sólidos	x	x				x	X
Absorção de componentes em superfície sólida	x	x				x	
Reações químicas	x	x				x	X
Deterioração microbiológica	x	x	x			x	X

Fonte: Hunter et al. (2015)

A oxidação é considerada a maior causa do envelhecimento e, portanto, endurecimento do asfalto em serviço, e é um processo que ocorre naturalmente, no

contato do CAP com o oxigênio atmosférico, agravado pela incidência de radiação ultravioleta (UV). Como a superfície endurece, trincamentos começam a aparecer, permitindo que o ar alcance camadas mais internas, promovendo a continuidade do processo. A oxidação penetra até 15 mm abaixo da camada superficial do asfalto e a radiação UV contribui para elevar os níveis de energia do material, levando ao rompimento de ligações químicas carbono-carbono e formação de ligações com o oxigênio (Martinez, et al., 2008). Grupos polares contendo oxigênio são formados, que tendem a se associar em micelas com massa cada vez mais elevada, aumentando a viscosidade do ligante. Formam-se compostos contendo grupos carbonila, resultando em moléculas maiores e mais complexas, endurecendo o asfalto e tornando-o menos flexível (Whiteoak et al., 2003). Com a oxidação, há alteração das frações de CAP; havendo redução de aromáticos e resinas, e aumento de asfaltenos, como já mencionado (Fernández-Gómez, et al., 2013).

O envelhecimento e endurecimento oxidativo do ligante contribui de forma muito significativa para a fragilização do pavimento, o que eventualmente resulta no aparecimento de trincas e fratura do material. A presença de moléculas apolares desempenham um papel importante na durabilidade do pavimento, principalmente a baixas temperaturas, uma vez que pavimentos com um revestimento mais fino, possuindo material polar em excesso, sofrerão fragilização, fadiga e craqueamento térmico, com o aparecimento de trincas. Da mesma maneira, asfaltos que também contenham excesso de material apolar podem sofrer o mesmo processo; sensibilidade à umidade e tendência a ocorrer afundamentos (*rutting*) (Fernández-Gómez, et al., 2013).

A perda de voláteis por evaporação depende muito da temperatura e das condições às quais o pavimento é exposto. A taxa de evaporação é controlada pela taxa de difusão e a espessura do revestimento, por onde ocorrerá a difusão, significando que uma mistura asfáltica mais densa e bem compactada apresentará menor perda por evaporação (Whiteoak et al., 2003). Contudo, o endurecimento do asfalto por volatilização de componentes do pavimento apresenta menor importância. Esse envelhecimento é mais pronunciado durante a usinagem, estocagem, transporte e aplicação do asfalto, sendo tratado como envelhecimento a curto prazo. Nesses processos, a temperatura ultrapassa 150°C e frações do ligantes começam a evaporar. Para se ter ideia da significância, a partir desse ponto, qualquer aumento de 10°C na temperatura poderia dobrar a evaporação de voláteis

(Whiteoak et al., 2003). Durante a mistura do ligante com os agregados, o asfalto atinge temperaturas maiores que 150°C, causando rápida evaporação das frações de aromáticos e aumentando a quantidade de asfaltenos em até 4% em massa (Fernández-Gómez et al., 2013). Há redução da massa do asfalto e aumento de sua viscosidade, que pode se elevar até níveis entre 150 e 400% (Bell, 1989; Christensen et al., 1992).

O endurecimento estérico se refere ao endurecimento do ligante asfáltico na temperatura ambiente conforme o tempo passa. O fenômeno foi reportado pela primeira vez em 1944 por Traxler, quando houve aumento na viscosidade do ligante, mesmo estocado à 25°C (Whiteoak et al., 2003). Esse processo envolve uma reorganização molecular que pode alterar o percentual de asfaltenos, atribuída à cristalização de ceras, compostos alcanos lineares presentes nas frações de asfaltenos (Fernández-Gómez et al., 2013). Esse processo pode ser revertido por um leve aquecimento do CAP, a uma temperatura de 70°C (Whiteoak et al., 2003).

Pela exsudação de óleos ocorre perda de componentes do ligante asfáltico para os agregados minerais do pavimento, que se dá em função da tendência de oxidação do ligante e da porosidade dos agregados (Whiteoak et al., 2003). Esse processo provoca endurecimento do asfalto e formação de um filme betuminoso na superfície do pavimento (CNT, 2017).

A maior parte do envelhecimento do CAP ocorre durante a realização da mistura asfáltica, onde estão presentes alguns dos fatores responsáveis pela aceleração desse processo de usinagem, como altas temperaturas, exposição do ar e aumento da relação área superficial de agregados e volume do ligante (Batista, 2017). De qualquer maneira, o processo de endurecimento do ligante ainda se mantém nas estradas, até atingir um valor limite, como mostrado na figura 10. O índice de envelhecimento utilizado no gráfico é dado pela reação da viscosidade a cada tempo (η_A) e a viscosidade inicial (η_0) do ligante recém-produzido (Whiteoak et al., 2003).

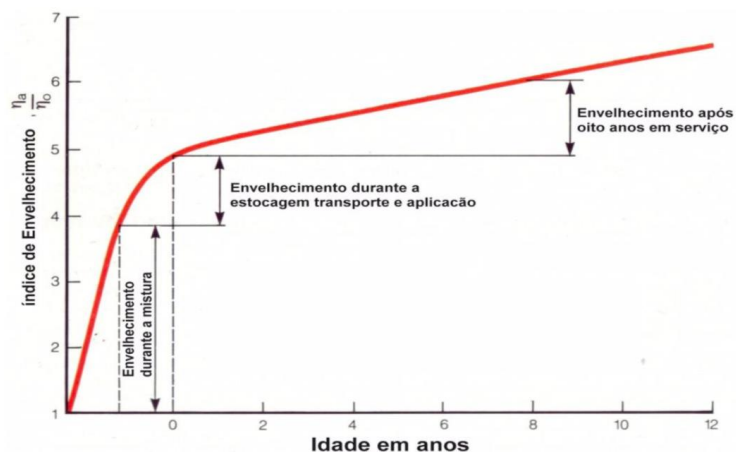


Figura 10 – Envelhecimento do ligante durante as fases de sua utilização
 Fonte: Whiteoak et al. (2003)

3.3. ADITIVOS NO CAP

A integridade dos agregados de uma mistura asfáltica é um importante fator para o desempenho do pavimento a longo prazo, entretanto, os aspectos associados ao envelhecimento do ligante são também fundamentais e influenciam de forma considerável a durabilidade e a funcionalidade das estradas (Hunter et al., 2015). Durante as últimas décadas, se tornaram muito importantes os estudos e desenvolvimentos de ligantes asfálticos aditivados com compostos que possam aprimorar sua qualidade, principalmente com relação à resistência, manutenção de suas propriedades físicas, e durabilidade. Diversos materiais já foram testados para serem utilizados como aditivos ou modificadores dos ligantes, que são avaliados em função de propriedades como a viscosidade, ponto de amolecimento, penetração, recuperação elástica, susceptibilidade térmica e resistência à oxidação.

Os polímeros têm sido a classe de materiais mais explorada para utilização nos ligantes. O estireno-butadieno-estireno (SBS) é um elastômero termoplástico que possui propriedades superiores às das borrachas convencionais e comportamento termoplástico, e vêm sendo largamente utilizados na pavimentação em função de seu bom desempenho tanto em altas como baixas temperaturas, além sua resistência à fadiga (Machado, 2007). Yu (2019) avaliou os impactos da radiação UV no envelhecimento do asfalto modificado com SBS e conseguiu melhorar as propriedades do asfalto no que diz respeito à resistência ao *rutting*, entretanto, notou-se maior rigidez do asfalto modificado após o envelhecimento. Em

outro trabalho, Alatas (2013) constatou que o efeito combinado da adição de SBS com cinzas foi positivo para o asfalto, melhorando a estabilidade das misturas, a resiliência em temperaturas normais, resistência ao *stripping* e à fadiga. Mais recentemente, Ren (2020) avaliou o comportamento reológico e propriedades anti-envelhecimento do asfalto reciclado e concluiu que, juntamente com a adição de borracha triturada, há um aumento da resistência ao *rutting* em altas temperaturas e à fratura em baixas temperaturas, além da melhora da sensibilidade térmica, das propriedades viscoelásticas, recuperação elástica, da resistência à fadiga e ao envelhecimento. A borracha triturada foi o foco de outros estudos, como Akpolat (2020), que realizou diversos ensaios de envelhecimento do asfalto aditivado e notou que, para alguns testes, a taxa de envelhecimento se manteve constante ao longo do tempo para as amostras aditivadas, ao contrário da amostra pura, em que o envelhecimento não atingia uma taxa constante e continuava a crescer. A mistura contendo 10% de borracha e ainda 3% de Sasobit, uma cera parafínica aditiva do asfalto, apresentou os melhores resultados de flexibilidade após os ensaios de envelhecimento.

Kassem (2017) estudou o efeito da adição de copolímeros e outros compostos antioxidantes, como cal hidratada e negro de fumo, no envelhecimento do CAP. Um dos copolímeros, o Solprene-1205, continha SBS e apresentou bons resultados ao reduzir o índice de envelhecimento do asfalto, e causou, também, aumento da rigidez do ligante em altas temperaturas. Uma importante observação realizada nessa pesquisa está na análise de que os agentes antioxidantes podem apresentar resultados bem diferentes dependendo do tipo de ligante com os quais serão misturados.

A cal hidratada possui efeito comprovado na redução do envelhecimento oxidativo do asfalto. Little e Epps (2006) publicaram um estudo sobre os benefícios da cal hidratada no asfalto pré-misturado a quente onde foi provada sua capacidade de aumentar a resistência à umidade, reduzir o envelhecimento pela oxidação, melhorar as propriedades mecânicas e aumentar a resistência à fadiga e ao *rutting*. Rasouli (2018) também encontrou resultados promissores com a utilização de cal hidratada, onde uma das espécies aditivadas contendo 1,5% em massa de cal apresentou maiores valores do tempo de fadiga, por meio de ensaios de flexão em viga em quatro pontos.

O trabalho de Al (2010) explorou ainda a adição de amido na mistura asfáltica. Foi constatada melhora em algumas propriedades do CAP, como a estabilidade térmica, resistência à tração, sensibilidade à água, resistência à formação de trincas em baixas temperaturas, resistência à trilha de rodas, módulo de resiliência a altas temperaturas e resistência química a químicos comuns. É importante ressaltar como com o amido, o asfalto não apresentou problema de separação/precipitação durante o armazenamento, como pode ocorrer com compostos como o SBS.

Outro material que também tem sido estudado é o grafite. Pan (2014) concluiu que a condutividade térmica e a difusividade do asfalto aumentaram linearmente com o aumento do teor de grafite. Pelas diferenças entre as propriedades físicas e reológicas da amostra pura e as modificadas, foi possível identificar o grafite como um potencial aditivo antienvelhecimento para o asfalto. Contudo, observou-se que os ligantes aditivados apresentaram pior estabilidade no armazenamento a altas temperaturas.

Na pesquisa de Araújo (2012), foi avaliado o envelhecimento de ligantes asfálticos modificados com quatro possíveis aditivos: o SBS, o termopolímero elastomérico reativo (RET), cal hidratada e ácido polifosfórico (PPA). O envelhecimento das amostras foi realizada pelos ensaios de RTFOT e em câmara de intemperismo com exposição à radiação UV por lâmpada de xenônio, umidade e temperatura de 60°C. Por meio da análise da reologia, análises térmicas e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), foi possível avaliar o envelhecimento das amostras de asfalto levando em consideração a presença dos diferentes aditivos, e os ligantes que apresentaram os melhores resultados em relação à resistência à fotodegradação se tratavam dos modificados com cal, ácido polifosfórico e SBS, nessa ordem.

A lignina tem sido importante objeto de estudo como aditivo no asfalto, principalmente na última década. As indústrias de papel e celulose produzem grandes quantidades desse composto, que ainda é altamente subutilizado e possui características interessantes no que diz respeito à utilização como um aditivo para o CAP, pois possui estruturas moleculares similares ao ligante, além de propriedades antioxidantes.

3.3.1. Lignina

A lignina é uma complexa macromolécula que constitui grande parte das paredes celulares das plantas vasculares, tratando-se do segundo biopolímero mais abundante da Terra, atrás apenas da celulose (Melro et al., 2018) (Fu et al., 2021). A biomassa lignocelulósica possui três componentes principais: a celulose, a hemicelulose, e a lignina. A celulose compreende entre 30 e 50% da biomassa, o que pode variar dependendo da espécie vegetal. A hemicelulose representa entre 20 a 35%, enquanto a lignina está presente nos vegetais numa fração entre 15 a 30% (Felipe et al., 2015). A lignina pode ser considerada um “adesivo natural” que mantém unidas a celulose e a hemicelulose em uma fibra, como pode ser observado na representação da Figura 11. Possui uma estrutura polimérica amorfa tridimensional e é formada pela polimerização de três álcoois aromáticos: p-cumarílico, o coniferílico, e o sinapílico (Melro et al., 2018). A lignina é um constituinte integral da parede celular em todas as plantas vasculares, podendo estar presente nas chamadas madeiras duras, *hardwoods*, ou em *softwoods*, que seriam as madeiras consideradas macias ou gramíneas. As *softwoods* contêm entre 15 e 35% de lignina, enquanto as *hardwoods* apresentam um teor próximo de 20% (Aminzadeh et al., 2018).

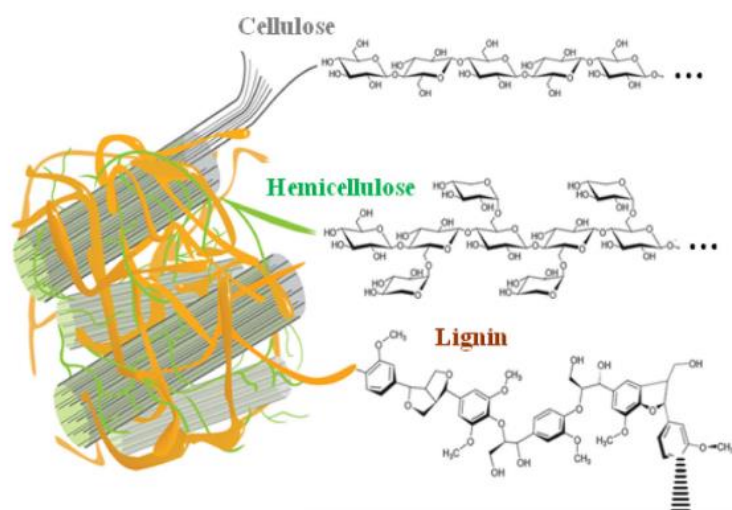


Figura 11 – Representação esquemática da parede celular vegetal e seus três principais constituintes; celulose, hemicelulose e lignina
Fonte: Melro (2018)

A hidrofobicidade das moléculas de lignina permite nos vegetais o transporte de água e outros nutrientes, além de oferecer proteção contra patógenos invasores

e insetos (Upton & Kasko, 2015). A lignina, como um dos principais componentes da madeira, possui função biológica, protegendo o tecido vegetal contra a ação de micro-organismos e contra a oxidação. Como um antioxidante, as moléculas de lignina possuem a capacidade de conter a etapa de propagação de uma reação de oxidação por meio da doação de átomos de hidrogênio de grupos hidroxila fenólicos, altamente presentes em sua estrutura molecular (Azadfar et al., 2015). A lignina é a maior fonte renovável de estruturas aromáticas do planeta (Gosselink, 2011).

Diferentemente da celulose, que possui uma estrutura única e bem definida, um polímero formado de várias unidades de moléculas de glicose, a lignina apresenta estruturas tridimensionais amorfas, de coloração amarronzada, e com uma estrutura molecular bastante complexa e variável, que depende de diversos fatores, como a espécie vegetal, localização, estação do ano e, ainda, na forma de extração e de tratamento da lignina da biomassa (Roopan, 2017). Trata-se de um material composto em sua maior parte de carbono, hidrogênio e oxigênio, em unidades moleculares de fenilpropano, substituídos por alguns grupos funcionais, como metoxilas, hidroxilas, carbonilas, éteres e ésteres (De Wild et al., 2012). Ainda que suas estruturas não sejam ainda completamente conhecidas, foi constatado que as ligninas são heterogêneas em relação ao complexo estrutural, contendo diversos grupos como tióis, hidroxilas alifáticas e fenólicas (Weng et al., 2010), e são constituídas por três unidades básicas de monômeros: o p-cumaril álcool, que dá origem às unidades hidroxifenil “H” na estrutura da lignina; o coniferil álcool, que origina as unidades guaiacil “G”; e o sinapil álcool, que forma as unidades siringil “S” (Santos, 2011), como mostrado na figura 12. Todas tratam-se de unidades de fenilpropano que se diferem apenas pelo grau de substituição dos grupos metoxi no anel aromático (Duval & Lawoko, 2014).

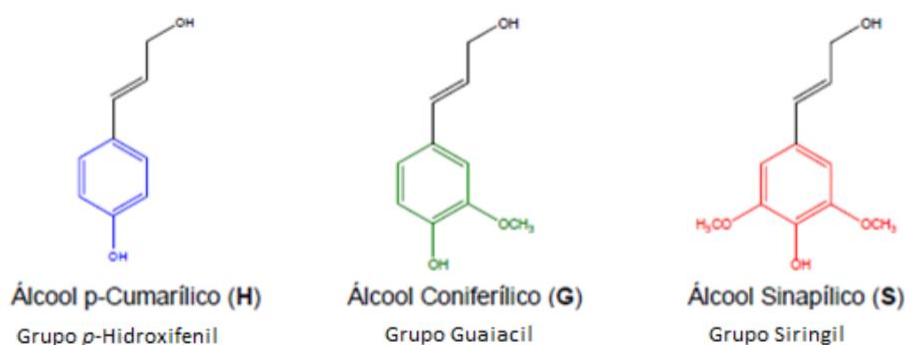


Figura 12 – Unidades básicas da lignina
Fonte: Santos (2011)

Cada espécie apresenta uma proporção típica dessas três unidades básicas em sua estrutura, o que confere aos vegetais uma ampla diversidade na constituição das suas ligninas. Por esse e outros motivos, é possível afirmar que a estrutura química exata da lignina não pode ser completamente definida. Na figura 13, há uma representação esquemática de uma molécula de lignina com suas unidades fundamentais ligadas entre si pelos anéis aromáticos e pelas cadeias alifáticas, gerando estruturas tridimensionais complexas. Nota-se uma enorme variedade de grupos funcionais, que também influenciam em suas características, sua reatividade e nas suas propriedades em geral (Cravo, 2016).

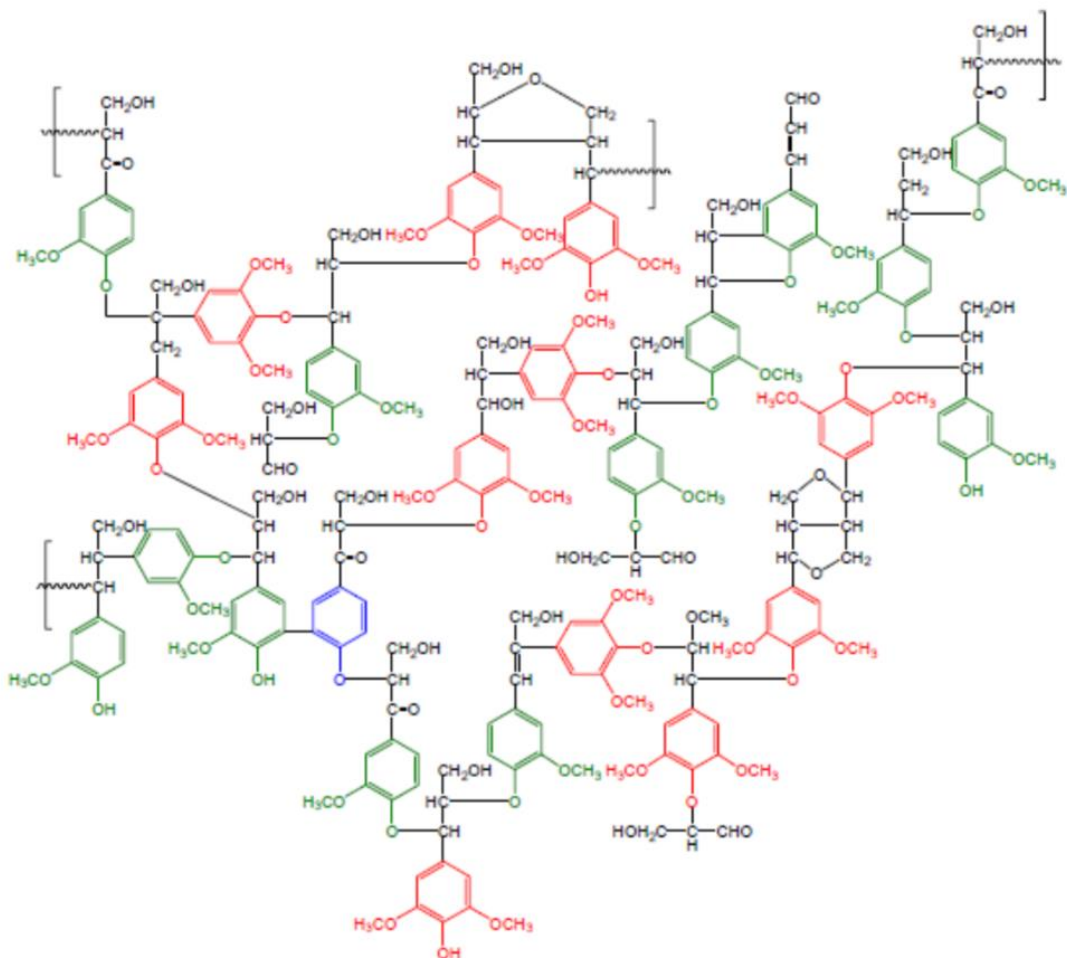


Figura 13 – Base estrutural da lignina *hardwood* e suas respectivas unidades básicas
Fonte: Fernandes (2005)

Existem diversos processos desenvolvidos para a separação dos componentes da madeira e, portanto, para a extração de lignina. Eles podem ser diferenciados em dois tipos, dependendo da escala de extração: os aplicáveis em escala analítica, e os que são utilizados em nível industrial. O princípio dos processos em escala analítica é de se extrair uma lignina mais similar possível à

lignina nativa, a fim de se obter um conhecimento mais preciso sobre sua estrutura *in vivo*. Os processos em escala industrial são, historicamente, os processos de fabricação de papel, que acabam por submeter a lignina a modificações estruturais maiores (Duval & Lawoko, 2014). Eles consistem na solubilização da lignina e da hemicelulose para se obter uma polpa de celulose com um elevado nível de pureza.

Dentre as principais metodologias industriais realizadas, atualmente, quatro possuem maior relevância, sendo divididas em dois grupos, que podem conter ou não enxofre no produto final. Os processos Sulfito e Kraft são responsáveis pela obtenção de lignina contendo enxofre, ao contrário dos processos de Polpação Soda e Organossolve, onde se isola a lignina sem o enxofre. A lignina livre de enxofre é ambientalmente mais amigável e possui um maior potencial em diferentes aplicações, em função de odor que o enxofre carrega (Bajwa et al., 2019). A quantidade e a qualidade lignina obtida é diretamente dependente do tipo de processo de extração e polpação (deslignificação), além das características das matérias-primas, como a localização das espécies vegetais, sendo possível obter ligninas com estrutura, pureza e propriedades bastante diversificadas (Laurichesse & Avérous, 2014). Além dos quatro principais processos, ainda é possível se destacar dois outros processos menores de extração de lignina que vêm obtendo significância na indústria; o de Hidrólise Enzimática, que se obtém lignina hidrolisada, contendo enxofre, e o de conversão de biomassa, que produz lignina livre de enxofre (Bajwa et al., 2019).

A Figura 14, a seguir, apresenta os principais processos de obtenção da lignina.

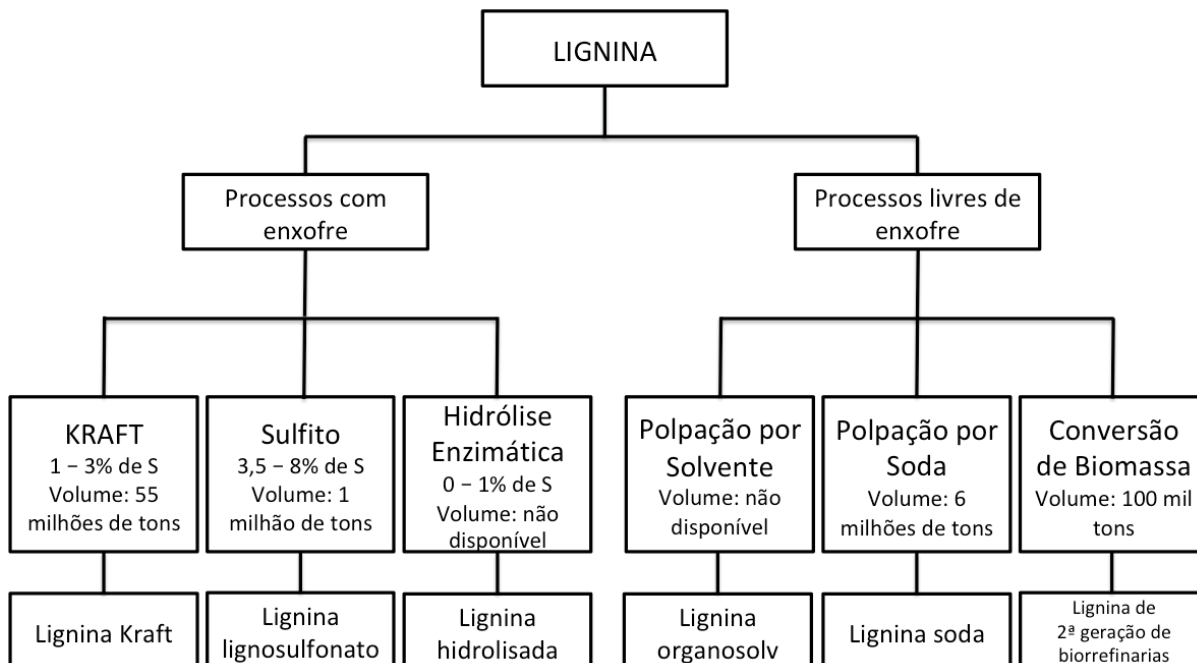


Figura 14 – Fluxograma com os principais processos de obtenção de lignina
 Fonte: Adaptado de (Bajwa et al., 2019)

A maior parte da lignina contendo enxofre é gerada pela indústria de papel e celulose. Em termos de quantidade de produção, o maior processo trata-se do Kraft, com uma produção aproximada de 120 milhões de toneladas de polpa por ano. Entretanto, o processo sulfito é responsável pela maior quantidade de lignina disponível comercialmente, de 1 milhão de toneladas por ano (Duval & Lawoko, 2014).

Pelo processo Kraft, obtém-se lignina através do cozimento de cavacos de madeira em uma solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, denominado licor branco. Nesse processo, a estrutura da lamela média da parede celular da madeira, formada principalmente pela lignina, é desconstruída, preservando-se a resistência das fibras e mantendo os carboidratos intactos (Favaro, 2015). Os produtos da reação de solubilização da lignina compõe o licor negro, que é concentrado e queimado na caldeira de recuperação para fornecer uma pasta inorgânica de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S). Essa pasta é dissolvida para formar, então, o licor verde, que é reagido com cal virgem (óxido de cálcio, CaO), para converter Na_2CO_3 em NaOH e regenerar o licor branco original (Klock et al., 2013). Tradicionalmente, a lignina Kraft era queimada em uma caldeira de recuperação, fornecendo a energia necessária para recuperar os químicos da polpação e para operar o processo de maneira geral. De toda forma, muito mais

lignina é produzida do que o que é requerido para esse fornecimento de energia, o que estimulou o desenvolvimento de técnicas para se segrega-la e utilizá-la em diversas outras áreas, além do seu alto potencial para gerar produtos de maior valor agregado. Um dos processos mais utilizados no mundo para se isolar a lignina Kraft do licor negro é conhecido como LignoBoost, desenvolvido pela Innventia and Chalmers University of Technology (Bajwa et al., 2019). Nesse processo, o licor é submetido a uma acidificação pela adição de gás carbônico (CO₂), precipitando a lignina que, em seguida, é filtrada em um filtro do tipo prensa. A torta do filtro é, então, redispersa e acidificada com H₂SO₄. O produto resultante é filtrado em um segundo filtro prensa, lavado, e encaminhado para comercialização ou para um pós tratamento envolvendo secagem e classificação granulométrica (Pavaneli, 2020). Uma representação simplificada desse processo está expressa na figura 15.

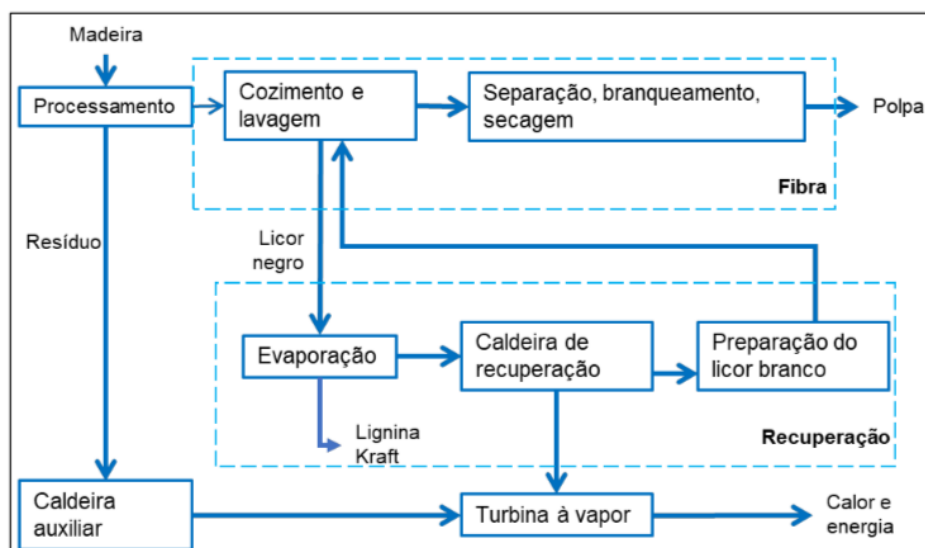


Figura 15 – Visão simplificada do processo Kraft.
Fonte: Oliveira (2020)

No processo sulfito, o cozimento da madeira é realizada na presença de um licor com dióxido de enxofre (SO₂) e uma base de cálcio (Ca(OH)₂), sódio (NaOH), magnésio (Mg(OH)₂) ou amônia (NH₄OH) (Klock et al., 2013). Durante o processo, uma grande quantidade de enxofre é incorporada na estrutura da lignina, na forma de grupos sulfonados SO₃⁻ ligados ao carbono benzílico da unidade de fenilpropano da molécula. A lignina lignossulfonato é um polieletrólito aniônico altamente solúvel em água, podendo ser dissolvida no licor de polpa aquoso juntamente com a hemicelulose. A natureza do contra-íon depende da base utilizada no cozimento (Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺, NH₄⁺) (Duval & Lawoko, 2014). São necessárias técnicas de

ultrafiltração, precipitação, destruição química de açúcares ou fermentação alcoólica de açúcares para se isolar a lignina da mistura, seguidas de etapas de destilação do produto fermentado (Upton & Kasko, 2015).

Devido ao enorme volume de produção da polpa de celulose, a geração de lignina como um resíduo amplamente disponível é inevitável. Uma parte do licor negro já é utilizado como combustível em caldeiras na própria fábrica de papel e celulose, entretanto, ainda há excesso de lignina disponível para possíveis aplicações mais nobres. Mesmo como combustível, a lignina Kraft em sua forma inalterada possui baixo poder calorífico quando comparado a outros combustíveis, de base fóssil. Esses fatos, aliados à complexa composição fenólica da lignina, são incentivos para a busca da sua transformação em produtos de maior valor agregado e de alternativas mais interessantes ambiental e economicamente. Contudo, novas aplicações da lignina acabam sendo limitadas de se desenvolverem rapidamente em razão desse material apresentar uma estrutura complexa bastante variável e não uniforme, e que se torna ainda mais heterogênea após os processos de polpação, que degradam a lignina nativa e geram fragmentos de lignina de massa molecular média reduzida e mais dispersa (Oliveira, 2020).

Aplicações industriais de lignina requerem a maior homogeneidade possível das moléculas, o que pode ser alcançado por operações de filtração por membrana ou fracionamento por solventes. O fracionamento de lignina Kraft por ultrafiltração trata-se de um método bastante eficiente para controlar a distribuição de massa molar, e foi facilitado pelo desenvolvimento de membranas de cerâmica capazes de operar em altas temperaturas e valores de pH. Entretanto, esse processo pode apresentar algumas desvantagens nessa aplicação, como a baixa solubilidade de algumas ligninas, a ocorrência de incrustação nas membranas e o elevado custo da instrumentação (Jääskeläinen et al., 2017).

O fracionamento por solventes é baseado na solubilidade parcial de polímeros em solventes. O fracionamento da lignina pode ser realizado pela dissolução seletiva da lignina sólida ou precipitação seletiva da lignina dissolvida. Em um trabalho pioneiro de Lovell e Hibbert (1941), a lignina foi dissolvida pela primeira vez em metanol, seguido de um fracionamento utilizando dois solventes imiscíveis, tetracloreto de carbono e clorofórmio. Décadas mais tarde, Morck (1986) realizou estudos testando a aplicação de solventes orgânicos de maneira sequencial; o diclorometano, isopropanol e metanol. Estratégias similares foram

sendo desenvolvidas ao longo dos anos, sendo incorporados aos estudos solventes como hexano, propanol, etanol, acetona, e outros. Frações mais homogêneas de lignina puderam ser obtidas e foram testadas para algumas aplicações específicas, incluindo a elaboração de blendas poliméricas, preparação de poliuretanos, compostos adesivos ou antioxidantes (Duval et al., 2016).

A lignina é um composto insolúvel na maioria dos solventes orgânicos e, por isso, o seu isolamento é difícil. Quando ocorre a sua separação, sua estrutura molecular quase sempre é comprometida. Embora não seja possível extrair a lignina sem degradá-la, estima-se que sua massa molar esteja na faixa entre 1000 – 20000 unidades. As ligninas isoladas possuem uma cor marrom escura e são facilmente oxidadas, devido à alta quantidade de anéis aromáticos. Possuem melhor solubilidade em bases aquosas aquecidas (Cravo, 2016). Outra característica marcante observada é a capacidade de absorver parte da radiação ultravioleta quando é exposta. Há experimentos com amostras de madeira sendo irradiadas com lâmpada de UV confirmando que a presença de lignina retarda a degradação fotoquímica da celulose, comportamento que pode ser explicado pela alta capacidade da lignina de absorção de UV e de auto oxidação (Fernandes, 2005).

Um dos primeiros estudos promissores sobre a adição de lignina como aditivo nos ligantes asfálticos foi realizado por McCready e Williams (2008), que utilizaram ligninas derivadas do milho, madeira e álcool. Apesar de ter sido notado um enrijecimento do CAP a altas temperaturas, houve manutenção da rigidez a temperaturas elevadas e pôde-se observar que a adição da lignina propicia uma melhora na resistência à fadiga. Pouco antes, Robertson (2006) obteve resultados de melhora no índice de envelhecimento do asfalto com adição de 4 a 7% de lignina, em massa. Nos trabalhos de Cravo (2016), também foi constatado o aumento da rigidez das amostras aditivadas, mas sem afetar suas especificações. Houve resultados importantes para o estudo da lignina como antioxidante para os processos degradativos de envelhecimento.

Batista (2017) realizou um estudo bastante completo de avaliação da lignina como aditivo antienuelhecimento, alterando os teores entre 1 e 6%, e realizando ensaios de envelhecimento por RTFOT, PAV, câmara de intemperismo, além de um amplo estudo acerca das propriedades físicas e reológicas dos CAP modificado. Os ligantes apresentaram uma maior resistência às altas temperaturas e maior resistência às trincas em baixas temperaturas, além de uma maior resistência à

fotodegração que o ligante convencional. No geral, ocorre aumento da viscosidade das amostras com o aumento do percentual de lignina, e, portanto, redução dos valores de penetração.

Estudos similares foram realizados por Xu (2017), com amostras de CAP puro, com 5% e com 10% de lignina, a quantidade máxima que pode ser adicionada para que a lignina seja classificada como um aditivo na estrutura do CAP. Como esperado, os valores de viscosidade aumentaram com a presença da lignina, que também foi responsável pelo aumento da resistência do ligante ao *rutting* em altas temperaturas. Após os ensaios de envelhecimento de RTFOT e PAV, a análise por FTIR verificou que a adição de lignina criou um impedimento para a formação de grupos carbonila, indicadores do processo de oxidação no CAP, sugerindo que o composto possa ser usado como antioxidante.

Algumas pesquisas visam utilizar diretamente os resíduos industriais contendo lignina, da indústria de papel e celulose, por exemplo, ao invés da lignina pura e tratada. Trata-se de uma alternativa ainda mais sustentável e que já vem apresentando resultados interessantes para a comunidade acadêmica, como no estudo realizado por Pérez (2019), que utilizou resíduos industriais da manufatura de *hardwood* sem nenhum tratamento. Foram adicionados quantidades de 5, 10, 20 e 40% em massa no CAP. Os resultados foram positivos para as amostras contendo 20%, levando-se em consideração a resistência à água pelos testes de adesividade, resistência à deformação permanente, susceptibilidade térmica e o fator sustentabilidade.

Gao (2020) realizou novos estudos aprofundados sobre o comportamento reológico do ligante modificado com lignina, adicionando-se frações de 2, 4, 6 e 8% e utilizando os ensaios com o viscosímetro rotacional, ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR) e reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR). Para avaliação do desempenho dos ligantes em relação à fadiga, foi realizada o ensaio de varredura linear de amplitude (LAS), um teste que utiliza o modelo do dado contínuo viscoelástico simplificado, sendo um ensaio de dano acelerado, em que se submete a amostra a oscilações de amplitude cada vez maiores e se mede o dano acumulado. Foi observado um aumento (padrão) das viscosidades, e que a lignina incorporada aumentou os componentes elásticos do material, tornando o asfalto mais rígido e aumentando a resistência à deformação,

principalmente em altas temperaturas. Além disso, houve redução da sensibilidade ao stress.

Em trabalhos recentes realizados com a lignina como aditivo em asfalto no laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície da UFMG, notou-se que na adição de lignina (em pó) em amostras de CAP 50/70 aquecidas até temperaturas acima de 150°C, havia formação de precipitados ao fundo da mistura, provavelmente causado por uma dificuldade de dissolução da lignina no ligante, o que sugere um sistema de agitação, mistura e aquecimento ineficientes. Uma possibilidade para contornar esse problema está na aplicação do fracionamento por solventes, criando-se um sistema com a lignina dissolvida em solventes orgânicos selecionados.

3.4. ENSAIOS DE ENVELHECIMENTO

O cimento asfáltico de petróleo sofre envelhecimento de curto prazo quando combinado com os agregados minerais em usinas em virtude do aquecimento ao qual é submetido. Já o envelhecimento de longo prazo se dá durante a vida útil do pavimento, quando esse é submetido às cargas dos automóveis e aos diversos fatores ambientais (Bernucci et al., 2008). De acordo com as especificações da Superpave, existem importantes ensaios de envelhecimento acelerado para simular a degradação dos ligantes asfálticos sob determinadas condições e fatores. Um deles é o RTFOT – *Rolling Thin Film Oven Test*, um teste que simula os eventos de evaporação e oxidação do asfalto durante o seu processo de usinagem. Nesse ensaio, os ligantes são distribuídos em cilindros de vidro em amostras de, aproximadamente, 35 gramas, e inseridos em um forno a 163°C, com rotação constante e injeção de ar quente com oxigênio a cada 3 – 4 segundos, durante 85 minutos. É realizada uma pesagem dos cilindros antes e após o teste e, ao final, é determinada a variação de massa das amostras após o envelhecimento em usinagem. Uma perda de massa pode indicar a volatilização de componentes do asfalto; entretanto, pode haver ganho de massa nas amostras, o que indica formação de compostos em decorrência de um processo de oxidação (Hunter et al., 2015). A Figura 16, a seguir, mostra a estufa do ensaio de RTFOT e detalhes de sua fabricação.

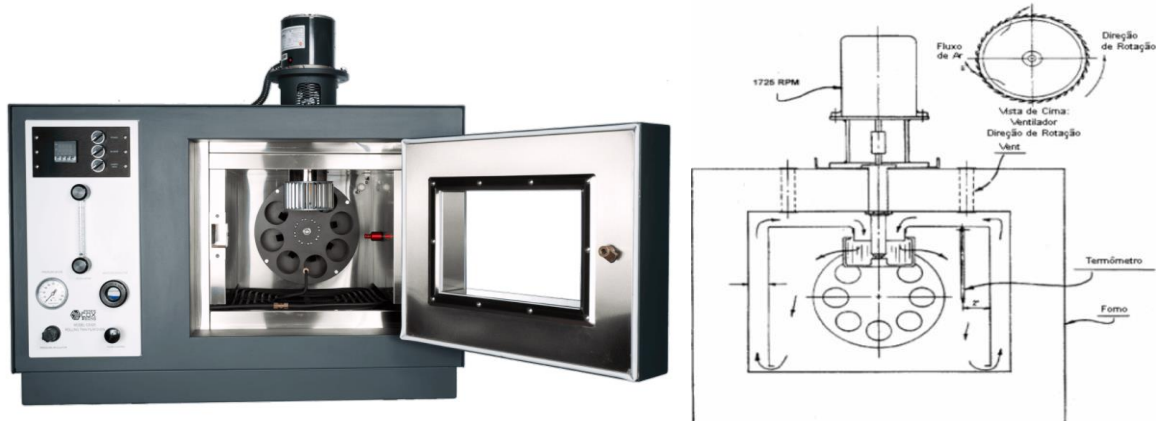


Figura 16 – Estufa de RTFOT e representação esquemática do processo
 Fonte: Aimil –Instrumentation & Technology; Batista (2017)

Há diferentes maneiras de se avaliar o envelhecimento do pavimento quando este é submetido às condições naturais atmosféricas e, uma delas, baseia-se no uso de uma câmara de intemperismo. O equipamento de intemperismo acelerado consiste em uma câmara onde há emissão de radiação UV através de uma lâmpada de arco de xenônio, cujo espectro é bastante similar ao da luz solar, e contém um sistema de aspersão de água, para simular as condições de orvalho e chuva. As amostras de CAP são expostas a ciclos alternados de luz e umidade em temperaturas controladas, conforme a norma ASTM 4798. As condições podem ser alteradas para simular diferentes ambientes. A câmara é capaz de reproduzir de maneira acelerada o processo de degradação que ocorre no CAP quando é exposto ao ambiente natural, já que as condições estabelecidas simulam uma exposição mais severa, como ocorreria somente no verão, além da aplicação de uma radiação constante.

3.5. ENSAIOS FÍSICOS, QUÍMICOS E REOLÓGICOS

Para se compreender os efeitos da adição da lignina, assim como quaisquer outros aditivos, nas propriedades físicas, químicas ou reológicas do ligante asfáltico, é necessária a realização de alguns testes básicos de caracterização. O primeiro deles é responsável por uma das classificações mais usuais do CAP, o ensaio de penetração. A penetração trata-se da profundidade, em décimos de milímetros, que uma agulha específica de massa igual a 100g atinge em um volume padrão de

ligante, a 25°C. Esse teste é padronizado pela norma ASTM D5 / D5M, e permite determinar a consistência do ligante, pelo seu índice de penetração. Em geral, quanto mais envelhecido for o asfalto, mais endurecido ele tende a estar, o que significa um valor menor da penetração da agulha. O penetrômetro apresentado na Figura 17 foi utilizado neste trabalho.



Figura 17 – Equipamento de penetração
Fonte: Acervo do autor

O ponto de amolecimento é uma medida empírica que correlaciona a temperatura na qual o asfalto amolece quando aquecido sob certas condições particulares e atinge uma determinada condição de escoamento. A amostra de CAP é confinada em um anel metálico padronizado, sobre a qual é posicionada uma esfera metálica. O conjunto é inserido em um banho de água, inicialmente a 4°C, que é aquecido numa taxa de 5°C por minuto. Quando o asfalto amolece de forma a não suportar mais o peso da bola, essa se desloca para o fundo do béquer, percorrendo uma distância padronizada de 1”, e o ponto de amolecimento é a temperatura medida nesse momento. À medida em que o ligante envelhece, maior é a temperatura de amolecimento das amostras. A Figura 18 mostra o equipamento automático de ensaio de ponto de amolecimento.



Figura 18 – Equipamento de teste do ponto de amolecimento
Fonte: Acervo do autor

O conceito fundamental no estudo do comportamento físico dos ligantes asfálticos é a susceptibilidade térmica, que indica a sensibilidade da consistência do CAP à variação de temperatura. É uma propriedade importante a ser avaliada, pois caso os ligantes sejam muito susceptíveis à alterações do estado físico ou de suas propriedades em relação à variação de temperatura, é provável que não apresentem uma performance ideal no pavimento. O índice de susceptibilidade térmica pode ser calculado a partir dos resultados de ponto de amolecimento e de sua penetração a 25°C, incluindo a hipótese de que a penetração do CAP no seu ponto de amolecimento seria de 800 (0,1mm) (Bernucci et al., 2008).

A viscosidade é uma medida da consistência do cimento asfáltico, por resistência ao escoamento. A especificação ANP (Agência Nacional de Petróleo) para as medidas da viscosidade em asfaltos promulgada em agosto de 2005, reporta ao viscosímetro rotacional Brookfield, mostrado na Figura 19. O equipamento permite medir as propriedades de consistência relacionadas ao bombeamento e à estocagem. Permite ainda obter o gráfico de temperatura-viscosidade para o CAP, por meio da medida do comportamento do fluido a diferentes taxas e tensões de cisalhamento, obtidas por rotação de cilindros coaxiais, mergulhados na amostra em teste. De acordo com a norma ABNT NBR 15184, seguindo as especificações da ANP, as medidas são realizadas em três temperaturas; 135, 150 e 177°C. Quanto mais elevada a temperatura, menos

viscoso é o comportamento do material. A medida da viscosidade dinâmica é expressa em centipoise (cP) (Bernucci, et al., 2008).

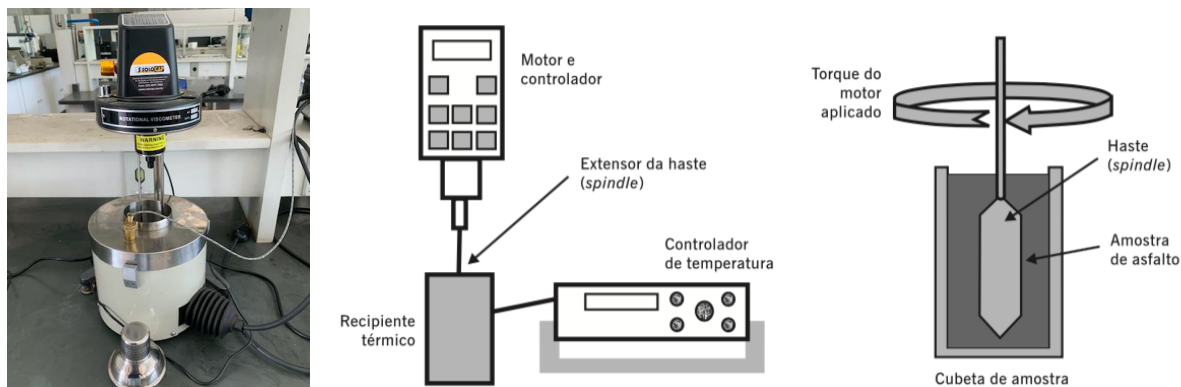


Figura 19 – Viscosímetro rotacional e representação esquemática do equipamento
Fonte: Acervo do autor; Bernucci et al. (2008)

O ensaio de massa específica e densidade relativa tem como finalidade a conversão de massas em volumes durante os cálculos de determinação do teor de projeto de ligante em uma mistura asfáltica, ou seja, para uso posterior na dosagem do CAP com os agregados. Esse teste é realizado com a norma ABNT NBR 6296/2004, e utiliza-se um picnômetro para se obter a massa específica do ligante asfáltico, que é definida como a relação entre massa e volume. A densidade relativa é a razão da massa específica do asfalto a 20°C pela massa específica da água a 4°C, que é de aproximadamente 1 g/cm³ (Bernucci et al., 2010).

A reologia é a ciência que estuda a resistência do material à deformação, analisando-se sua resposta em relação à temperatura e ao tempo. A partir desses estudos, é possível compreender de forma bastante aprofundada as propriedades físicas dos ligantes asfálticos pela variação de seus parâmetros reológicos, ao se adicionar um aditivo. As Figuras 20 e 21 apresentam, respectivamente, o reômetro de cisalhamento dinâmico utilizado neste estudo, que determina a viscosidade complexa com parâmetros do ângulo de amortecimento das medidas viscoelásticas do asfalto, e o esquema de aplicação de tensões de uma amostra de material.



Figura 20 – Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR)
 Fonte: Acervo do autor

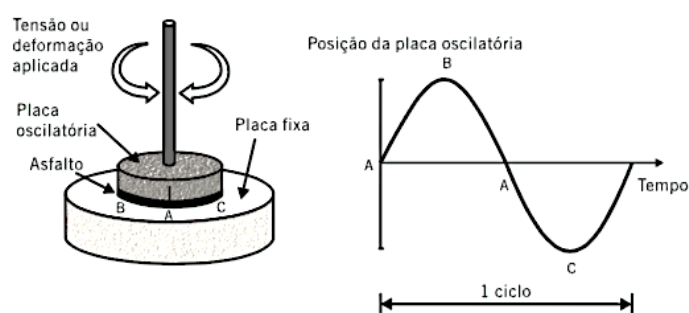


Figura 21 – Esquema de aplicação de tensões da amostra de material
 Fonte: Bernucci et al. (2008)

Por meio de um reômetro, mede-se o módulo complexo (G^*) e o ângulo de fase (δ) ao se submeter uma amostra do ligante a tensões de cisalhamento oscilatórias, entre duas placas paralelas. O módulo complexo é a resistência total do material à deformação quando cisalhado repetidamente e consiste em duas componentes: o módulo de armazenagem (G') e o módulo de perda (G''). O ângulo de fase avalia a razão entre a resposta elástica e a viscosa durante o processo de cisalhamento, determinando o quanto do comportamento do módulo complexo é viscoso e o quanto é elástico (McCready & Williams, 2008). A relação entre essas variáveis pode ser expressa na Figura 22.

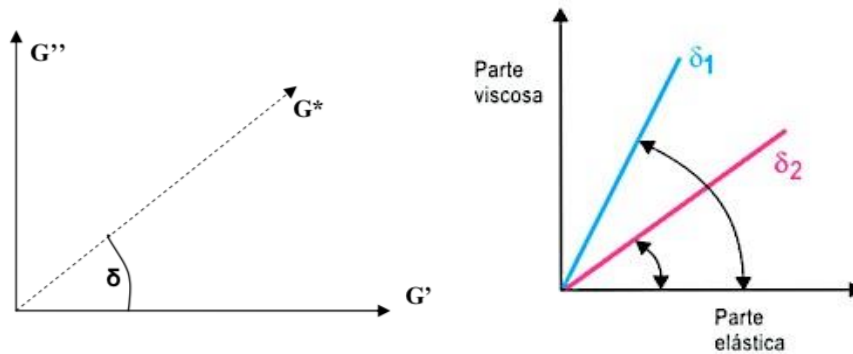


Figura 22 – Componentes do módulo complexo e relação com o ângulo de fase
 Fonte: McCready & Williams (2008); Bernucci et al. (2008)

Quanto menor for o ângulo de fase, mais próximo do comportamento sólido elástico está o material. Quanto maior o ângulo de fase, mais viscoso o seu comportamento, que se aproxima mais do estado fluido/líquido. No caso do CAP, a temperatura influencia diretamente o comportamento do mesmo. Quanto maior a temperatura, maior a tendência do material a se comportar como um fluido viscoso. O módulo complexo e o ângulo de fase ainda podem ser definidos pelas Equações de 1 a 5.

$$G^* = \frac{\tau_{max}}{\gamma_{max}} = G' + iG'' \quad (1)$$

$$G' = |G^*| * \cos\delta \quad (2)$$

$$G'' = |G^*| * \sin\delta \quad (3)$$

$$\tan\delta = G''/G' \quad (4)$$

$$\delta = \omega * \Delta t \quad (5)$$

Em que:

G^* = módulo complexo de cisalhamento

G' = módulo de armazenamento, a parte real do módulo complexo, relacionado à contribuição elástica do modelo viscoelástico

G'' = módulo de cisalhamento de perda que representa a perda de energia dissipada durante a carga

δ = ângulo de defasagem entre as curvas senoidais representativas da tensão ou deformação aplicada e da deformação (tensão) resposta do material

τ_{max} = máxima tensão de cisalhamento aplicada

γ_{max} = máxima deformação em função da tensão aplicada

δ = ângulo de fase

ω = frequência angular

Δt = tempo de defasagem

Como pode ser observado no esquema da Figura 25, existe uma defasagem de um determinado intervalo de tempo (Δt) na resposta à deformação cisalhante da amostra em relação à tensão aplicada, que se trata do atraso na deformação. Esse atraso é inexistente para materiais totalmente elásticos, fazendo com que δ seja igual a 0. Já para materiais completamente viscosos, a deformação se apresenta totalmente defasada, com ângulo de fase igual a 90°. Os materiais que se comportam como viscoelásticos, como os ligantes asfálticos, apresentam ângulo de fase entre 0° e 90° (Bernucci et al., 2008). Os ligantes asfálticos possuem comportamento extremamente variável em relação à temperatura: em temperaturas baixas, o material age como um material elástico com baixas taxas de deformação, como um sólido frágil. Nas temperaturas intermediárias, de serviço (10 a 70°C), se apresenta como um material viscoelástico, enquanto em temperaturas elevadas, acima de 100°C, se comporta como um fluido viscoso muito próximo ao comportamento newtoniano (Manoel, 2015). Um material considerado viscoelástico detém uma combinação das propriedades físicas dos materiais viscosos e elásticos (Cravo, 2016). Em relação aos ligantes asfálticos, um menor ângulo de fase implica em uma maior capacidade de recuperação elástica ou de resistência à formação de trincas por fadiga. Da mesma maneira, um elevado módulo complexo implica em maior rigidez e, portanto, maior resistência do asfalto à formação de trilhas de roda (Araújo, 2012). As trilhas de roda são deformações permanentes no pavimento e se apresentam na forma de sulcos ou afundamentos longitudinais nos locais por onde passam as rodas dos automóveis.

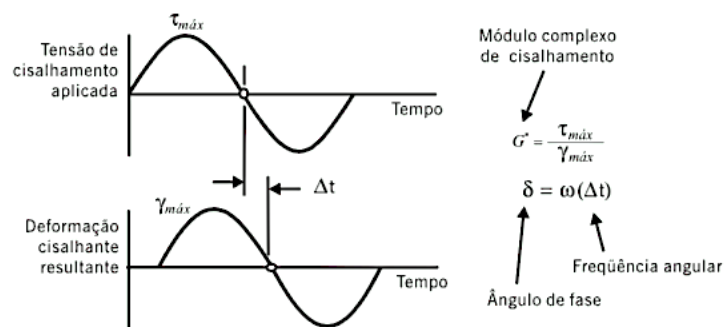


Figura 23 – Defasagem entre tensão aplicada e deformação resultante
 Fonte: Bernucci et al. (2008)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FTIR, pode ser realizado para se compreender nível de envelhecimento do CAP mediante a adição da lignina. Essa técnica fornece evidências da presença dos diversos grupos funcionais na estrutura orgânica dos materiais, se baseando no conceito de que as ligações químicas apresentam frequências de vibrações específicas. Quando as moléculas recebem a mesma quantidade de energia de uma dessas vibrações, a luz é absorvida, e as quantidades de energia transmitidas são registradas (Araújo, 2012). A faixa de comprimento de onda dos raios monocromáticos da luz infravermelha aplicada no FTIR é de 4000 a 400 cm^{-1} . Nessa análise, são monitoradas as frequências das bandas referentes aos compostos possivelmente gerados no processo de oxidação. Bandas por volta de 1636 cm^{-1} , por exemplo, estão associadas à presença de grupos carbonila, C=O, uma estrutura muito comumente formado durante o envelhecimento dos ligantes asfálticos. Da mesma maneira, grupos sulfóxidos também podem estar presentes e apresentam picos próximos a 1030 cm^{-1} (Pan, 2012). A Tabela 6 mostra as principais bandas observadas no espectro FTIR e a Figura 24 mostra a célula de carga utilizando o modo ATR para ensaio no FTIR em ligantes asfálticos.

Tabela 6 – Principais bandas identificadas no FTIR

Bandas	Atribuições
~ 1030	S=O
~ 1375	Deformação no plano CH ₃
~ 1458	Deformação em CH ₃ , CH ₂
~ 1636	Estiramento C=O
~ 2850	Estiramento simétrico C-H (CH ₂)
~ 2870	Estiramento simétrico C-H (CH ₃)
~ 2923	Estiramento assimétrico C-H (CH ₃ , CH ₂)
~ 2955	Estiramento assimétrico C-H (CH ₃)

Fonte: Adaptado de Araújo (2012)



Figura 24 – Equipamento de FTIR utilizado para as análises
Fonte: Acervo do autor

4. EXPERIMENTAL

Nesta seção, encontram-se descritos todos os procedimentos e análises laboratoriais realizados para esta pesquisa, bem como uma caracterização básica dos materiais utilizados. Uma primeira série de experimentos (a) foi realizada e onde foi identificada uma dificuldade para solubilização da lignina no CAP, com formação de grumos no fundo dos recipientes. Foi realizada uma nova série (b), com a diferença na adição inicial de um composto para solubilizar a lignina de forma mais eficiente. Por fim, foi realizada uma segunda série de experimentos, com uma etapa de solubilização da lignina em um solvente orgânico. As figuras 25, 26 e 27 ilustram os procedimentos efetuados neste trabalho.

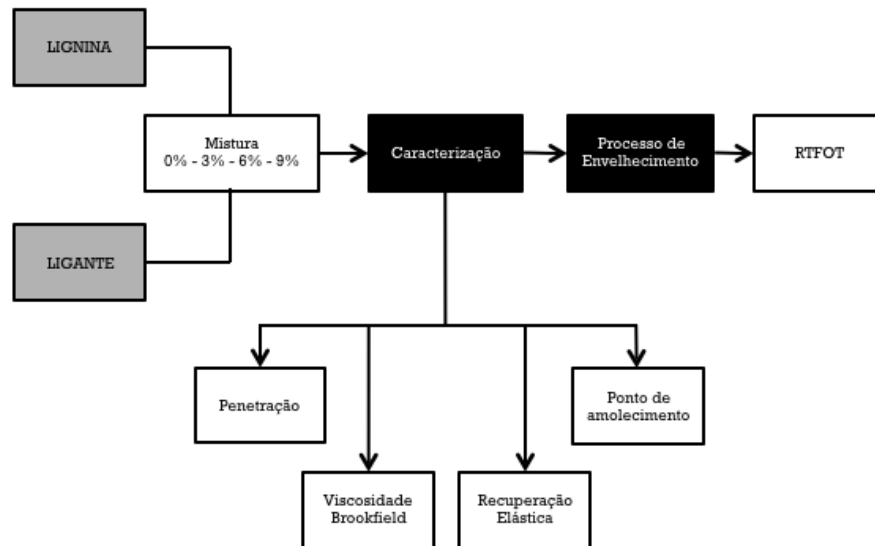


Figura 25 – Fluxograma da primeira série de experimentos (a)

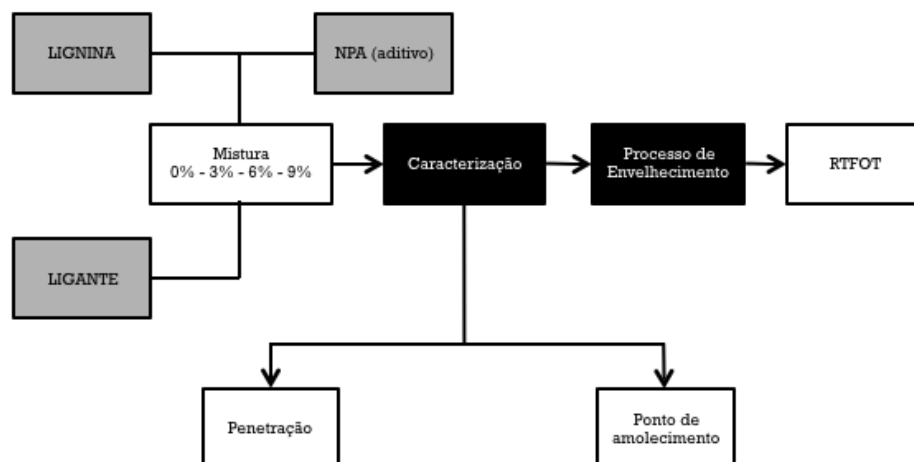


Figura 26 – Fluxograma da primeira série de experimentos (b), com adição de um aditivo

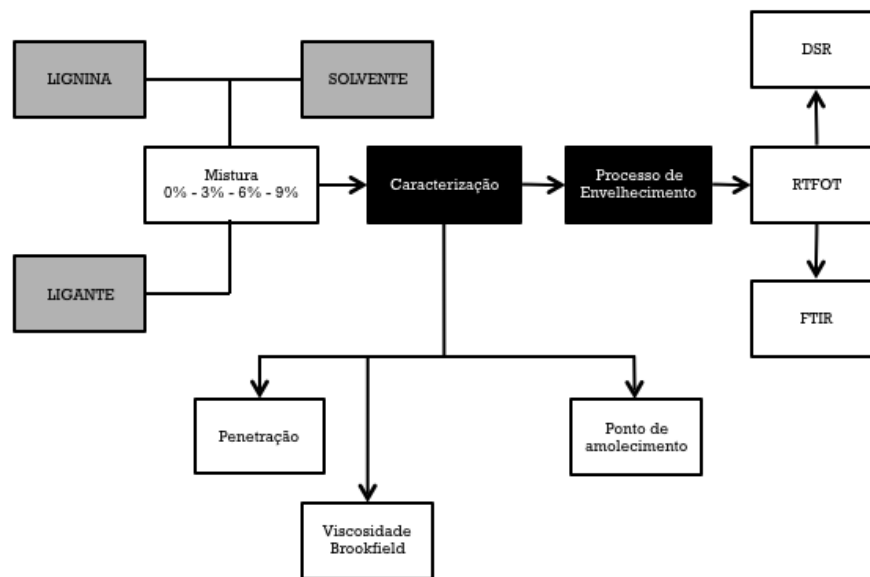


Figura 27 – Fluxograma da segunda série de experimentos, com etapa de fracionamento por solvente

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O material utilizado como base do estudo foi uma amostra de CAP 50/70, fornecido pela Refinaria Gabriel Passos (REGAP), para a primeira série de experimentos, e outra amostra de CAP 50/70 fornecido pela EMAM, para a segunda série de experimentos. As características do Cimento Asfáltico de Petróleo encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Caracterização do CAP 50/70

Características	Método	Resultado	Unidade
Penetração	D 5	50	0,1 mm
Ponto de amolecimento	D 36	50	° C
Índice de Susceptibilidade Térmica	X 018	-1,2	-
Solubilidade no Tricloroetileno	D 2042	99,9	% m/m
Ponto de Fulgor	D 92	294	° C
Ductilidade a 25°C	D 113	> 150	cm
RTFOT – Variação em Massa	D 2872	-0,34	%
RTFOT – Ductilidade a 25°C	D 113	> 150	cm
RTFOT – Aumento do Ponto de Amolecimento	D 36	4	° C
RTFOT – Penetração Retida	D 5	50	%
Viscosidade Brookfield a 135°C	D 4402	331	cp
Viscosidade Brookfield a 150°C	D 4402	158	cp
Viscosidade Brookfield a 177°C	D 4402	60	cp
Densidade	D 70	1,007	g.cm ⁻³

Fonte: Solocap

Na primeira série de experimentos, foi utilizada apenas a lignina Kraft fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose. Na segunda série, além desta, na etapa de testes de solubilidade da lignina em solventes orgânicos, ainda foi utilizada ainda lignina fornecida pelo Laboratório de Biotecnologia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). As duas ligninas são provenientes de eucalipto. As características que foram possíveis serem compartilhadas encontram-se nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 – Propriedades da Lignina 1 (UFRRJ)

Propriedades	Valores
Lignina solúvel, (%) TAPPI UM 250	4.2
Lignina insolúvel, (%) TAPPI T222 om-97	80.0
Lignina Total, (%)	84.2
Carboidratos=0,8	
	Glucanas 0.1
	Xilanas 0.2
SCAN-CM 71:09 (2009)	Mananas 0.3
	Arabinanas 0.1
	Galactanas 0.1
Cinzas(%) TAPPI T211 om-2	14.5
LHV (MJ/kg) DIN EN 14918 (2010)	21.6
HHV (MJ/kg) DIN EN 14918 (2010)	20.9
Análise elementar (%) DIN EN 15104 (2011) which was measured by using a TruSpec Micro - Leco Instruments 628 Series C/H/N elemental analyzer with oxygen and sulfur module	56.5/4.6/0.12/4.3/21.0

Fonte: Laboratório de Biotecnologia da UFRRJ

Tabela 9 – Propriedades da Lignina 2 (Suzano)

Tipo	Kraft (Eucalipto)
Teor de sólidos	95%
Teor de cinzas	3 – 5%
pH em solução a 10% de sólidos	3 – 4

Fonte: Suzano Papel e Celulose

4.2. PREPARO DAS AMOSTRAS

4.2.1. Mistura direta

Para a primeira série de experimentos, a lignina (em pó) foi adicionada diretamente ao CAP aquecido a 150°C, utilizando-se uma balança de precisão e pesando-se quantidades correspondentes a 3%, 6% e 9% das amostras de CAP, além dessas de uma amostra pura (0% de CAP). Apenas a lignina 2 (Suzano) foi utilizada nesta etapa. As misturas foram realizadas utilizando-se um agitador mecânico de alto cisalhamento durante uma hora, em uma faixa de temperatura entre 140 – 150°C (McCready & Williams, 2008). Após a mistura e resfriamento do sistema, foi observada uma pequena segregação da lignina nas amostras de CAP. Em função disso, foram preparadas outras três amostras com os mesmos percentuais de lignina, adicionando-se ainda 1% em massa de um aditivo denominado NPA – Aromático Neutro Pesado, que consiste em uma mistura de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (nitrogenados e sulfurados), que comumente se utiliza em usinas de asfalto na modificação do CAP com polímero SBS, na tentativa de se estabilizar o sistema e promover uma solubilização mais eficiente da lignina. O NPA possui coeficiente do parâmetro de solubilidade de Hildebrandt na mesma faixa das frações aromáticas do CAP, o que poderia facilitar a dissolução da lignina no ligante.

4.2.2. Fracionamento por solvente

Para a segunda série de experimentos, como a adição de NPA não foi o suficiente para impedir a formação de um precipitado que grudasse no fundo dos recipientes, com base em um trabalho realizado por Oliveira (2020), optou-se por se adicionar uma etapa de fracionamento por solventes com as duas ligninas disponíveis. Foram selecionados a acetona e o etanol como os solventes orgânicos a serem testados, em razão da disponibilidade, relativa baixa toxicidade, e pelos resultados promissores apresentados no trabalho de Oliveira (2020).

As amostras para o teste foram preparadas da seguinte maneira: em um erlenmeyer, uma alíquota de 5 gramas da lignina em questão foi adicionada, seguida por 50 mL de um dos solventes. O sistema passou por uma agitação constante durante 1 hora e 30 minutos, à temperatura ambiente, utilizando-se um agitador magnético. Após esse tempo, as misturas foram filtradas em um funil de Buchner acoplado a um Kitasato e contendo um papel de filtro quantitativo (faixa azul), com a

massa previamente registrada e em seguida ambientado com o solvente utilizado. O filtro era, então, removido com o precipitado e inserido em uma estufa a 100°C, até a evaporação total do solvente. O filtro contendo o precipitado seco era pesado novamente, sendo possível inferir a concentração de lignina remanescente no solvente filtrado. Considerando os dois tipos de lignina e os dois solventes utilizados, e que cada solução foi preparada em duplicata, foram obtidas oito soluções ao final dos testes. Uma vez removidos os sólidos insolúveis e as frações de lignina incompatíveis com os solventes orgânicos, foi calculada a solubilidade das ligninas em cada solvente. O sistema com o maior índice foi selecionado e, assim, produzido um volume maior de solução para a adição nas amostras de CAP, mantendo-se as concentrações finais de 3%, 6% e 9% de lignina.

A incorporação da lignina às amostras de CAP foi realizada nas mesmas condições das misturas diretas com a lignina em pó, sendo utilizada uma bureta para gotejamento da solução ao CAP aquecido.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

Os ensaios de caracterização, de forma geral, medem o efeito da adição de lignina nas propriedades físicas e na consistência do CAP.

4.3.1. Ensaio de Penetração

O ensaio de penetração segue a norma ASTM D 5 e foi executado penetrando-se uma agulha acoplada a um peso de massa igual a 100 gramas, durante 5 segundos, à temperatura de 25,0°C, em uma amostra de CAP de volume padronizado. O teste foi realizado cinco vezes e foi calculada uma média dos valores de penetração obtidos.

4.3.2. Ponto de Amolecimento

O ensaio de ponto de amolecimento foi executado de acordo com a norma ASTM D36, e foi realizado posicionando-se uma pequena esfera de aço no centro

de uma amostra de CAP contida em um anel metálico. Em seguida, os dois anéis que compõe o sistema são inseridos em um suporte próprio, colocado dentro de um béquer com água, resfriados até a temperatura de 5°C e, então, submetidos a um aquecimento a uma taxa de 5°C/min. Em uma determinada temperatura, a consistência do asfalto permite que a esfera atravessasse a amostra, atingindo o fundo do suporte, em uma altura padrão de cerca de 1 polegada, e registrando a temperatura exata no momento em que as esferas tocam a parte inferior do suporte.

4.3.3. Índice de Susceptibilidade Térmica

O Índice de Susceptibilidade Térmica expressa a sensibilidade da consistência dos ligantes à variação de temperatura e pode ser calculado a partir dos resultados obtidos nos ensaios de penetração e do ponto de amolecimento, de acordo com a Equação 6.

$$IST = \frac{500 \cdot \log(P) + 20 \cdot PA - 1951}{120 - 50 \cdot \log(P) + PA} \quad (6)$$

Em que:

IST = Índice de Susceptibilidade Térmica

P = penetração

PA = ponto de amolecimento

4.3.4. Viscosidade Brookfield

O ensaio de Viscosidade Brookfield foi executado de acordo com a norma ASTM D 4402/02. É utilizado um reômetro digital DV3T acoplado a um forno Therosel com controle de temperatura, onde foram inseridas, aproximadamente, 8 gramas de cada amostra de CAP por vez, em um recipiente de amostra próprio. O teste é realizado utilizando geometria de cilindros coaxiais da série SC4 número 21 da Brookfield, conforme especificação ANP, nas temperaturas 135, 150 e 177°C, durante 30 minutos, aproximadamente.

4.3.4. Recuperação Elástica

O teste de recuperação elástica foi realizado uma única vez, na primeira série de experimentos e apenas para as amostras sem adição de NPA. O ensaio foi realizado de acordo com a norma DNIT 130/2010 – ME, em um ductilômetro. As amostras foram aquecidas até estarem fluidas e adicionadas em moldes com volume padrão. Após 30 minutos em repouso à temperatura ambiente e 30 minutos em um banho com água a 25°C, os moldes foram encaixados no equipamento e iniciou-se um estiramento das amostras a uma velocidade controlada de 5 cm/min. Uma vez que as amostras atingiram o comprimento de 20 cm (L_1), a tração foi interrompida e o material estirado, cortado no centro com uma tesoura. Após um repouso de 60 min, as extremidades cortas foram reaproximadas e o comprimento final (L_2) foi medido. A recuperação elástica foi calculada pela Equação 7.

$$RE_{\%} = \frac{L_1 - L_2}{L_2} * 100\% \quad (7)$$

Em que:

$RE_{\%}$ = Recuperação elástica do ligante em percentual

L_1 = comprimento inicial da amostra do ligante

L_2 = comprimento final após junção das extremidades seccionadas

4.4. ENVELHECIMENTO DOS LIGANTES

4.4.1. RTFOT – Rolling Thin Film Oven Test

O RTFOT simula o primeiro e mais acentuado processo de envelhecimento pelo qual o ligante passa, que é durante a usinagem, na preparação do concreto asfáltico utilizado no recobrimento de pavimentos flexíveis. Nesse ensaio, amostras com aproximadamente 35 gramas foram adicionadas em béqueres cilíndricos padrões, inseridos em um forno rotacional com sistema de injeção de oxigênio, onde a temperatura foi mantida a 163°C durante 85 minutos. Foram registradas as massas dos béqueres vazios (M_b), e dos béqueres contendo as amostras antes (M_i)

e após (M_f) o envelhecimento. A variação de massa (ΔM) foi calculada ao final do ensaio pela Equação 8.

$$\Delta M = \left[\frac{(M_f - M_b) - (M_i - M_b)}{(M_i - M_b)} \right] * 100 \quad (8)$$

Em que:

ΔM = Variação percentual de massa

M_f = Massa do sistema béquer + CAP após envelhecimento

M_i = Massa do sistema béquer + CAP antes do envelhecimento

M_b = massa do béquer vazio

Esse foi o último procedimento realizado para a primeira série de experimentos. Apenas as amostras contendo lignina pré-solubilizada em solvente orgânico foram submetidas aos procedimentos seguintes.

4.5. ANÁLISE REOLÓGICA DOS LIGANTES

4.5.1. Reologia Complexa

Para análise reológica do CAP foi utilizado um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) da Anton Paar modelo MCR 502 com geométricas placa e placa, variando de 25 a 8 mm de diâmetro. O ensaio foi realizado seguindo-se a norma AASHTO T315, e uma pequena quantidade de amostra foi posicionada sobre uma placa, sobre a qual se pressionaria outra placa para promover o cisalhamento. A frequência angular do movimento foi mantido a 10 rad/s e as medidas foram realizadas nas temperaturas de 46°C, 52°C, 58°C, 64°C e 70°C. O estudo foi realizado nas amostras antes e após o envelhecimento pelo RTFOT.

4.6. ANÁLISE ESTRUTURAL DOS LIGANTES

4.6.1. FTIR

A Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier permite a identificação de grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais. Uma vez realizado o envelhecimento na estufa de RTFOT, realizou-se uma análise com FTIR a fim de se compreender os efeitos da adição de lignina no processo de envelhecimento do CAP. Diversos estudos reconheceram a presença de grupos carbonila (C=O) e sulfóxido (S=O) em ligantes envelhecidos e, por esse motivo, foram analisados os picos centrados nas bandas de 1636 cm⁻¹ e 1030 cm⁻¹, respectivamente. Para o cálculo dos índices de carbonila e sulfóxido nas amostras, foram levados em consideração ainda os picos correspondentes aos grupos CH₂ e CH₃, centrados em 1458 cm⁻¹ e 1375 cm⁻¹, e podem ser utilizadas as Equações 9 e 10. As áreas sobre os picos são calculadas pelo software utilizado.

$$I_{C=O} = \frac{A(1636)}{[A(1375) + A(1458)]} \quad (9)$$

$$I_{S=O} = \frac{A(1030)}{[A(1375) + A(1458)]} \quad (10)$$

Em que:

I_{C=O} = Índice carbonila

I_{S=O} = Índice sulfóxido

A(x) = Área sob o pico da banda (x)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A discussão dos resultados é apresentada em sequência cronológica dos ensaios realizados.

5.1. PREPARO DAS AMOSTRAS

Na primeira série de experimentos, após resfriadas e deixadas em repouso por algumas horas/dias, as amostras de CAP aditivadas com lignina apresentaram agregados precipitados no fundo dos recipientes em que foram misturadas e armazenadas, provenientes da adição da lignina e sua incompleta solubilização, o que só pôde ser identificado ao se aquecer novamente as amostras para o resto dos ensaios. A Figura 28 mostra uma parte dos grumos formados.



Figura 28 – Imagens do agregado de lignina no fundo do béquer e grudado em um bastão de vidro
Fonte: Acervo do autor

Após a observação dos sólidos depositados no fundo dos béqueres, foram produzidas novas amostras de mesmas concentrações de lignina, com 1% de NPA em massa para maior estabilização do sistema. Contudo, os sólidos se formaram da mesma maneira. Como segunda alternativa, foram selecionados dois solventes orgânicos para solubilizar a lignina previamente, eliminar sólidos indesejáveis, e reduzir a possibilidade da formação dos grumos. Com base nos resultados do trabalho de Oliveira (2020), que testou a solubilidade da lignina Kraft em diversos solventes orgânicos, foram selecionados o etanol anidro e a acetona para este trabalho. O metanol havia apresentando bons resultados também, contudo, em

função da menor disponibilidade e sua maior toxicidade, optou-se por não utilizar esse solvente.

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos nos testes de solubilidade com as duas ligninas disponíveis e os dois solventes selecionados.

Tabela 10 – Valores de solubilidade obtidos para a lignina em cada solvente

Lignina	Solvente	Teste	Solubilidade	Média
1 (UFRRJ)	Etanol	1	36%	34%
1	Etanol	2	30%	
1	Acetona	1	34%	
1	Acetona	2	36%	
2 (Suzano)	Etanol	1	74%	72%
2	Etanol	2	70%	
2	Acetona	1	88%	87%
2	Acetona	2	86%	
2	Acetona	3	88%	

Pelos dados obtidos, concluiu-se que o maior rendimento obtido foi de 87% de solubilidade para a lignina 2, fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose, em acetona. Um terceiro teste foi realizado apenas para confirmação dos resultados. Com isso, foi preparada quantidade suficiente de solução filtrada da lignina 2 em acetona para fabricação das três amostras de CAP contendo, aproximadamente, 3%, 6% e 9% de lignina em massa. Estudos do fracionamento da lignina utilizando solução aquosa de acetona já haviam obtido bons resultados de solubilidade da lignina Kraft nesse solvente, que atingiu máximo valor na proporção de 80-90% de acetona e 10-20% de água. A maior parte do precipitado obtido nesse processo pode se tratar de cinzas e carboidratos, além de frações de lignina de massas molares mais distantes da média (Domínguez-Robles et al., 2018).

5.2. CARACTERIZAÇÃO

5.2.1 Penetração e Ponto de Amolecimento

Os resultados do efeito da adição de lignina na consistência do ligante asfáltico estão expressos nos gráficos das Figuras 29 e 30, para a primeira série de experimentos, e nas Figuras 31 e 32, para a segunda série.

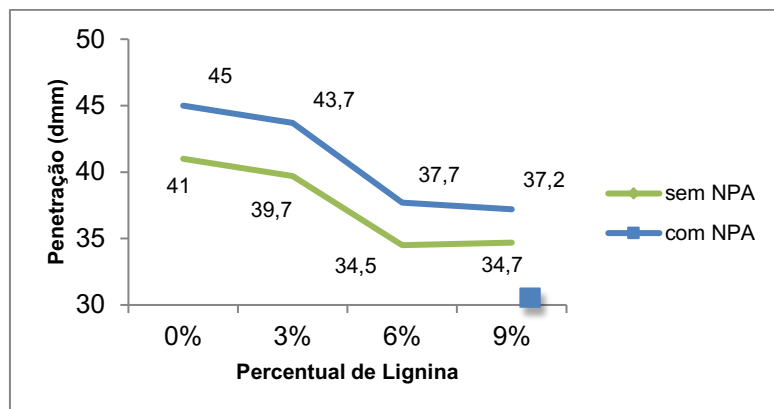


Figura 29 – Penetração nos ligantes para cada concentração de lignina (1ª série)

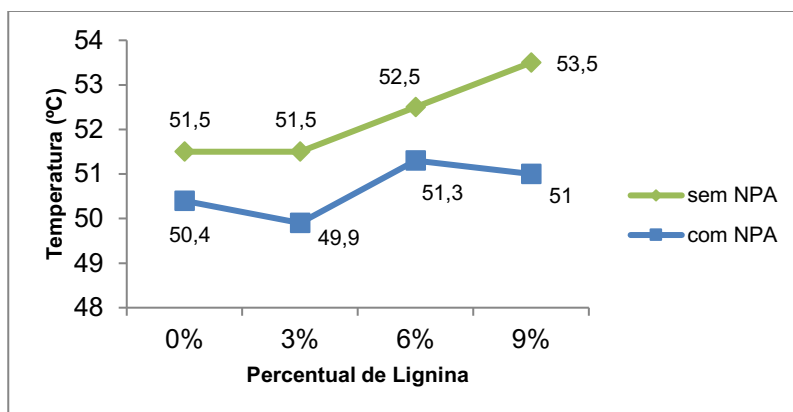


Figura 30 – Ponto de amolecimento dos ligantes para cada concentração de lignina (1ª série)

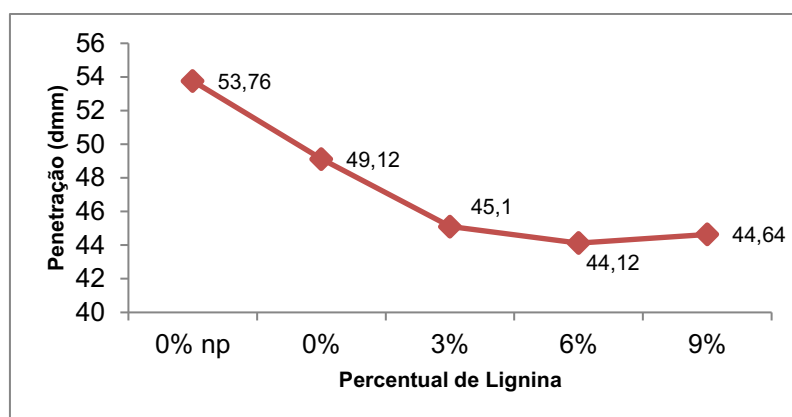


Figura 31 – Penetração nos ligantes para cada concentração de lignina (2ª série)

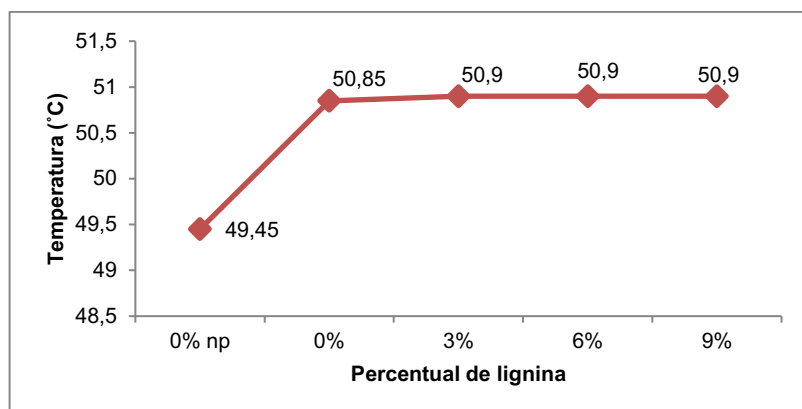


Figura 32 – Ponto de amolecimento dos ligantes para cada concentração de lignina (2ª série)

De forma geral, nota-se que a adição de lignina provoca uma redução na penetração das amostras e um aumento na temperatura do ponto de amolecimento, com exceção apenas da amostra 3% com NPA, que apresentou um ponto de amolecimento 0,5°C abaixo do ligante puro (Figura 30). Uma temperatura maior do ponto de amolecimento significa menor penetração da agulha na amostra, indicando maior rigidez da amostra.

Pelos gráficos, ainda é possível perceber que os valores de penetração sofreram maior variação com a adição de lignina do que o ponto de amolecimento. Para a 1ª série de experimentos, por exemplo, a maior variação no ponto de amolecimento foi de 2°C de diferença, na amostra 9% sem NPA (Figura 30). Na 2ª série, a adição de lignina provocou um aumento de apenas 0,5°C, e se manteve constante para concentrações maiores de lignina (Figura 32). Já a penetração decaiu de forma mais considerável. Isso pode sugerir que o aditivo provoca menor influência no ligante em altas temperaturas. Nesse sentido, foram calculados os Índices de Susceptibilidade Térmica (IST) para cada uma das amostras, e os resultados encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 – Índice de Susceptibilidade Térmica das amostras de CAP

Série	Amostra	IST
1	0%	-1,26
1	3%	-1,33
1	6%	-1,38
1	9%	-1,15
1 (NPA)	0%	-1,33
1 (NPA)	3%	-1,51
1 (NPA)	6%	-1,48
1 (NPA)	9%	-1,58
2	0% np	-1,17
2	0%	-1,02
2	3%	-1,20

2	6%	-1,25
2	9%	-1,23

A norma atual DNIT 095/2006 - EM que classifica o CAP estabelece uma faixa admissível para o IST entre (+0,7) e (-1,5), sendo que a maior parte dos ligantes asfálticos se encontra na faixa entre (0) e (-1,5). Ligantes com IST maior que (+1) indicam asfaltos oxidados (menos sensíveis a altas temperaturas e quebradiços em baixas); enquanto um IST menor que (-2) indicam ligantes muito sensíveis à temperatura. Apenas duas amostras da primeira série, com NPA, de 3% e 9% extrapolaram o limite de (-1,5), indicando estarem mais susceptíveis à variações de temperatura. A adição de NPA e de lignina ao CAP indicam um aumento da sensibilidade do ligante à variação de temperatura a partir de 3% de lignina. Ainda que a amostra de 6% esteja no limite da especificação, como os ligantes apresentam uma flutuação em sua composição em relação ao teor de aromáticos (dependendo da origem do petróleo), a adição de NPA não seria recomendada junto com a adição de lignina pelo parâmetro do IST. Ensaio futuros com uma variação no teor dos aromáticos do CAP podem ser realizados para corroborar com estas observações. Para as amostras sem adição de NPA, pelos dados é possível observar uma tendência de redução no IST, afastando-se do oposto ao processo de oxidação, mantendo-se dentro da especificação ANP. Por esse parâmetro, a lignina não comprometeria as características térmicas do CAP.

Na segunda série de experimentos, comparando-se os dados para o CAP puro não processado (0% np) com o CAP puro processado (Figura 31), percebe-se que o processamento do ligante causou um impacto considerável na consistência do ligante, ligeiramente maior do que a própria adição de lignina. Isso se deve ao fato de que já no processamento pode ocorrer volatilização de compostos saturados e aromáticos do ligante, alterando sua consistência e aumentando sua rigidez.

5.2.2. Viscosidade Brookfield

As Figuras 33 e 34, a seguir, expressam os resultados da viscosidade em três diferentes temperaturas para as amostras da primeira série contendo NPA e para as amostras da segunda série, respectivamente.

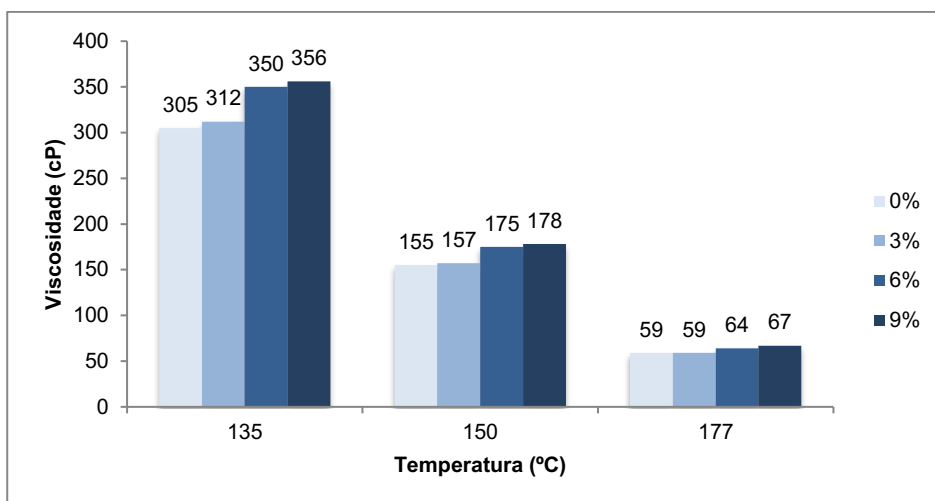


Figura 33 – Viscosidade Brookfield dos ligantes com adição de NPA (1ª série)

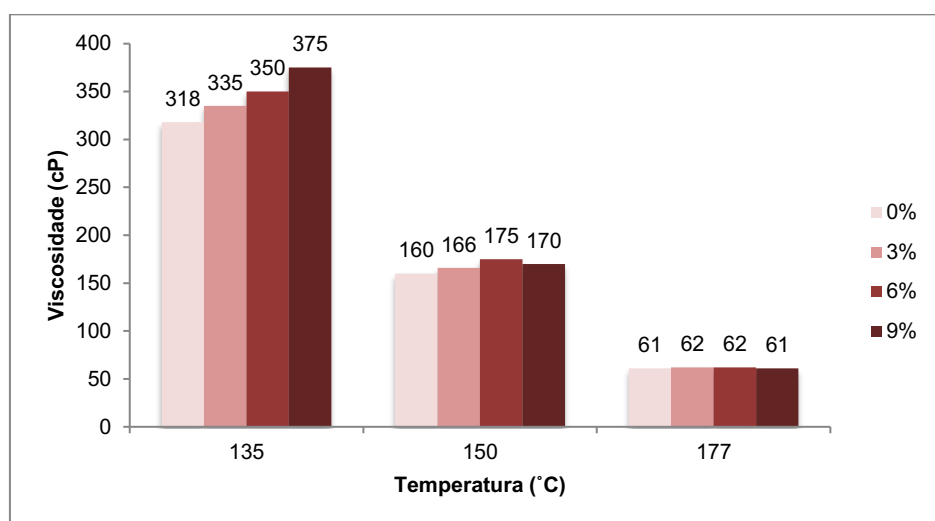


Figura 34 – Viscosidade Brookfield dos ligantes (2ª série)

A viscosidade é uma propriedade que tende a reduzir com o aumento da temperatura em fluidos líquidos ou liquefeitos derivados de petróleo, uma vez que ocorre aumento da energia cinética média das moléculas do material, ultrapassando as barreiras energéticas das interações intermoleculares, podendo fluir com mais facilidade. O aumento do teor de lignina no ligante produziu um aumento da viscosidade para todas as amostras analisadas. Esses resultados corroboram os dados obtidos nos testes de penetração e ponto de amolecimento e a conclusão de que os ligantes podem ser tornar ligeiramente mais rígidos com a adição de lignina. Foi observado também que quanto mais elevada a temperatura do ensaio, menor a diferença entre as viscosidades das amostras do ligantes, ou seja, em altas temperaturas, não há significativas mudanças no comportamento do CAP pela adição da lignina.

5.2.3. Recuperação Elástica

A recuperação elástica indica uma resposta à solicitação de carga na camada do revestimento e está associada à maior durabilidade dessa camada.

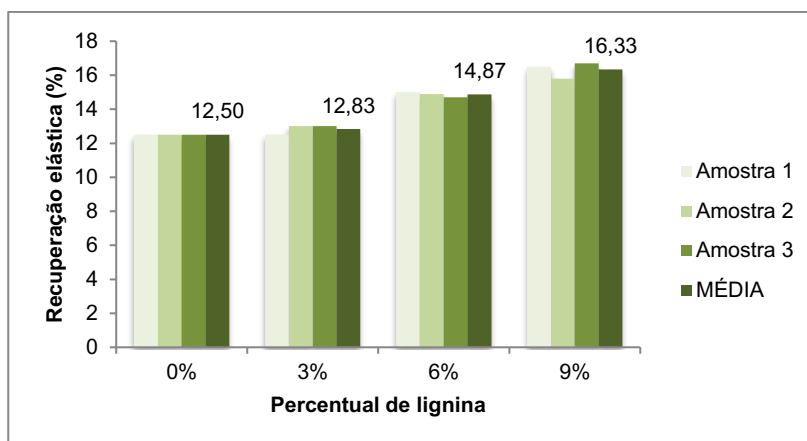


Figura 35 – Recuperação elástica dos ligantes (1ª série sem NPA)

Pelo gráfico da Figura 35, notou-se um ligeiro aumento da recuperação elástica com o acréscimo do percentual de lignina. Isso significa que, à medida em que se aumenta a concentração do aditivo, o material acaba adquirindo maior elasticidade, o que lhe confere uma maior capacidade de absorver impactos do tráfego e retornar ao seu estado original. Embora esse aumento seja pequeno em relação ao efeito que ocorre na adição de polímeros como o SBS, onde o aumento é próximo de 85%, esse fato corrobora a ideia de que a lignina não interfere negativamente na recuperação elástica, pelo contrario, interfere ligeiramente de forma positiva nesse aspecto. A elasticidade do CAP tem relação direta com a quantidade de aromáticos da fração maltênica (Manoel, 2015), o que sugere que a fração aromática da lignina corrobora com esse equilíbrio.

Os resultados obtidos em relação à alteração nas propriedades físicas dos ligantes modificados estão compatíveis com diversos trabalhos recentes acerca do uso de lignina como um aditivo. Batista (2018) adicionou lignina diretamente ao CAP e obteve uma redução da penetração de 10 décimos de milímetro, equivalente a 27%, para sua amostra com maior teor de lignina, 6%, em relação ao ligante puro. Já o ponto de amolecimento também apresentou aumento com o teor de lignina, atingindo a variação máxima de 2°C para a amostra com 6%. Santos (2018) também avaliou o comportamento dos ligantes mediante o acréscimo de lignina e chegou a

registrar um aumento de 35% na viscosidade da amostra com 9% de aditivo, na temperatura de 135°C. Contudo, todos os valores de viscosidade obtidos se mantiveram dentro dos limites máximo e mínimo estabelecidos pela especificação brasileira NBR 15184, assim como os resultados encontrados neste trabalho.

5.3. ENVELHECIMENTO

5.3.1. RTFOT – Rolling Thin Film Oven Test

Todas as amostras preparadas passaram pelo envelhecimento em RTFOT, tanto as da primeira quanto da segunda série de experimentos. Contudo, esse foi o momento em que se verificou a formação de agregados precipitados no fundo dos béqueres na primeira série e, por esse motivo, os procedimentos foram interrompidos. A segunda série, com a lignina dissolvida em acetona, foi iniciada, então, para garantir maior confiabilidade nos resultados.

O RTFOT funciona como uma simulação do envelhecimento do ligante durante a etapa de usinagem, onde o CAP é levado a temperaturas relativamente altas, podendo ocorrer processos de oxidação e volatilização de frações saturadas e aromáticas. Durante este ensaio, o CAP adquire massa pela entrada de oxigênio e perde massa pela evaporação de suas frações leves. Neste teste não é possível quantificar esses dois eventos mas, sim, o balanço entre as perdas e ganhos de massa; Em alguns trabalhos, esse ensaio funciona apenas como uma etapa de envelhecimento para que possam ser realizadas análises posteriores. Contudo, ainda é possível se extrair os dados da variação de massa das amostras antes e após o processo e algumas conclusões podem ser inferidas. Os dados são apresentados nas Figuras 36 e 37.

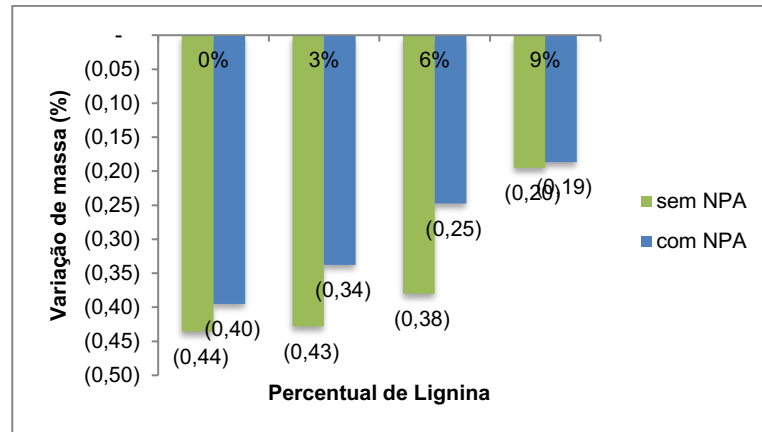


Figura 36 – Variação de massa após RTFOT para as amostras de CAP (1ª série)

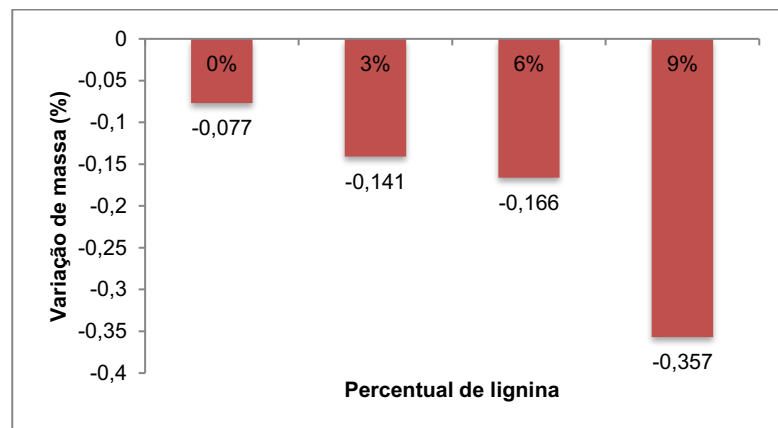


Figura 37 – Variação de massa após RTFOT para as amostras de CAP (2ª série)

Para todos os experimentos, houve variação de massa negativa, portanto, perda de massa nas amostras após o ensaio. Uma variação negativa da massa indica que houve maior perda de componentes voláteis do que formação de óxidos pela oxidação dos ligantes, em termos da contribuição para a massa total da amostra. É possível perceber ainda, para a segunda série de experimentos (Fig. 36), quanto maior o percentual de lignina, maior foi a perda de massa. A amostra com 9% de lignina, apresentou o maior valor na variação, igual a -0,357%. Isso pode indicar tanto uma volatilização maior de componentes, que podem ter sido provenientes da própria lignina ou da acetona remanescente adicionada, como uma oxidação menos pronunciada nessa amostra. Uma menor formação de óxidos contribuiria para uma variação mais negativa de massa da amostra. Contudo, são necessárias outras análises estruturais e reológicas para corroborar essa hipótese.

5.4. ENSAIOS REOLÓGICOS COMPLEXOS

Foi utilizado um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) para se avaliar o comportamento viscoelástico dos ligantes. As amostras foram submetidas ao ensaio reológico antes e após o envelhecimento em RTFOT. Os dois principais parâmetros avaliados foram o módulo complexo (G^*) e o ângulo de fase (δ). O software utilizado fornece os dados de G^* relacionados com o seno do ângulo de fase. O Strategic Highway Research Program (SHRP) selecionou a relação $G^*/\text{sen}(\delta)$ como parâmetro para se avaliar a resistência à trilha de roda do asfalto (Batista, 2017). As Figuras 38 e 39 mostram a variação do ângulo de fase em função da temperatura.

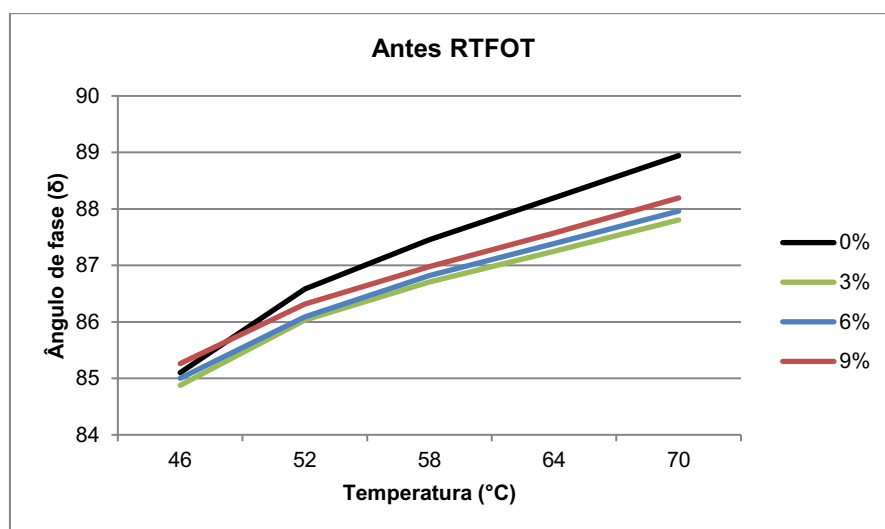


Figura 38 – Ângulo de fase em função da temperatura para as amostras antes do RTFOT

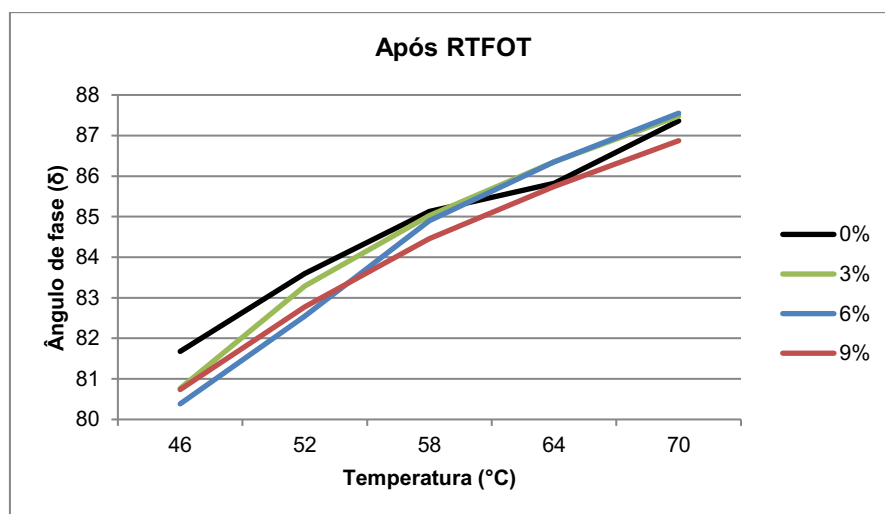


Figura 39 – Ângulo de fase em função da temperatura para as amostras após o RTFOT

O ângulo de fase é um parâmetro que diz respeito ao comportamento viscoelástico do material. Quanto mais próximo de 90°, mais viscoso o material, e quanto mais próximo de 0, maior elasticidade ele apresenta. Pelo gráfico da Figura 38, nota-se que o CAP puro possui o comportamento mais próximo do viscoso na faixa de temperatura analisada, com exceção da temperatura mais baixa, de 46°C, onde a amostra com 9% apresentou o comportamento mais viscoso. De forma geral, a amostra contendo 3% de lignina apresentou maior elasticidade, seguida da amostra com 6%. Após o envelhecimento em RTFOT, a tendência é que os valores de ângulo de fase de todas as amostras reduzam, em função do enrijecimento do ligante. A faixa de δ das amostras, inicialmente entre 85° e 89°, após o envelhecimento, decaiu para 80° e 88°. Em temperaturas mais baixas, a amostra com 6% de lignina obteve os menores ângulos de fase e, portanto, comportamento mais elástico. Já nas temperaturas mais elevadas, a amostra com 9% apresentou os menores ângulos de fase. O ligante contendo 3% de lignina, que antes apresentou a curva inferior no gráfico, apresentou menor queda dos valores de δ , o que pode indicar uma maior manutenção de suas propriedades reológicas, em comparação com as outras amostras.

As Figuras 40 e 41 expressam a variação do módulo complexo com a temperatura.

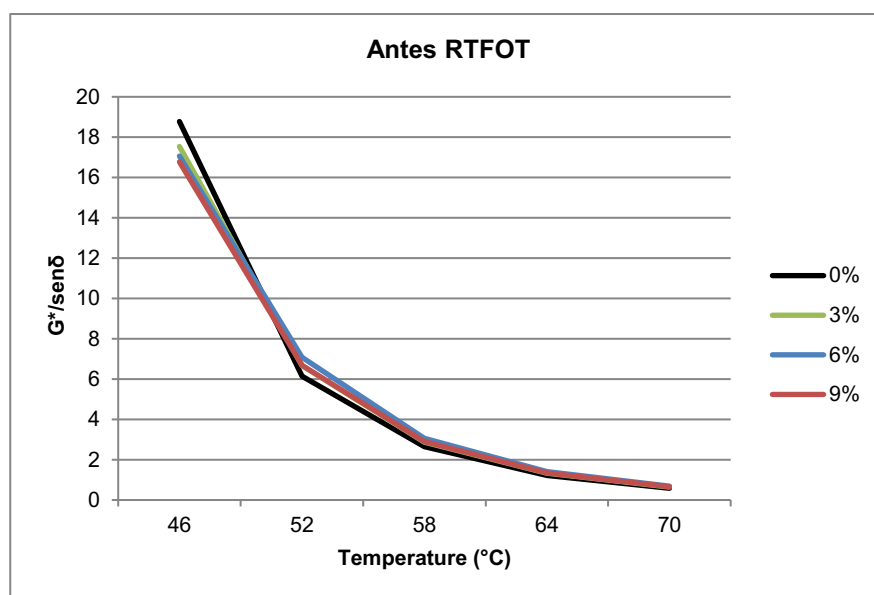


Figura 40 – Módulo Complexo ($G^*/\text{sen } \delta$) em função da temperatura antes do RTFOT

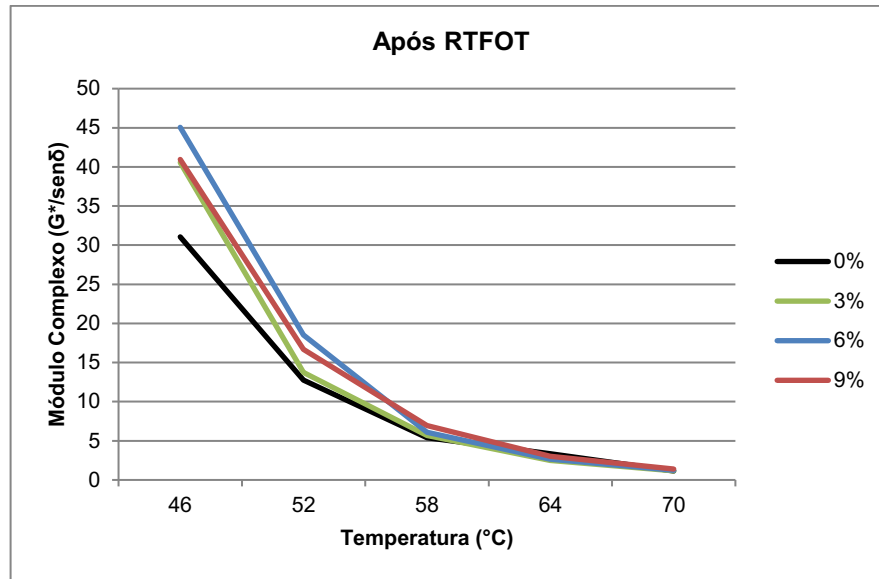


Figura 41 – Módulo Complexo ($G^*/\text{sen } \delta$) em função da temperatura após o RTFOT

Pela Figura 40, nota-se que os valores obtidos do módulo complexo de todas as amostras se encontram extremamente próximos, com exceção apenas para a temperatura mais baixa do ensaio, 46°C, onde o ligante convencional apresenta um valor ligeiramente maior que os demais de $G^*/\text{sen}(\delta)$, que reduz de forma mínima com o aumento do percentual de lignina. Quanto maior a temperatura do teste, mais os valores se convergem, o que significa que os ligantes apresentam resistência bastante similar em temperaturas mais elevadas. De maneira geral, nesse caso não há variações significativas para o parâmetro $G^*/\text{sen}(\delta)$ com a adição de lignina, que envolva aumento da proteção contra a deformação permanente. Esse parâmetro físico corrobora com o ligeiro aumento da resposta elástica reportado na Figura 35.

5.5. ANÁLISE POR FTIR

Foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho das amostras após o envelhecimento em RTFOT para entender se houve alguma diferenciação nos ligantes no que diz respeito à presença de grupos funcionais relacionados ao processo de oxidação do CAP, tendo sido avaliadas a presença e a intensidade dos picos associados aos grupos carbonila e sulfóxido, de bandas próximas de 1636 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} , respectivamente. A Figura 42 mostra o compilado de espectros para todas as amostras analisadas após o envelhecimento, na faixa de comprimento de onda entre $3000 - 750 \text{ cm}^{-1}$. Foram calculados os

valores do índice de carbonila e de sulfóxidos de acordo com as Equações 9 e 10, e os resultados exibidos nos gráficos das Figuras 43 e 45.

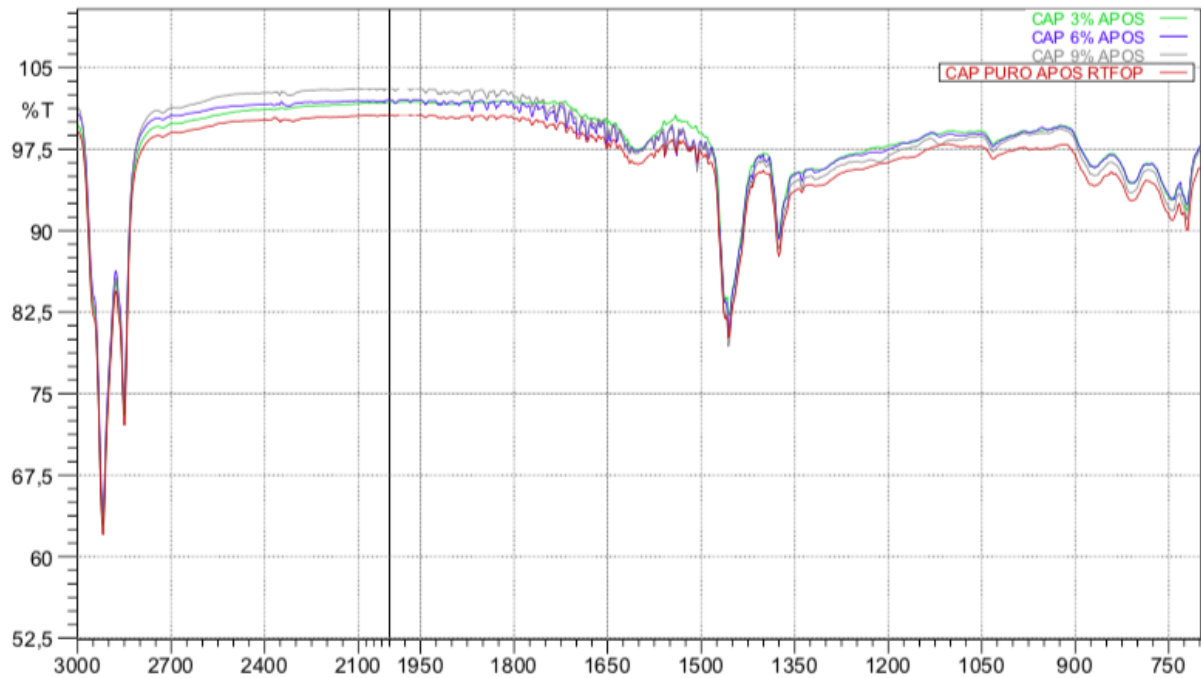


Figura 42 – Compilado dos espectros obtidos por FTIR para as amostras envelhecidas

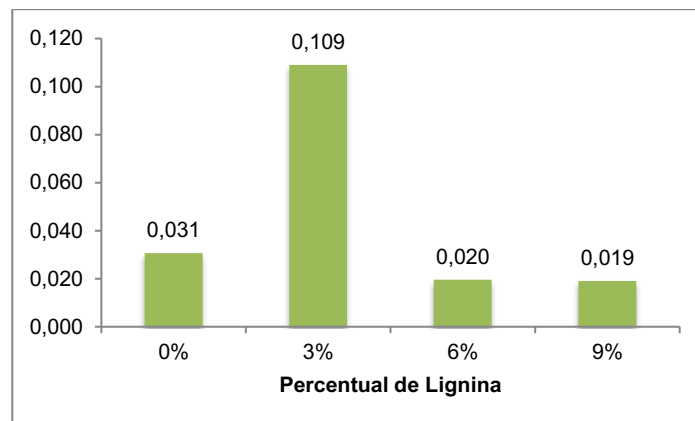


Figura 43 – Índice de carbonila (áreas relativas) para as amostras de CAP após RTFOT

O índice de carbonila trata-se de um parâmetro que pode sugerir o nível de oxidação sofrido pelo ligante asfáltico, sendo que, quanto maior o índice, maior oxidação o material pode ter sofrido. De acordo com a Figura 43, as amostras com 6% e 9% de lignina apresentaram o menor índice de carbonila, o que indica que o aditivo pode ter conferido um efeito benéfico ao processo de envelhecimento do ligante. Entretanto, nota-se que para a amostra com 3%, houve um aumento significativo do índice. Por ter apresentado um valor bem distante das demais

amostras, tal fato pode ter sido originado por um problema na análise dessa amostra e só notado após o fechamento deste trabalho, uma vez que as amostras de 6 e 9% apresentaram redução no índice de carbonila. Pela Figura 44, ao redor da banda de 1600 cm^{-1} , nota-se um ruído similar para os ligantes puro, com 6% e 9% de lignina, diferentemente do que ocorre para a amostra com 3% (em verde). Essa diferença pode ter conferido um valor de área relativa maior para essa amostra, o que impactaria em um maior valor do índice de carbonila calculado.

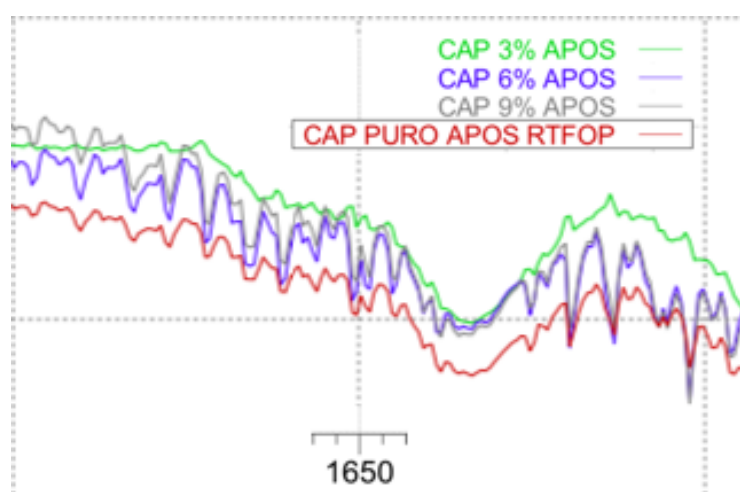


Figura 44 – Imagem aproximada do espectro compilado para todas as amostras

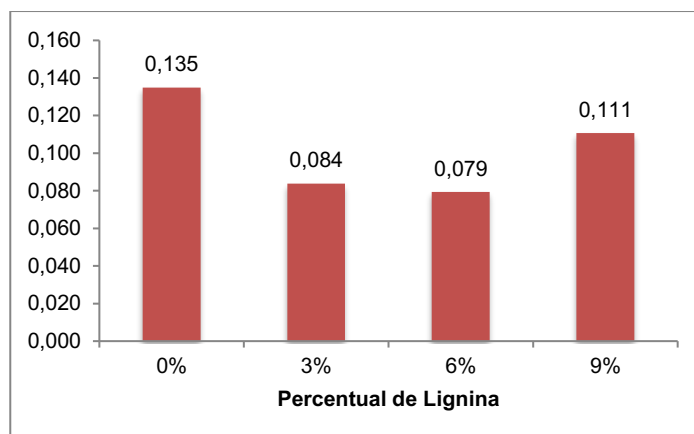


Figura 45 – Índice de sulfóxido (áreas relativas) para as amostras de CAP após RTFOT

De acordo com o gráfico da Figura 45, o ligante puro apresentou o maior índice de sulfóxido, havendo uma redução para a amostra com 3% e uma redução ainda maior para a amostra com 6%. O ligante com 9% de lignina, contudo, apresentou um aumento no índice em relação aos ligantes menos concentrados, mas ainda menor que o ligante puro. O efeito da lignina na redução da formação de grupos sulfóxidos pode ser evidente, contudo, ainda não se pode confirmar se há

uma relação proporcional com o teor de lignina das amostras. A região próxima à banda de 1030 cm^{-1} apresentou um baixo nível de ruído para todas as amostras, o que sugere uma relação mais confiável entre as áreas dos picos para essa leitura.

Uma vez que os índices de carbonila e sulfóxido são indicativos do processo de oxidação do CAP (quanto maiores os índices, maior a oxidação), o fato mais relevante nas análises por FTIR é, com exceção da amostra 3% no ensaio para a carbonila, uma redução geral dos dois índices em relação ao CAP puro. Essa avaliação sugere que houve menor envelhecimento das amostras contendo lignina, e que os teores entre 3% e 6% se tratariam de valores mais aceitáveis em relação ao custo benefício de adição de lignina em ligantes asfálticos.

6. CONCLUSÕES

A adição de lignina Kraft em ligantes asfálticos ainda não se trata de um processo completamente simples. A lignina é um polímero de estrutura bastante complexa e indefinida, que varia de acordo com a espécie vegetal, a localização onde foi cultivada, e até mesmo entre tecidos vegetais diferentes. O processo de isolamento da lignina também é responsável pela sua alta heterogeneidade e diversificação estrutural. Por esse motivo, a lignina dificilmente será totalmente solúvel em qualquer material ou solvente. Assim como em outros trabalhos realizados pela comunidade científica, durante primeira série de experimentos desse estudo, foi constatada a formação de um grande precipitado ao fundo dos recipientes onde as amostras foram preparadas, o que poderia dificultar e tornar menos precisas análises por FTIR e ensaios reológicos pelo DSR. Em razão disso, foi realizada uma segunda série de experimentos, adicionando-se uma solução de lignina em acetona aos ligantes asfálticos, o que definitivamente contribuiu para uma maior homogeneidade do sistema e não provocou mudanças muito consideráveis nas propriedades físicas dos ligantes, ao se comparar tanto com o ligante convencional, quanto com as amostras produzidas pela mistura da lignina pura, em pó. De toda forma, esse método ainda deve ser revisto e estudado de forma mais aprofundada, primeiramente, pelo fato de que ainda foi possível notar a presença de sólidos suspensos na mistura, especialmente para a amostra com 9% de lignina. Além disso, ao se considerar uma produção em maior escala dessas amostras, o projeto pode ser tornar inviável pela necessidade de um volume muito grande de acetona ou de outros solventes orgânicos.

Em geral, foi possível constatar que a adição de lignina aumenta a consistência do ligante. Os resultados de penetração, do ponto de amolecimento e viscosidade Brookfield mostraram uma maior rigidez do ligante, porém, em níveis ainda aceitáveis pela normas brasileiras. Foi observado que, em temperaturas mais elevadas, as propriedades físicas dos ligantes são alteradas de forma pouco considerável pela adição de lignina. A susceptibilidade térmica dos ligantes, para todas as amostras, também foi minimamente alterada e se manteve dentro dos limites estabelecidos pela especificação.

Os ensaios de recuperação elástica evidenciaram um discreto aumento na elasticidade dos ligantes pela adição de lignina. Isso significa uma maior capacidade

do material de retornar ao seu estado original ao ser submetido às cargas constantes do tráfego e, portanto, maior resistência à fadiga.

Em todos os resultados do envelhecimento por RTFOT, notou-se perda de massa das amostras, o que está de acordo com o esperado. Para as amostras preparadas com a solução de acetona, houve uma maior perda para maiores concentrações de lignina no ligante. Tal fato poderia sugerir menor ocorrência do processo de oxidação durante o teste (o que contribuiria para um ganho de massa), o que deve ser corroborado por ensaios mais posteriores mais precisos, como o FTIR, ou que poderia haver traços do solvente orgânico ainda não volatilizados completamente. Ao mesmo tempo, o aumento da viscosidade das amostras produzidas com adição da solução de acetona indica que não houve interferência do solvente nesse sentido. É provável que praticamente toda a acetona tenha sido evaporada durante a preparação e a modificação das amostras, caso contrário, haveria uma redução da viscosidade. Em última análise, o efeito combinado da adição de acetona e lignina obteve benefícios em prol da maior viscosidade.

Pelas análises reológicas, antes do envelhecimento, as amostras modificadas apresentaram maior comportamento elástico pelo parâmetro do ângulo de fase e de $G^*/\sin(\delta)$, ainda que o ligante puro tenha apresentado valores próximos. Após o envelhecimento, pela avaliação do gráfico do módulo complexo, notou-se os ligantes modificados adquiriram um alto nível de rigidez, o que pode significar uma resistência mais elevada que o ligante puro, entretanto, após o envelhecimento oxidativo há maior possibilidade da formação de trincas no pavimento devido à fadiga.

A análise por FTIR sugeriu que a lignina pode conferir propriedades antioxidantes ao ligante, pelos menos valores obtidos para os índices de sulfóxido, principalmente, e de carbonila. Em relação à última, a sensibilidade da análise identifica efeitos background como ruído de fundo próximo aos picos correspondentes, devido à baixa concentração de carbonilas formadas. A concentração de sulfóxidos e carbonilas é muito dependente da composição química do CAP e do teor de enxofre, e nem sempre essa detecção apresentará altos teores. A utilização do FTIR pode ser mais eficiente para uma avaliação do ligante após envelhecimento pela fotodegradação, como foi realizado no trabalho de Batista (2018).

De maneira geral, é possível concluir que os resultados mais promissores para uma possível aplicação futura, estão relacionadas às amostras de concentração mais intermediária, a de 3% e 6%. A amostra de 9% ainda apresentou uma quantidade mais perceptível de lignina suspensa (aspecto mais granuloso) e uma maior consistência (mais viscoso) que os demais. Os índices de envelhecimento também, em especial de sulfóxidos, também apresentaram os melhores valores nas amostras intermediárias. Nos estudos reológicos, a amostra de 3% apresentou maior elasticidade antes do envelhecimento e uma flutuação menor dos parâmetros antes e após o RTFOT.

7. REFERÊNCIAS

Akpolat, M.; Kok, B. V.; Yilmaz, M. Performance and aging characteristics of hot mixture asphalt with crumb rubber and warm mix asphalt additives. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 32, 04020226, 2020.

Al-Hadidy, A. R. I.; Yu-qiu, T. Comparative Performance of the SMAC made with the SBS and ST modified binders. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 22, 2010.

Alataş, T.; Kızılgil, M.E. The effects of using Styrene-Butadiene-Styrene and fly ash together on the resistance to moisture-induced damage, permanent deformation and fatigue of hot mixture asphalt. *KSCE Journal of Civil Engineering*, v. 17, p. 1030 – 1039, 2013.

Aminzadeh, S.; Lauberts, M.; Dobeles, G.; Ponomarenko, J.; Mattson, T.; Lindstrom, M. E.; Sevastyanova, O. Membrane filtration of kraft lignin: Structural characteristics and antioxidant activity of the low-molecular-weight fraction. *Industrial Crops and Production*, v. 112, p. 200 – 209, 2018.

Anuário CNT do Transporte: Estatísticas Consolidadas – Brasília: CNT, 2019.

Araújo, M.F.A.S. Efeito da Radiação Solar no Envelhecimento de Ligantes Asfálticos Modificados. Tese de Doutorado pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

Araújo, M.F.A.S.; Lins, V.F.C.; Pasa, V.M.D; Leite, L.F.M. Weathering aging of modified asphalt binders. *Fuel Processing Technology*, v. 115, p. 19 – 25, 2013.

Azadfar, M.; Gao, A.H.; Chen, S. Structural characterization of lignin - A potential source of antioxidants guaiacol and 4-vinylguaiacol. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 75, p. 58 – 66, 2015.

Bajwa, D. S., Pourhashem, G., Ullah, A. H., Bajwa, S. G. A concise review of current lignin production, applications, products and their environment impact. *Industrial*

Crops and Products, v. 139, p. 115 – 126, 2019

Batista, K. B. Desenvolvimento de ligantes asfálticos modificados com lignina como aditivo antienvhecimento. 2017. 115p. Tese de Doutorado do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

Bell, A. Summary report on the aging of asphalt – aggregate systems. Transportation Research Board, v. 10, p. 1 – 121, 1989.

Bernucci, L.B.; Motta, L.M.G.; Ceratti, J.A.P.; Soares, J.B.; 2008. Pavimentação Asfáltica: Formação Básica para Engenheiros. 3ª Ed. Rio de Janeiro: Petrobrás – ABEDA, 2008.

Christensen, D. W.; Anderson, D. A. Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements (with discussion). Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, v. 61, p. 67 – 116, 1992.

Corbett, L.W.; Petrossi, U. Differences in Distillation and solvent separated Asphalt Residua. Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, v. 17, p. 342 – 346, 1978.

Cravo, M. C. C. Efeitos do Envelhecimento Térmico e Fotoquímico em Ligantes Asfálticos, Mástique e Matriz de Agregados Finos. 2016. 280p. Tese de Doutorado do Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

De Wild, P. J., Huijgen, W. J. J., & Heeres, H. J. Pyrolysis of wheat straw-derived organosolv lignin. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 93, p. 95–103, 2012.

Domínguez-Robles, J., Tamminen, T., Liitiä, T., Peresin, M. S., Rodríguez, A., & Jääskeläinen, A. S. Aqueous acetone fractionation of kraft, organosolv and soda lignins. International Journal of Biological Macromolecules, v. 106, p. 979–987, 2018.

Duval, A., & Lawoko, M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. *Reactive and Functional Polymers*, v. 85, p. 78–96, 2014.

Duval, A., Vilaplana, F., Crestini, C., & Lawoko, M. Solvent screening for the fractionation of industrial kraft lignin. *Holzforschung*, v. 70, p. 11–20, 2016.

Farah, M. A.; Lage, D. F. S. *Cálculos Fundamentais em Engenharia de Processamento*. Universidade Petrobras, Salvador, 2012.

Favaro, J. S. C. Estudos da polpação kraft, branqueamento e refino de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. 2015. 180p. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

Felipe, S., Veronica, C., & Nei, P. J. Fibras de carbono a partir de lignina: Uma revisão da literatura. *Revista Materia*, v. 20, p. 100–114, 2015.

Fernandes, D. M. Estudo da estabilidade Térmica de Blendas de Poli (álcool vinílico)/lignina modificada. 2005. Tese de Doutorado, Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

Fernández-Gómez, W.D.; Quintana, H.R.; Lizcano, F.R. A review of asphalt and asphalt mixture aging. *Ingeniería e Investigación*, v. 33, p. 5 – 12, 2013.

Fu, X., He, M., & Liu, Y. Research on short-term aging of lignin modified asphalt. *E3S Web of Conferences*, v. 233, p. 8–11, 2021.

Gao, J.; Wang, H.; Liu, C.; Ge, D.; You, Z.; Yu, M. High-temperature rheological behavior and fatigue performance of lignin modified asphalt binder. *Construction and Building Materials*, v; 230, p. 117063, 2020.

Gosselink, R.J.A. Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry. 2011. 195p. Tese de Doutorado, Wageningen University, Wageningen, 2011.

Hunter, R.N.; Self, A.; Read, J., D. 2015. The Shell Bitumen Handbook. Sixth Edition. London: ICE Publishing, 2015.

Jääskeläinen, A. S., Liitiä, T., Mikkelsen, A., & Tamminen. Aqueous organic solvent fractionation as means to improve lignin homogeneity and purity. *Industrial Crops and Products*, 103, 51–58, 2017.

Kassem, E.; Khan, M.S.; Katukuri, S.; Sirin, O.; Muftah, A.; Bayomy, F. Retarding aging of asphalt binders using antioxidant additives and copolymers. *International Journal of Pavement Engineering*, v. 20, p. 1154 – 1169, 2017.

Klock, U., Andrade, A. S. De, & Hernandez, J. A. Polpa e Papel. 2013. 118p. Manual didático Polpa e Papel, 3ª edição. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

Laurichesse, S.; Avérous, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 39, p. 1266 – 1290, 2014.

Leite, L. F. M. Estudo de Preparo e Caracterização de Asfaltos Modificados com Polímeros. 1999. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

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, p. 42 – 82, 2009.

Little, D. N.; Epps, J. A. The Benefits of Hydrated Lime in Hot Mix Asphalt. National Lime Association, 2006.

Lovell, E. L.; Hibbert, H. Studies on lignin and related compounds. LII. New Method for the fractionation of lignin and other polymers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 63, p. 2070 – 2073, 1941.

Machado, R. Z. Asfalto modificado com polímero SBS para pavimentos drenantes. 2007. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de

Campinas, Campinas, 2007.

Manoel, G. F. Caracterização Físico-Química e Estudo Reológico de Asfaltos Modificados pelos Polímeros PEAD, PEBD, e PELBD e Contribuição ao Estudo do Envelhecimento do Cimento Asfáltico de Petróleo. 2015. Tese de Doutorado pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

Martinez, G.; Caicedo, B. Efecto de la radiación ultravioleta en el envejecimiento de ligantes y mezclas asfálticas. 2008. Dissertação de Mestrado, Universidad de Los Andes, Bogotá, 2007.

McCready, N. S., & Williams, R. C. 2008. The Utilization of Agriculturally Derived Lignin as an Antioxidant in Asphalt Binder. Final Report. Center for Transportation Research and Education of Iowa State University, Ames, 2008.

Melro, E., Alves, L., Antunes, F. E., Medronho, B. A brief overview on lignin dissolution. *Journal of Molecular Liquids*, v. 265, p. 578–584, 2018.

Morck, R.; Yoshida, H.; Kringstad, K. P. Fractionation of kraft lignin by successive extraction with organic solvents. I. Functional groups (¹³C)-NMR-spectra and molecular weight distributions. *Holzforschung*, v. 40, p. 51 – 60, 1986.

Oliveira, F. P. Enriquecimento de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas em frações da lignin kraft alcalina obtidas por fracionamento por solventes. 2020. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2020.

Pan, P.; Wu, S.; Xiao, Y.; Wang, P.; Liu, X. Influence of graphite on the thermal characteristics and anti-ageing properties of asphalt binder. *Construction and Building Materials*, v. 68, p. 220 – 226, 2014

Pan. A first-principles based chemophysical environment for studying lignins as an asphalt antioxidant. *Construction and Building Materials*, v. 36, p. 654–664, 2012.

Pavaneli, G. Produção e caracterização de nanopartículas de lignina extraída de eucalipto pelo processo LignoBoost. 2020. 97p. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

Pereira, A. P. Influência da adição de lignina no envelhecimento de tinta de demarcação horizontal viária. 2018. 87p. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

Pérez, I. P.; Pasandín, A. M. R.; Pais, J. C.; Pereira, P. A. A. Use of lignin biopolymer from industrial waste as bitumen extender for asphalt mixtures. *Journal of Cleaner Production*, v. 220, p. 87 – 98, 2019.

Rasouli, A.; Kavussi, A.; Qazizadeh, M. J.; Taghikhani, A. H. Evaluating the effect of laboratory aging on fatigue behavior of asphalt mixtures containing hydrated lime. *Construction and Building Materials*, v. 164, p. 655 – 662, 2018.

Ren, S.; Liu, X.; Wang, H.; Fan, W.; Erkens, S. Evaluation of rheological behaviors and anti-aging properties of recycled asphalts using low-viscosity asphalt and polymers. *Journal of Cleaner Production*, v. 253, 120048, 2020.

Robertson, R. E.; Bishara, S. W.; Mahoney, D. Lignin as Antioxidant: limited study on asphalts frequently used on Kansas roads. *Proceeding of the 85th TRB Annual Meeting*, paper no. 06-0254, 2006.

Roopan, S. M. An overview of natural renewable bio-polymer lignin towards nano and biotechnological applications. *International journal of biological macromolecules*, v. 103, p. 508 – 514, 2017.

Santos, N. S. Propriedades reológicas do ligante asfáltico (CAP 50/70) modificado por adição da lignina. 2017. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, maio de 2017.

Santos, M. F. Elaboração do Technology Roadmap para Biorrefinaria de Produtos da

Lignina no Brasil. 2011. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

Silva, S. L. Contribuição ao Estudo do Envelhecimento de Ligantes Asfálticos – Influência da Adição de Polímeros e Comportamento Frente à Radiação UV. 2005. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

Souto, F.; Calado, V.; Pereira JR, N. Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura. Revista Matéria, v. 20, p. 100 – 114, 2015.

Tarefeder, R. A.; Arisa, I. Molecular Dynamic Simulations or Determining Change in Thermodynamic Properties of Asphaltene and Resin Because of Aging. Energy and Fuels, v. 25, p. 2211 – 2222, 2011.

The Bitumen Industry – A Global Perspective. USA: Asphalt Institute Inc. and European Bitumen Association – Eurobitume, 2015.

Transporte rodoviário: por que os pavimentos das rodovias do Brasil não duram? – Brasília: CNT, 2017.

Upton, B. M.; Kasko, A. M. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials - review and perspective. Chemical Reviews, v. 116, p. 2275 – 2306, 2015.

Weng, J.; Mo, H.; Chapple, C. Over-expression of F5H in COMT-deficient Arabidopsis leads to enrichment of an unusual lignin and disruption of pollen wall formation. The Plant Journal, v. 64, p. 898 – 911, 2010.

Whiteoak, D.; Readj, J. 2003. The Shell Bitumen Handbook. Fifth Edition. London: Thomas Telford Publishing Ltd, 2003.

Wilda, P.J.; Huijgena, W.J.J.; Heeresb, H.J. Pyrolysis of wheat straw-derived organosolv lignin. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 93, p. 95 – 103, 2012.

Wu, J.; Liu, Q.; Wang, C.; Wu, W.; Han, W. Investigation of lignin as an alternative extender of bitumen for asphalt pavements. *Journal Of Cleaner Production*, v. 293, 12463, 2020.

Xu, G.; Wang, W.; Zhu, H. Rheological properties and anti-aging performance of asphalt binder modified with wood lignin. *Construction and Building Materials*, v. 151, p. 801 – 808, 2017.

Yen, T.F.; Ederman, J.G.; Pollack, S.S. Investigation of the structure of petroleum asphaltene by X-ray diffraction. *Analytical Chemistry*, v.33, p.1587-1594. 1991.

Yu, H.; Bai, X.; Qian, G.; Wei, H.; Gong, X.; Jin, J.; Li, Z. Impact of Ultraviolet Radiation on the Aging Properties of SBS-Modified Asphalt Binders. *Polymers*, v. 11, p 1111 – 1124, 2019.